



**Université Saad Dahleb – Blida**



Faculté Des Sciences De L'ingénieur

Département Des Sciences De L'eau Et De L'environnement

## **MEMOIRE DE MASTER**

**Filière** : hydraulique

**Spécialité** : sciences de l'eau

**Thème** :

**Les processus de l'évaluation du temps de résidence des nitrates dans les aquifères**

**Présente par :**

**M<sup>ELLE</sup> BENHALFA FOUZIA**

**DEVANT LE JURY :**

<b>Président :</b>	<b>Mr.BESSNESSE</b>	<b>Maitre de conférences, U. De Blida</b>
<b>Promoteur :</b>	<b>Dr.R. KHOULI</b>	<b>Maitre de conférences,U. De Blida</b>
<b>Examineur :</b>	<b>Mr. BOUDJADJA</b>	<b>Maitre de conférences,U. De Blida</b>
<b>Examineur</b>	<b>Mr. FILALI</b>	<b>Maitre de conférences, U. De Blida</b>

**Promotion 2014/2015**

# Remerciements

En premier lieu, je remercie dieu qui ma donne la sante et le courage  
D'achever cette thèse, et tous ceux qui ont contribue de prés ou de loiu pour  
la finaliser

Cette thèse n'aurait un jour sans l'accueil, la disponibilité et rigueur de mon  
promoteur D.R.KHOULI docteur à l'université de Blida

Je remercie également le président et tous les membres du jury pour m'avoir  
fait l'honneur d'examiner ce mémoire qu'ils trouvent ici l'expression de mon  
profond respect.

A tous les enseignements de SEE de l'université de Saad Dahleb de Blida  
ainsi que tous les techniciens et travailleurs de ce département

A tous mes amis de l'SEE.

*Je ne peux oublier toutes les personnes avec qui j'ai partagé de merveilleux  
moments en dehors de ce mémoire et avec lesquelles j'ai noué une forte amitié. Il  
m'est impossible de les nommer tous, mais ils se reconnaîtront bien là. Je leur  
dis un grand merci pour les moments passés ensemble, ainsi que pour leur  
soutien durant les moments difficiles.*

# **DEDICACES**

*A mes parents*

*A tous les membres de ma famille, à*

*mes frères*

*A tous mes professeurs*

*A tous mes collègues*

*Et amis*

*A ceux qui me sont chers*

*Avec tout mon amour je leur dédie*

*ce modeste travail*

## المخلص

يهدف هذا العمل المتواضع لمعرفة وقت إقامة النترات في المياه الجوفية و تحديد المصادر المحتملة لهذا التلوث .

و يتمحور على النحو التالي :

\* موجز مكتبي حول معرفة التلوث بالنترات

\* عرض آلية تحول النترات

\* طرق تقييم وقت الإقامة ب:

- كربون -14

- ترسيوم /هليوم

- كلوروفلوروكربون

- اكسفورو الكبريت

## Résumé

Ce modeste travail pour l'objectif de la connaissance de l'évaluation le temps de résidence de nitrates dans les souterrains et l'indentification des déférentes sources possibles de cette pollution

Il structure comme suit :

- Une synthèse bibliographie sur l'état de la connaissance de la pollution par les nitrates
- Une présentation le mécanisme de transfert des nitrates
- Les méthodes des évaluations le temps de résidence par :
  - Carbone -14
  - Modélisation numérique
  - *Tritium/hélium*
  - CFC, SF<sub>6</sub>

# Introduction général :

---

Aujourd'hui plus que jamais, la protection de la santé des populations et le respect de l'environnement font parti des préoccupations de l'homme qui est confronté chaque jour à de nouveaux dangers

L'une de ses inquiétudes vient des nitrates, il ne s'agit pas d'un produit nouveau mais depuis les années quarante on insiste sur ses dangers supposés et sa présence dans l'environnement ne cesse de croître.

Les nitrates sont souvent associés à l'eau qui pourtant n'en contient que très peu comparée aux végétaux. Ainsi le problème des nitrates rentre dans le cadre de l'optique du « traitement des eaux ».

Les sources de nitrates dans les eaux souterraines comprennent les matières animales et végétales en décomposition, les engrais agricoles, les fumiers, les eaux usées domestiques (Jordan T.E et *al*, 1996). Les nitrates étant très solubles dans l'eau, l'excès non absorbé par les plantes rejoint la nappe phréatique.

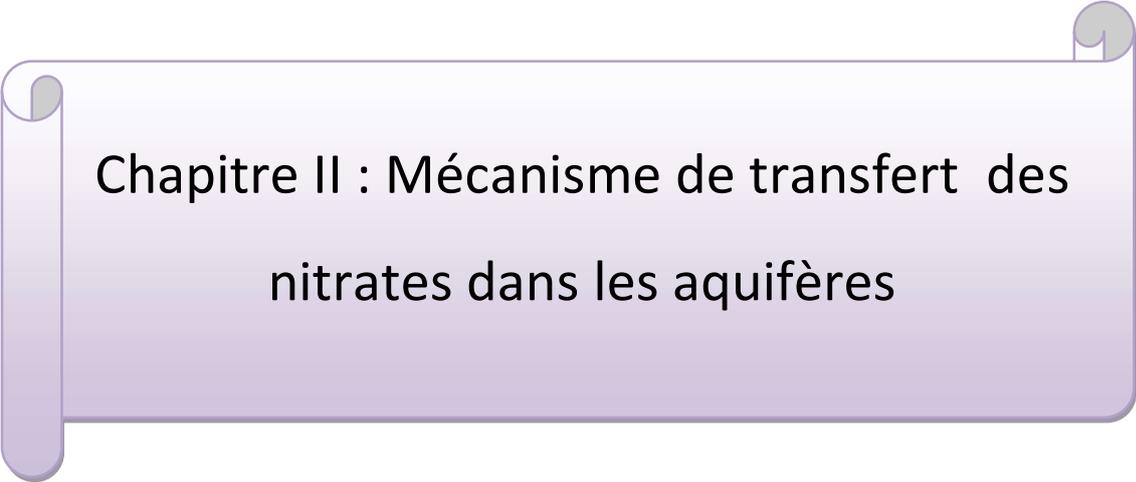
Ce mémoire s'articule autour de trois chapitres.

Le premier chapitre, des généralités sur les nitrates, Le cycle de l'azote est caractérisé par trois réservoirs : azote organique (acides aminés, protéines...), azote minéral ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$ ...) et composés gazeux ( $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ...) et l'origine des Les nitrates proviennent essentiellement de deux sources distinctes : essentiellement de l'agriculteur, aussi les rejets domestique et industrielle

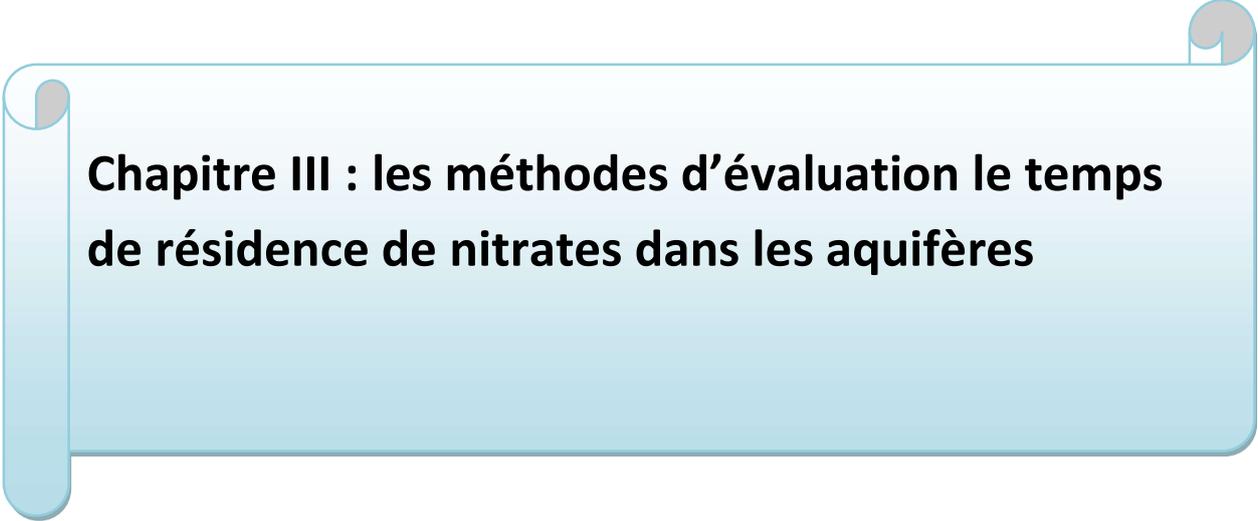
Le second chapitre : L'évolution de la contamination par les nitrates de l'ensemble des aquifères. Il faut connaître les mécanismes de transfert des nitrates vers les aquifères. Ils sont basés sur la dynamique de l'azote dans le système sol-plante-atmosphère. Il s'agissait, à travers une meilleure compréhension du cycle de l'azote dans le sol, de mieux évaluer et gérer les besoins en azote des cultures pour obtenir les meilleurs rendements.

Le troisième chapitre : Aborde le temps de transfert du nitrate dans les aquifères, à par des méthodes hydrochimique, pour faire une relation entre l'origine de nitrate dans les aquifères et son temps de résidence. A travers de ce mémoire ana présenter quelques méthodes pour évalué.

# Chapitre I : généralités sur les nitrates



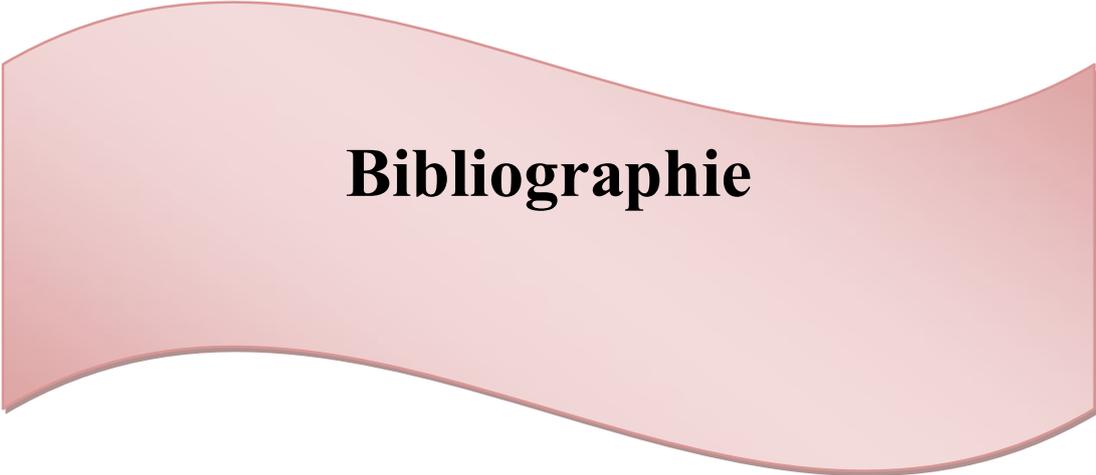
Chapitre II : Mécanisme de transfert des  
nitrates dans les aquifères



**Chapitre III : les méthodes d'évaluation le temps de résidence de nitrates dans les aquifères**

# Conclusion générale

# Introduction générale



# **Bibliographie**



**Annexe**

## **I.INTRODUCTION**

L'azote est un constituant essentiel pour toutes les formes de vie, aussi bien dans les écosystèmes aquatiques que terrestres (l'homme prenant part à ces processus). De façon générale, l'azote est un facteur limitant de la croissance pour les règnes animal et végétal dans les écosystèmes naturels . L'azote représente 78% de l'atmosphère et 4 à 6% du poids sec d'un animal. Il constitue entre 16 et 23% des protéines cellulaires et environ 12% des acides nucléiques [10]

Le cycle de l'azote est caractérisé par trois réservoirs : azote organique (acides aminés, protéines...), azote minéral ( $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ...) et composés gazeux ( $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ...) et est régie par des processus chimiques et biologiques permettant le passage d'une forme (portejoie.s.al 2002) .[10] azotée à l'autre .

La pollution nitrique diffuse est un processus dynamique imbriquant plusieurs systèmes. Ces systèmes sont le siège de tout ou partie de nombreux cycles bio-géochimiques, dont celui de l'azote.

### **I.1.Les cycles concernés :**

La problématique de la pollution azotée doit prendre en compte non seulement le cycle de l'azote mais également les cycles avec lesquels cet élément interagit, à savoir le cycle de l'eau, et le cycle du carbone. et les cycles biologiques .

#### **I.1.1.Le cycle de l'eau :**

Les eaux de surface représentent la majeure partie des eaux utilisées à l'échelle mondiale alors que les eaux souterraines sont la ressource dominante (Roux.1995). Le cycle de l'eau dépend du bilan radiatif des océans qui est rythmé par le cycle des saisons. Les cycles des végétaux participent au cycle de l'eau par la transpiration. Les sols, en tant que matrice poreuse, jouent un rôle de stockage d'eau. Ils orientent les transferts d'eau en fonction de leur perméabilité. L'eau drainé constitue le vecteur de la pollution nitrique [14]

#### **I.1.2.Les cycles biologiques :**

Les organismes vivants, animaux ou végétaux, sont principalement composés d'eau, de carbone, d'oxygène, d'hydrogène et d'azote. Leurs cycles de développement végétatif et de reproduction sont fortement dépendants des cycles physiques (radiatif, thermique et hydrique) et des conditions édaphiques ou écologiques. Leur croissance est déterminée par l'accès à

## Chapitre I : généralités sur les nitrates

---

l'énergie, l'accès aux nutriments, la disponibilité en eau et la température. Leur accès à l'énergie se fait au sein des chaînes alimentaires qui font passer des masses de carbone et d'azote, du règne végétal vers le règne animal. Les processus de mortalité et de déjection viennent enrichir les sols, dont les éléments viennent en retour nourrir les végétaux. [14]

### I.1.3. Le cycle du carbone

Le cycle du carbone est un cycle biogéochimique qui correspond à l'ensemble des échanges d'éléments carbone sur la planète. Celui de la terre est particulièrement complexe du fait des divers échanges entre les océans, les roches, la matière vivante et l'atmosphère. Il existe quatre réservoirs de carbone : l'hydrosphère, la lithosphère, la biosphère et l'atmosphère (figure1) . Le processus de photosynthèse effectuée par les végétaux constitue le seul point d'entrée du carbone dans les écosystèmes. L'intensité de la photosynthèse va dépendre du rayonnement solaire incident et également des capacités d'absorption en eau de la plante. Ce carbone sera ensuite réémis dans l'atmosphère suite aux processus de combustion, de fermentation ou de respiration (minéralisation de la matière organique du sol).

# Chapitre I : généralités sur les nitrates

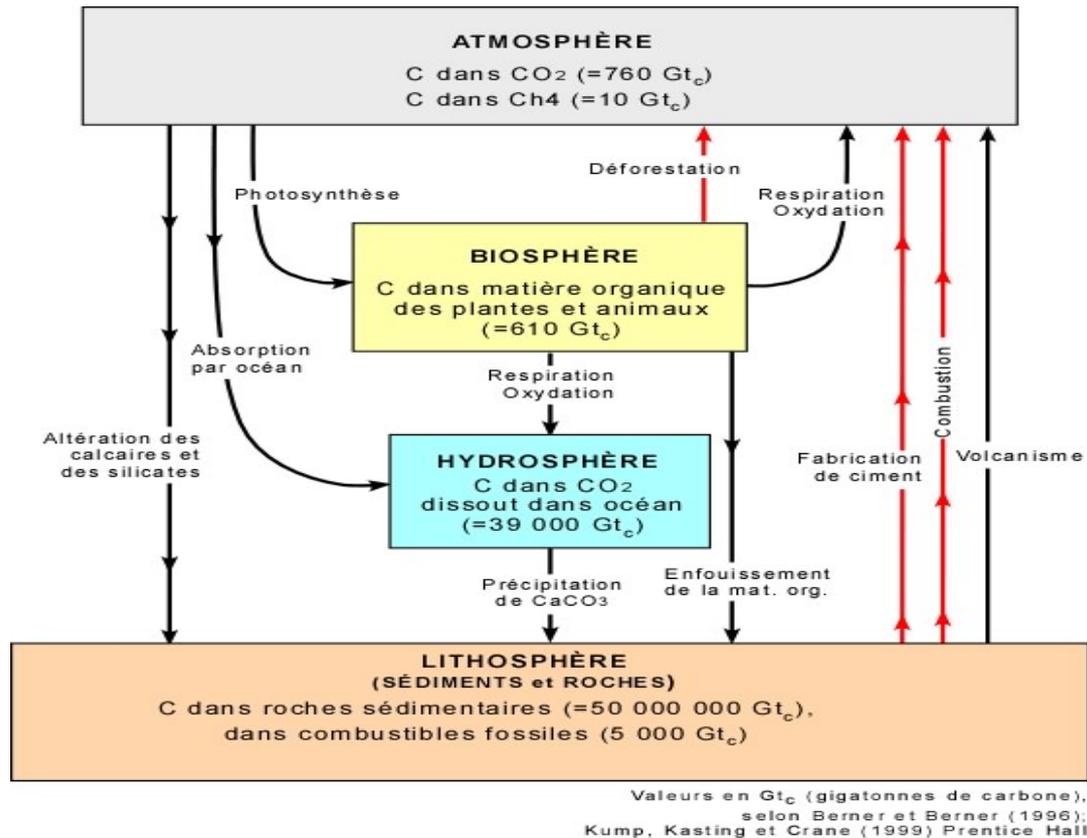


Figure 01. Cycle du carbone. (selon Berner et Berner (1996) .Kump .Kasting et Crane (1999) Prentice Hall)

## II.les formes et les cycle de l'azote

L'azote a été isolé par Rutherford, Lavoisier a choisi le nom azote, signifiant en grec « privé de vie » du fait que contrairement à l'oxygène. L'azote n'entretient pas la vie. Le terme anglais pour désigner l'azote est nitrogène. Il existe aussi le nom nitrogène en français, mais l'appellation azote est la plus fréquente, le symbole chimique N provient du non latin Nitrogenium.[16].

L'azote constituant majoritaire ou retrouve dans l'atmosphère sous forme plus ou moins inerte. est l'élément le plus abondant sur terre. Il représente 80 % de l'atmosphère. mais de toute cette quantité de l'azote, seule une très petite partie se retrouve dans le sol (0,02 %). Le reste est moins inerte [07]

Dans le sol, l'azote se retrouve sous deux principales formes : l'azote organique et l'azote inorganique. La fraction organique représente la majeure partie, soit 95%. L'azote inorganique est composé de l'azote ammoniacal (l'azote nitreux (NO<sub>2</sub>) et l'azote nitrique (NO<sub>3</sub>). L'azote organique est composé d'une partie facilement décomposable, la biomasse vivante, et d'une partie difficilement décomposable, essentiellement l'humus.

Dans les milieux naturels, on n'observe pas l'accumulation d'azote dans l'un ou l'autre compartiment, car un équilibre s'instaure entre ces réservoirs. (Figure 02).

# Chapitre I : généralités sur les nitrates

## I.2.Cycle de l'azote

Le cycle de l'azote est le résultat du métabolisme microbien sur les composés azotés. Les transformations mises en jeu sont des réactions d'oxydoréduction modifiant le niveau de valence de l'atome azote. Les principales étapes du cycle de l'azote sont la fixation, l'assimilation, l'ammonification, la nitrification et la dénitrification. Ces étapes sont présentées sur la figure 03.

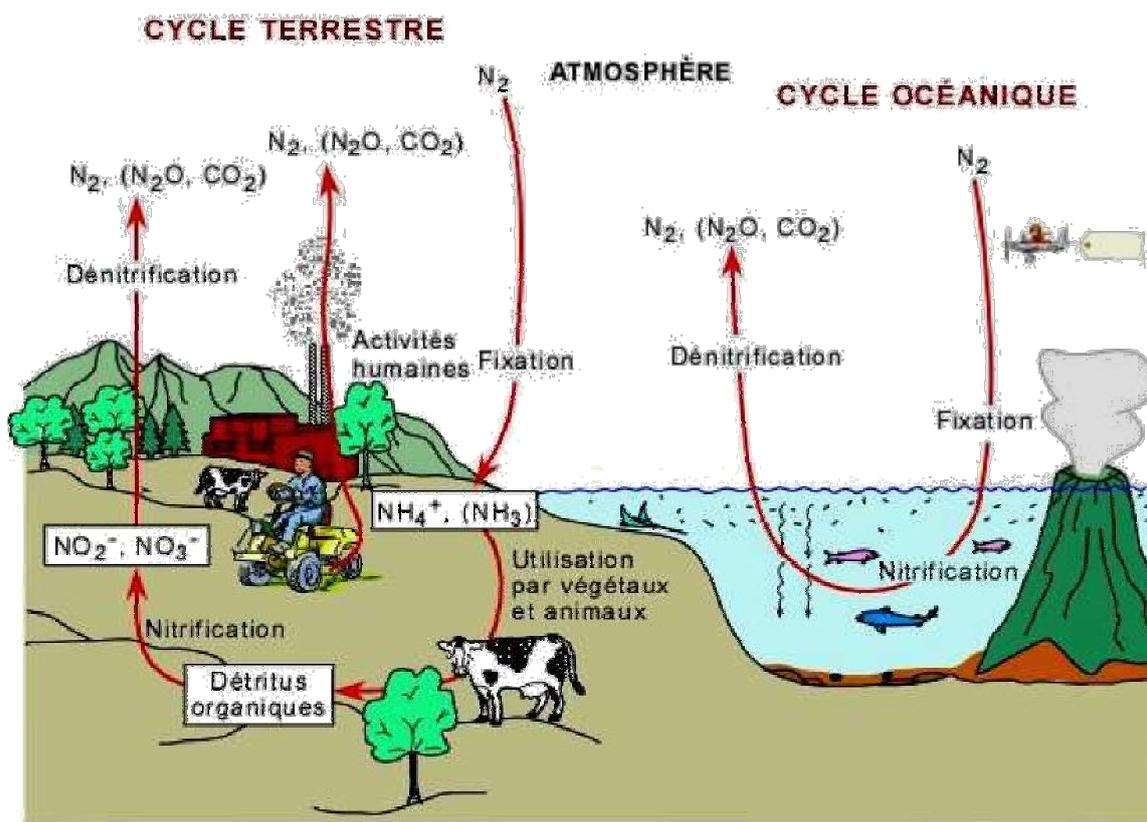


Figure02: Le cycle de l'azote (Hauck, 1981)[05]

D'après Van der Hoek, les entrées et sorties d'azote dans le système Sol - Plante - Animal, l'efficacité d'utilisation de l'azote est de 60% pour la production végétale mondiale et de 10,5% pour la production animale mondiale. Si l'on restreint ces données au secteur agricole mondial, l'efficacité d'utilisation de l'azote est de 37%. (Tableau 1).

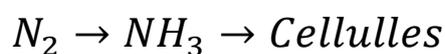
# Chapitre I : généralités sur les nitrates

**Tableau 01** : Bilan azoté mondial (millions de tonnes) pour la production végétale et la production animale (Van der Hoek, 1998)[10]

	Production végétale		Production animale	
	Entrées	Engrais	73.6	Aliments pour animaux
Fixation biologique		Pâturages		
Système sol- plante-animal				
Sorties	Culture (alimentation-industrie)	49.1	Production animale	
	Pâturages	83.1	(viande, lait, œufs, laine)	
	Surplus (sols, air, eau)	88.8	Déjections 102.4	
	Total	221.0	Total 114.4	

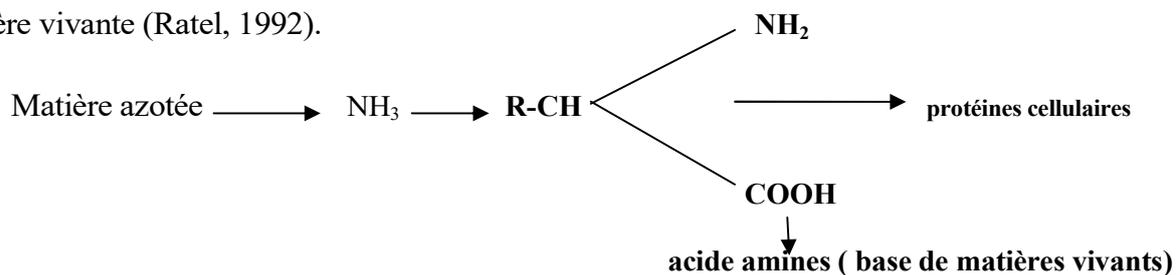
## 1) La fixation :

Elle Correspond au passage de l'azote atmosphérique (N<sub>2</sub>) en azote combiné sous l'action de certains organismes (Ratel, 1992).



## 2) L'assimilation

L'assimilation est la transformation de la matière azotée minérale ou organique inerte en matière vivante (Ratel, 1992).



# Chapitre I : généralités sur les nitrates

---

La forme assimilable de l'azote et l'azote ammoniacal qui est transformé en acides amines (molécules de base de base de la matière vivante).

### 3) L'ammonification

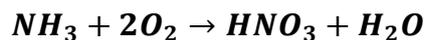
Cette étape conduit à partir de matières organique azotées à la libération d'ammoniac. Elle peut être également appelée « minéralisation » dans la mesure où l'azote impliqué dans des molécules organique est transformé en azote minéral



Ces réactions sont différentes de celles de l'assimilation

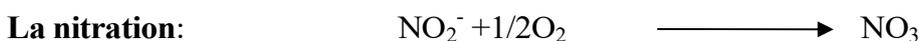
### 4) La nitrification :

Elle est relative à l'oxydation de l'ammoniac en nitrates par l'intermédiaire de bactéries nitrifiantes autotrophes (nitrobacter, nitrocystis, bactoderma...). Tous ces bactéries sont aérobies strictes



La nitrification tend à appauvrir les cours d'eau en oxygène, tout comme l'assimilation de la pollution organique [09]

La nitrification se produit en deux étapes essentielles :



### 4) La dénitrification :

La dénitrification est la réduction des nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) en azote gazeux ( $\text{N}_2$ ) par l'intermédiaire des bactéries dénitrifiantes, la plupart hétérophes. Elle se produit également en deux grandes étapes. En revanche les nitrates constituent une réserve d'oxygène qu'ils peuvent recéder par dénitrification lorsque les conditions redeviennent réductrices (anoxiques)

Le composé intermédiaire étant également l'azote nitreux : [09]



### **III. Les caractéristiques physico-chimiques des nitrates :**

Les nitrates représentent la forme azotée souvent la plus présente dans les eaux naturelles, et constituent la composante principale de l'azote inorganique (Ninorganique) ou minéral (N-Minéral), lui-même inclus majoritairement dans l'azote global (NGL) ou azote total (NT) avec une autre composante, l'azote organique (N-Organique) (Rodier, 1984). Néfastes pour les plantes et les animaux s'ils sont trop abondants. Ils entrent dans la composition des engrais chimiques et naturels (fumiers). Ce sont des composés facilement mobilisables par les eaux de pluie, de drainage, de ruissellement ou d'infiltration.[05]

Le nitrate est un composé inorganique constitué d'un atome d'azote (N) et de trois atomes d'oxygène (O). Sa formule chimique est  $\text{NO}_3^-$ . Sa masse moléculaire est de 62 g/mol. L'azote constituant la molécule de nitrate est dénommé azote nitrique et est généralement noté N- $\text{NO}_3$ . Ainsi un gramme d'ion  $\text{NO}_3^-$  correspond à 0,22 gramme d'azote nitrique.

Les nitrates présentent certaines caractéristiques qui permettent de mieux comprendre leur teneur importante dans les eaux souterraines (Boualla et Benaouda, 2011) :

- Sa solubilité dans l'eau égale à  $22.0 \cdot 10^{-6}$  mol/l à 15°C et sous pression atmosphérique représente la moitié de celle de l'oxygène. Il suffit qu'ils soient en excédent par rapport aux besoins des plantes pour qu'ils soient lessivés vers les nappes souterraines ou qu'ils ruissellent vers les cours d'eau
- La pénétration dans les sols est lente,
- La vitesse de migration est environ 1 m par an,
- Faible rétention par les particules du sol,
- Déplacement avec le flux d'eau,
- La teneur en nitrates dans les aquifères est influencée par les variations des apports, avec un retard correspondant au temps de transfert,
- L'entraînement des nitrates se fait par les pluies drainant c'est-à-dire celles qui tombent après que le déficit hydrique du sol, a été comblé.[05]
-

## Chapitre I : généralités sur les nitrates

---

**Tableau 02 : Caractéristiques de l'atome d'azote :[16]**

Numéro atomique	7
Masse atomique	14,0067
Electronégativité de	3,04
Affinité électronique ( KJ.mol <sup>-1</sup> )	7
énergie de liaison (KJ.mol <sup>-1</sup> )	943(N≡N)
Température de fusions(°C )	-210
Température d'ébullition(°C)	-195,7
Rayon atomique (A°)	0,65
Masse volumique( g/cm <sup>3</sup> )	1,2506
Energie d'ionisation(KJ.mol <sup>-1</sup> )	1402,3

### ❖ Applications :

Les composés de l' azote ont de multiples applications :

- ❖ N<sub>2</sub> est utilisé dans les musées pour la conservation des objets antiques sensibles à certains insectes parasites , dans le gonflage de pneumatique pour maintenir une pression constante même en cas d'échauffement intense du pneumatique ; dans les installations d'extinction , parfois en association avec de l'argon ou du dioxyde de carbone.
- ❖ L'ammoniac NH<sub>3</sub>est utilisé dans la synthèse des polymères, d'explosifs, d'engrais, ou comme fluide réfrigérant dans certains installations industrielles ,
- ❖ Le nitrate d'ammonium , NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, sulfate d'ammonium,(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, mono phosphate d'ammonium , NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> entrent dans la composition des engrais chimique.[16]

### III. Origine des nitrates dans les nappes aquifères :

Toutes les formes d'azotes prouvent fournir des nitrates, par l'oxydation microbiologique ou chimique

La présence d'un excès de nitrates dans l'eau est un indice, de pollution d'origine agricole (engrais), urbaine (des fonctionnement des réseaux d'assainissement)

# Chapitre I : généralités sur les nitrates

---

ou industrielle.

On note trois origines d'inégale importance :

## **III.1.Origine agricole :**

Dans le contexte d'une agriculture performante et intensive , l'agriculture conduit à utiliser divers produits d'origine industrielle ou agricole dont certains présentent des risques pour l'environnement et plus particulièrement pour la qualité des eaux [18]. Il s'agit principalement des fertilisants ou engrais minéraux de commerce ou de déjections animales (élevages intensifs)

### **III.1.1.Les engrais agricoles :**

C'est tout produit naturel ou manufacturé utilisé par l'agriculteur afin d'entretenir ou d'améliorer la fertilité du sol (vilgines,2003 ).Les engrais « NPK » sont composés de trois éléments principaux :

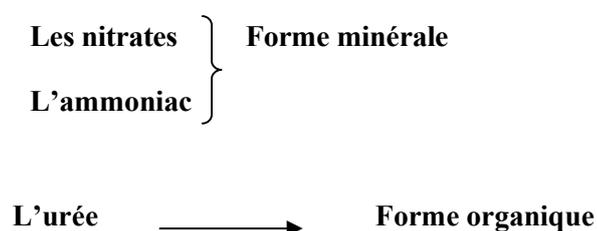
- Azote : N
- Acide phosphorique :P
- Potassium :K

Il convient d'y ajouter des oligo-éléments contenus en quantité bien plus faibles mais qui jouent néanmoins un rôle essentiel .C'est la proportion de chacun de ces éléments dans un engrais qui déterminera ses propriétés et son adéquation plus ou moins bonne avec les besoins de la plante à laquelle il est destiné .

### **III.1.2.Les engrais azotés de synthèse :**

L'insuffisance des fournitures de sol en azote nitrique, et leur mauvaise répartition dans le temps, sont les deux raisons qui , sur le plan organique rendent nécessaire des apports complémentaires d'azote « à la bonne dose et au bon moment »[02]

Les engrais azotés de synthèse contiennent de l'azote sous trois formes :



### **III.1.3.Les engrais azotes minéraux**

En raison de leur assimilation plus rapide par les plantes , les engrais azotés de synthèse permettraient dans une certaine mesure de mieux doser les besoins en azote des cultures que les engrais organiques ; mais appliqués en excès et pas exactement au bon moment , Ils peuvent être lessivés bien plus rapidement .

# Chapitre I : généralités sur les nitrates

---

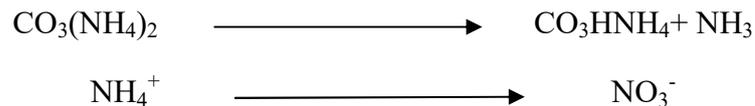
## a) Engrais organiques de synthèse :

Ils sont représentés par l'urée de formule générale  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ .

Très soluble dans l'eau, l'urée s'hydrolysera dans le sol sous l'action d'uréases produites par différents organismes.



Le carbone d'ammonium ainsi formé perd peu à peu son ammoniac :



L'urée non hydrolysée descend dans le sol sous l'action des pluies tandis que l'urée hydrolysée reste fixée sous forme ammoniacale par le complexe adsorbant que forme le sol.

L'azote peut donc être apporté sous diverses formes : Nitrique ( $\text{NO}_3^-$ ), ammoniac ( $\text{NH}_4^+$ )

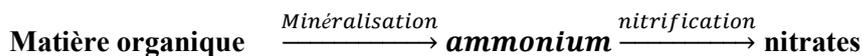
et uréique  $\text{CO}_2(\text{NH}_4)_2$  [05]

Quelle que soit sa forme d'origine, l'azote se trouve plus ou moins rapidement sous forme nitrique

## b).Engrais organiques animaux :

Ils contiennent généralement une certaine quantité d'azote inorganique sous forme d'ammoniac mais souvent peu de nitrates. Lors de leurs épandages sous forme de fumier et de lisier, les nitrates se forment progressivement après incorporation au sol (oxydation ou nitrification).

La minéralisation de l'azote organique du sol est suivie du phénomène de nitrification.



On peut considérer ainsi que les nitrates issus de l'agriculture ont deux origines distinctes :

### 1) Origine externe :

Elle se résume aux :

- Apports massifs de déchets organiques riches en azote (boues, fumier, eaux résiduaires de culture).
- Apports massifs de fertilisants chimiques azotés sous toutes formes minérales (ammoniac, nitrate) ou organique (urée polymérisée).

# Chapitre I : généralités sur les nitrates

---

## 2) Origine interne :

Elle résulte des :

- Destruction brutale des matières organiques contenues dans le sol ( retournement de prairie , déforestation ....).
- Destruction brutale de résidus de culture ( enfouissement précoce de paille , brulage de chaumes ....)
- Labours profonds liés à la mécanisation et conduisant à l'oxydation au stade de nitrates de l'azote organique de sol.

### III.2. Origine urbaine

Les effluents urbains comprennent :

- Les eaux résiduaires ou eaux usées.
- Les eaux pluviales ou plus exactement les « eaux excédentaires de temps de pluie » ou de ruissellement urbain.

L'origine des eaux résiduaires (URU) est principalement domestique ( eaux « vannes » eaux « grises ») Ces effluents sont un mélange d'eaux contenant des déjections humaines : urines , eaux vannes , eaux de toilette et nettoyage des sols et des aliments ( eaux ménagères) [05]

#### **III.2.1. Notion de l'équivalent –habitant :**

La directive européenne du 21 mai 1991 « eaux résiduaires urbaines » définit la notion d'Equivalent-abitant comme étant la **la charge organique biodégradable ayant une demande biochimique en oxygène en cinq jours (DBO<sub>5</sub>) de 60 grammes par jour** »

A titre de repère , un être humain rejette environ 15 g d'azote total par jour soit 5.475kg d'azote / an soit 24.250kg de nitrates /an .

#### **III.2.2. Les polluants minéraux**

Dans les eaux usées domestiques , l'azote est sous forme organique et ammoniacale , il est dosé par la mesure de l'Azote total kjeldahl qui est :

$$\text{Azote kjeldahl} = \text{azote organique} + \text{azote ammoniacal}$$

Ces formes réduites d'azote tendent à s'oxyder plus ou moins lentement dans le temps pour se transformer en forme nitrique (nitrates).

La principale source d'azote dans une eau résiduaire domestique est l'urine dont les principaux constituants azotés sont :

# Chapitre I : généralités sur les nitrates

---

- Urée : 25g/l
- Créatinine :1.5g/l
- Acide urique :0.6g/l
- Azote ammoniacal :0.6g/l
- Azote indéterminée : 0.6g/l
- Sucre azoté : traces

## **III.3.Origine industrielle**

Les quantités de produits azotés rejetés par les eaux résiduaires industrielles (E.R.I) varient énormément d'une industrie à l'autre . L'azote rejeté se trouve en général sous forme d'azote organique et ammoniacal , sauf exception ( industries chimiques)

Les rejets les plus importants concernent les secteurs industriels suivants : Bois ; papier, engrais , produits chimiques , fer et acier , cokeries, cuir, textile et fabrication agro-alimentaire

### **III.3.1.Les industries polluantes**

- **Papeteries :**

Ce sont les usines de pâte à papier et les papeteries qui apportent les plus grosses quantités d'azote essentiellement Sous forme organique , leur important relative varie énorme »ment d'un pays à l'autre :

les usines de pate à papier et papeteries suédoises rejetant en moyenne entre 80g d'azote à 530g d'azote /tonne de papier fabrique [04]

### **III.3.2.Les industries des engrais chimiques**

Les effluents de ces industries , contiennent des produits azotés essentiellement sous forme de nitrates et d'ammoniac[ 04]

Exemple d'une usine d'engrais aux U.S.A

- Ammoniac : 200-10.000mg/l
- Nitrates :150-1000mg/l
- Ureé : 50-1000mg/l

### **✓ Les industries agro-alimentaires**

Les caractéristiques communes à toutes les eaux résiduaires de l'industrie agroalimentaire sont :

- Une pollution essentiellement biodégradable

## Chapitre I : généralités sur les nitrates

---

- Une tendance général à l'acidification et la fermentation rapide

les plus grandes quantités d'azote proviennent des usines de levures , d'amidon , de sucre et de distilleries .

- ✓ les industries textiles :

Selon les textiles traités , on retrouve des matières organiques ( laine , coton), des colorants , des produits de mercerisage et souvent des fibres textiles de petites dimensions qui produisent des feutrages ou des bourrages dans les exutoires.

- ✓ **chimie « fine » pharmacie –cosmétiques :**

Les eaux résiduaires peuvent contenir une fraction des produits de départ , les auxiliaires de fabrication ( solvants , sels , catalyseurs...), les sous –produits de la synthèse et les produits

### **VI. Différents types de pollution des aquifères par les nitrates :**

#### **VI.1.Pollution temporaire et pollution chronique :**

L'émission exceptionnelle de matière polluante à la suite d'un incident peut entrainer un transfert à la nappe et sa pollution dont la durée dépend de son pouvoir d'autoépuration et de sa vitesse de percolation

Les pollutions chroniques sont plus insidieuses et dommageables. Elles peuvent passer inaperçues. C'est le cas de la pollution agricole par les nitrates ; caractérisées par des flux de nitrates relativement faibles , par unité de surface mais prouvant concerner des superficies considérables L'émission exceptionnelle de l'azote à suite d'une t pluie entrainer un transfert à la nappe et conduit à sa pollution dont la durée dépend de auto- pouvoir d'auto épuration et de sa vitesse de la percolation.[01]

#### **VI.2.Pollution ponctuelle et pollution diffuse :**

Le polluant émis sur une faible surface , n'affectera qu'un secteur limité de la nappe , qui pourra s'étendre par diffusion . Seuls les captages à proximité de la zone pollué et en aval seront affectes , selon la densité et la solubilité du polluant . La zone polluée sera circonscrite ou diffuse , à la surface ou à l'intérieur de la nappe .En revanche l'épandage de produits polluants sur une grande surface affecte l'ensemble de la nappe , La pollution devient souvent chronique et décline l'ensemble de la nappe pour la production d'eau potable .[01]

## **V. Vulnérabilité des nappes à la pollution par les nitrates :**

Les nitrates transportés par les eaux d'infiltration doivent franchir de nombreux obstacles à savoir : (Legros.P .1989).

### **V.1.Le sol :**

Le sol constitue un puissant moyen d'épuration et de recyclage des eaux. Les argiles par exemple adsorbent les cations ( $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , métaux lourds) et le contenu microbiologique du sol peu indésirable, comme les composés azotés. De nombreux corps sont modifiés chimiquement, les polluants organiques peuvent être métabolisés et minéralisés.

### **V.2.La zone non saturée :**

La zone non saturée est comprise entre le sol et la surface de la nappe. De nature très diverse, suivant le type de roches concernées et, d'épaisseur variable (de quelques mètres à plusieurs dizaines de mètres) elle conditionne en grande partie les temps de transfert vers la nappe (de quelques jours à plusieurs années).

Suivant que la roche est à perméabilité d'interstices (sables, grès) ou de fissures (calcaires), les circulations seront plus ou moins rapides.

Dans le milieu non saturé, les transferts se font sous l'influence d'une composante verticale.

La zone non saturée joue un rôle primordial par son pouvoir d'autoépuration naturel (analogue à celui des filtres lents des usines de traitement). Cette barrière franchie, la propagation du polluant ne rencontre pratiquement plus d'obstacle. C'est dans cette zone que l'eau souterraine acquiert ses caractéristiques physico-chimiques et biologiques.

### **V.3.La zone saturée :**

La zone saturée constitue l'aquifère. Dans cette zone, les transferts sont essentiellement latéraux (composante horizontale) selon la direction générale et d'écoulement de la nappe.

Dans l'aquifère, en raison de l'absence d'oxygène et de matières organiques et de micro-organismes, le rôle épurateur est très réduit.

Celles-ci est proportionnelle au débit de la nappe (transmissivité) un fort renouvellement est favorable à l'élimination de la pollution. [13]

## **IV. Les effets des nitrates**

La présence des ions nitrate dans les eaux engendre deux principaux impacts (Casellas, 2002) :

- 1- Ecologique, en contribuant aux phénomènes d'eutrophisation.
- 2- Sanitaire étant une cause potentielle de méthémoglobine et source de nitrosamines.

### **IV.1.Effet sur l'environnement**

Plusieurs études et recherches ont confirmé que les activités agricoles avec des conditions bien spécifiques peuvent avoir une influence négative sur l'environnement (Dewes, Sapek). En effet, la pollution par les ions nitrate conduit à une modification de l'équilibre biologique des milieux aquatiques en provoquant des phénomènes d'eutrophisation des écosystèmes aquatiques, ainsi que des marées vertes qui représentent un type particulier d'eutrophisation marine côtière.

#### **IV.1.1L'eutrophisation**

L'eutrophisation d'un milieu aquatique désigne son caractère eutrophe (du grec eu « bien, vrai » et trophein « nourri ») c'est à dire riche en élément nutritif, initialement sans caractère négatif, mais souvent employé pour désigner le déséquilibre qui résulte d'un apport excessif de nutriments. L'eutrophisation se définit comme la manifestation, en termes de métabolisme général (production et respiration) d'un écosystème, d'apports exogènes de nutriments qu'il reçoit. Cet enrichissement en nutriments dans les systèmes aquatiques, appelé eutrophisation, qui est responsable de nombreux problèmes tels que :

- la mort d'espèces marines,
- l'éclosion de cyanobactéries toxiques
- l'anoxie des cours d'eau.

Cela peut engendrer :

- une perte de la biodiversité,
- prolifération non contrôlée des algues et des plantes

qui se traduit par une augmentation des dépôts de matière organique au fond des cours d'eau et des lacs. Les bactéries et autres espèces hétérotrophes dégradent cette matière organique en utilisant de grandes quantités d'oxygène.

### **IV.1.2. Marées vertes :**

Elles prouvent que la biomasse maximale atteinte annuellement est contrôlée par les apports d'azote et non par ceux de phosphore, ou en déduit alors que l'azote est l'élément nutritif limitant de la croissance algale en fin de printemps et en été. Les phénomènes d'eutrophisation sont illustrés sur la figure03.



Marée vertes

Eutrophisation

**Figure 03:** Le phénomène d'eutrophisation (Mammeri, 2007)

### **IV.2. Les fuites des nitrates et pollution nitrique de nappes souterraines :**

Les fuites des nitrates vers les eaux souterraines, que l'on peut également nommer lixiviation, se produisent en période d'excès hydrique lorsque la réserve en eau du sol est maximale.

La lixiviation des nitrates est un processus physique naturel, qui peut être augmenté lorsque le cycle de l'azote est perturbé par certaines pratiques agricoles et certains changements d'occupation du sol. Les processus qui contrôlent le cycle de l'azote dans le sol, et la quantité d'azote, sont nombreux, mais les plus importants sont : l'absorption d'azote par les plantes, les apports d'engrais azotés (minéraux et organiques) . La concentration en nitrates du sol à un moment donné est le résultat de l'ensemble de ces processus .

## Chapitre I : généralités sur les nitrates

De nombreuses études concernant la lixiviation des ions nitrate ont été réalisées à l'échelle de la parcelle, montrant que la lixiviation des ions nitrate était dépendante de système de culture (type de culture, rotations, irrigation, fertilisation) et du contexte pédoclimatique.

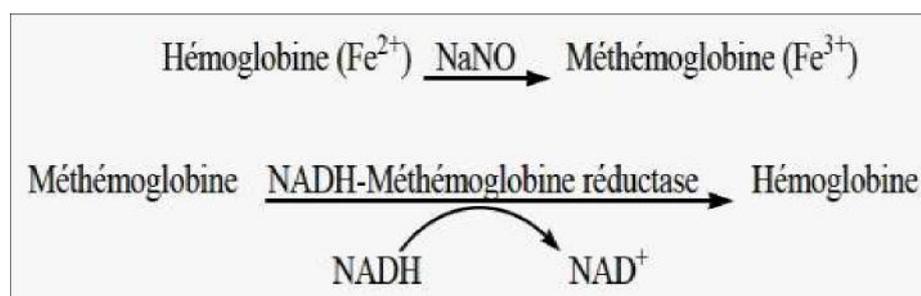
### IV.2. Effets sur l'organisme

Les nitrates sont naturellement présents dans l'organisme humain. Dès 1916, il a été observé que la quantité des nitrates dans l'urine était plus importante que celle ingérée à la suite de la consommation de légumes et d'eau (source exogène des nitrates), mettant ainsi en évidence la production endogène d'ions nitrate. Ces derniers ne sont donc pas dangereux à dose physiologique tant qu'ils sont sous cette forme, mais ils ont une toxicité indirecte c'est-à-dire le danger vient des nitrites et autres composés formés à partir des nitrates qui ont une toxicité directe. Ces dérivés reconnus comme pathogènes sont issues d'une transformation en oxydes nitriques.

#### IV.2.1. La méthémoglobine et maladie des bébés bleus

L'oxyde nitrique (NO) et les nitrites (NO<sub>2</sub>) réagissent avec l'hémoglobine formant la méthémoglobine. La méthémoglobine entraîne la détérioration de la capacité des globules rouges à transporter l'oxygène (O<sub>2</sub>) c'est ce qu'on appelle la méthémoglobinémie (Oluyomi et al, 2008).

La méthémoglobinémie chez le nourrisson entraîne la maladie de bébé bleu, les tissus et les muqueuses se colorent alors en bleu. Chez l'adulte, ce risque est très faible car il y a une enzyme qui réduit la méthémoglobine en hémoglobine (Figure 6). En revanche, cette enzyme n'est pas activée chez le nourrisson et ne devient fonctionnelle que vers trois à quatre mois (Levallois et Phaneuf, 1992).

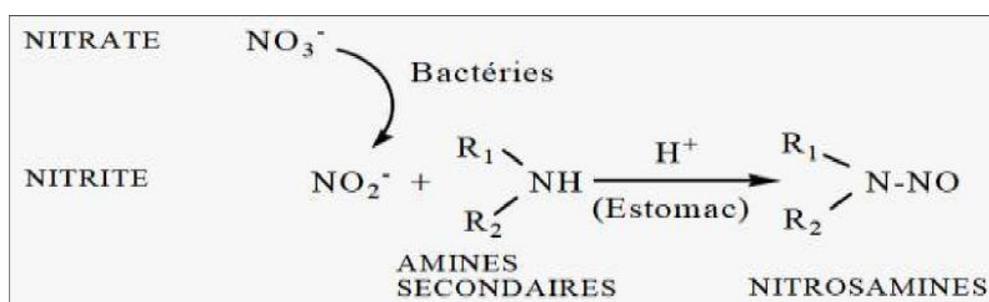


## Chapitre I : généralités sur les nitrates

**Figure 04:** Réduction de la méthémoglobinémie par transfert d'un électron du NADH à l'hémoglobine (Tannenbaum et Green, 1985)

### IV.2.2.Effets cancérigènes

Les nitrates sont susceptibles de présenter un risque lié à leur transformation en nitrites et éventuellement en nitrosamines dans le tractus digestif (Walker, 1990) (Figure). Environ 80 % des nitrosamines étudiés sont reconnus comme cancérogènes chez plusieurs espèces animales et donc suspectés de l'être chez l'homme par extrapolation (Casarett et Doull's, 1986).[10]



**Figure 05:** Formation de nitrosamines à partir des nitrites et des amines dans le milieu acide de l'estomac (L'hirondel, 1996)

### IV.3.Impact sur les activités économiques

La pollution par le nitrate peut affecter les entreprises de distribution ou consommatrices d'eau potable en accroissant les coûts liés au traitement de l'eau polluée ou à la recherche de ressources alternatives. Par exemple, des données de Agence de l'eau Adour-Garonne (2003) en France sur les surcoûts des traitements complémentaires liés au nitrate et aux pesticides montrent des surcoûts de l'ordre de 0.33 euros par mètre cube facturé (pour le nitrate) et 0.067 euros par mètre cube facturé (pour les pesticides).[11]

### IV.4.Autres effets

D'autres problèmes de santé liés au métabolisme des nitrates peuvent être rencontrés comme le cancer du côlon, les désordres thyroïde, les infections respiratoires et les malformations congénitales.

### Conclusion :

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté en premier lieu les propriétés générales des nitrates. Il s'est avéré que les nitrates sont les, composés chimiques naturellement présents dans l'environnement, notamment dans les eaux et dans les sols. La source anthropique majeure des nitrates est attribuable aux activités humaines (utilisation de fertilisants, élevage intensifs, rejet urbains et industriels).

En donnant un bref aperçu sur les effets des nitrates sur l'homme :

- La méthémoglobine et maladie des bébés bleus,
- Effets cancérigènes

Et sur son environnement :

- Marrée vertes.
- Eutrophisation.

Les normes de qualité de l'eau destinée à la consommation humaine de 50mg/l de nitrates est essentiellement la base méthémoglobinémie .



### **I.INTRODUCTION :**

Les phénomènes de transfert des nitrates vers les eaux souterraines sont complexes. Ils varient notamment selon la profondeur des nappes et la nature des sols et des niveaux géologiques qui les surmontent. Si le transfert peut être rapide pour celles situées en milieu karstique, entre quelques heures et quelques mois, pour les autres il prend souvent de nombreuses années. Ainsi, les nitrates piégés dans les sols, avec une vitesse moyenne d'infiltration de 1 à 2 m/an, mettront des années à atteindre les nappes à la faveur des pluies. Avec cette inertie, les temps de renouvellement de l'eau des nappes dépassent fréquemment les 10ans.

En conséquence, les nitrates mesurés aujourd'hui dans la plupart des nappes proviennent en grande partie d'épandage et de rejets anciens. A contrario, les nitrates générés aujourd'hui par l'activité humaine pourront mettre des années avant d'atteindre les nappes.[17]

Dans ce qui suit nous allons présenter le mouvement de nitrates dans les eaux souterraines c'est à dire le mécanisme de transfert de nitrates dans les aquifères.

### **I.1.Définitions**

#### **I.1.1.Le bassin hydrologique :**

Le bassin hydrologique est délimité par les lignes de crêtes qui isolent le bassin versant d'un cours d'eau et de ses effluents, il correspond en surface au bassin hydrologique.

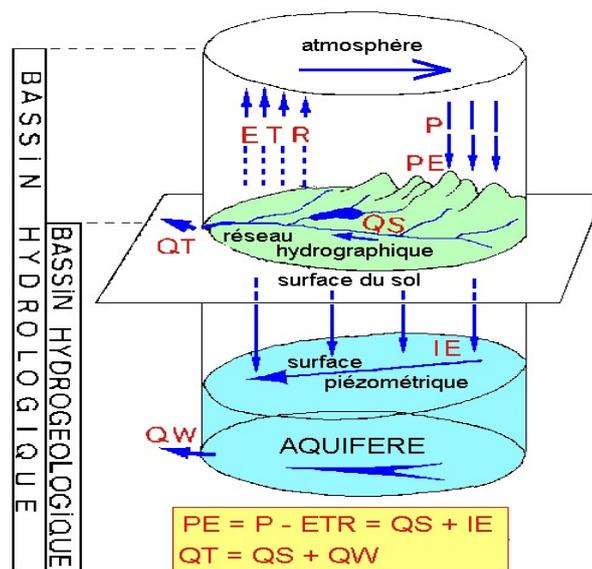
#### **I.1.2.Un aquifère :**

Un aquifère est un corps ( couches , massif) de roches perméables composé de zone saturée suffisamment conductrice d'eau souterraine pour permettre l'écoulement significatif d'une nappe souterraine et le captage de quantité d'eau appréciable .

L'aquifère est homogène quand il a une perméabilité d'interstice (sable , graviers), la vitesse de percolation y est lente.

Il est hétérogène avec une perméabilité des fissures ( granite, calcaire, karstique), et la vitesse de percolation est plus rapide .

Les formations dites semi- perméable comme les sables argileux peuvent stocker de l'eau mais la vitesse de transit est faible . Ces formations peuvent assurer la communication entre aquifères superposés par le phénomène de drainance.



**Figure06 : Bassin hydrologique, bassin hydrogéologique et aquifère.**(d'après Margat et Castany,2003)[15]

### I.1.3. Une nappe :

Une nappe est un ensemble des eaux comprises dans la zone saturée d'un aquifère, dont toutes les parties sont en liaison hydraulique et il existe plusieurs types :

#### I.1.3.1. Nappe libre :

La surface piézométrique coïncide avec la surface libre de la nappe est surmontée par la zone non saturée.

#### I.1.3.2. Nappe phréatique :

Ce type de nappe est le premier directement atteint par les puits, c'est la nappe phréatique.

Lorsque le sol est uniformément poreux et perméable, l'eau de pluie s'infiltré jusqu'à un certain niveau appelé surface libre de la nappe. L'eau circule jusqu'aux exutoires qui sont les points bas de la topographie, sources rivières. Les courbes piézométrique indiquent la pente de la surface libre et le sens d'écoulement de la nappe. Les lignes de crêtes correspondant aux zones de divergence des courants. L'eau circule dans toute l'épaisseur de l'aquifère, plus ou moins parallèlement à la surface libre sauf au niveau des exutoires

## Chapitre II : Mécanisme de transfert des nitrates dans les aquifères

et des lignes de crêtes . Les vitesses sont plus élevées vers la surface quand l'exutoire n'est pas localisé , on parle de ( surface à suintement).

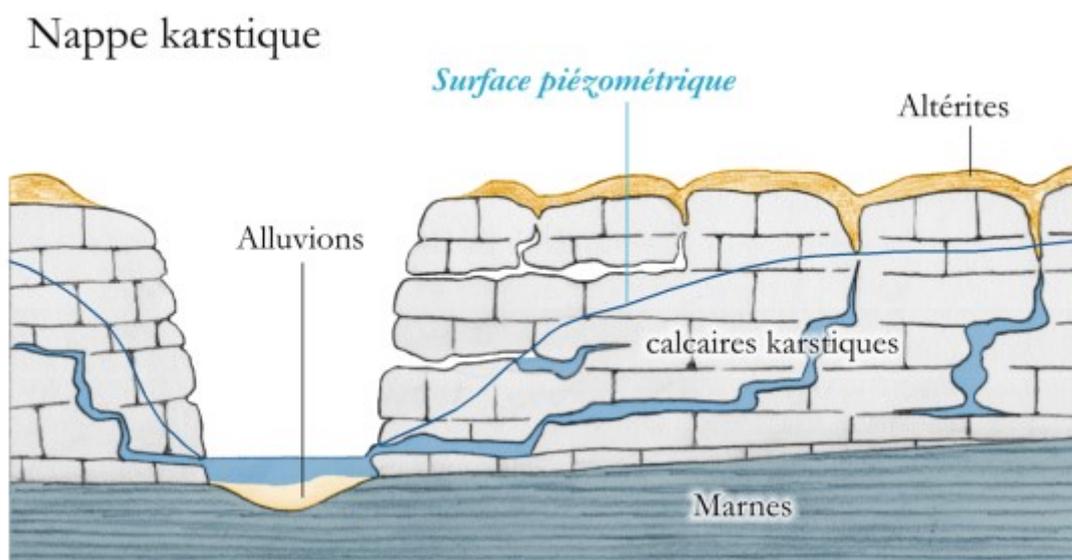
### **I.1.3.3.Nappe alluviale :**

L'aquifère est constitué par les alluvions d'une rivière , l'eau de nappe est en équilibre avec celle de la rivière et les échanges se font dans les deux sens. Les alluvions sont très perméables, elles peuvent être épaisses (une centaine de mètres ) et constituer un réservoir très important qui sert à l'alimentation en eau des villes situées le long rivières

En pays aride et semi-aride , la nappe alluviale est alimentée par les crues de la rivière (oued) qui est a sec en période d'été

### **I.1.3.4.Nappe karstique :**

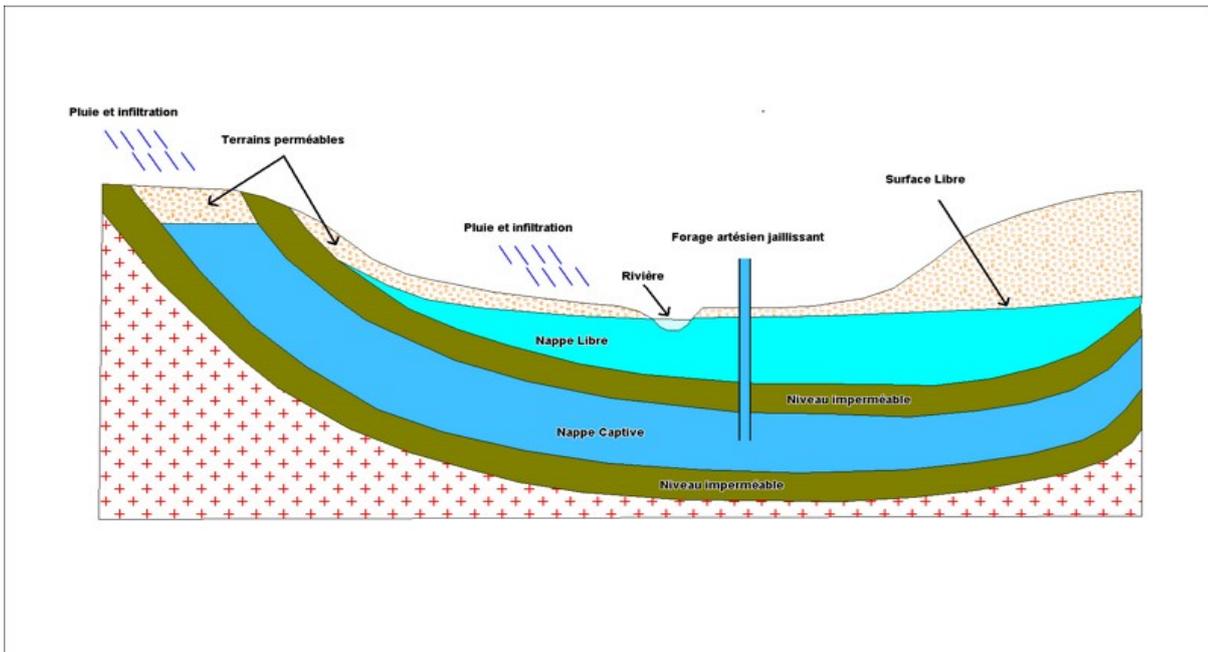
En pays calcaire, l'eau et circule dans les cavités de karst dont certaines sont complètement noyées. La vitesse de circulation sont grandes et les sources peuvent être temporaires abondantes (résurgences).



**Figure 07 : Schéma de la nappe du Dogger de part et d'autre de la vallée du Clain**

### I.1.3.5. Nappe captive

La nappe est confinée car elle est surmontée par une formation peu ou pas perméable; l'eau est comprimée à une pression supérieure à la pression atmosphérique. A la suite d'un forage au travers du toit imperméable, l'eau remonte et peut jaillir: la nappe est artésienne. Le jaillissement peut disparaître par la suite si la nappe est exploitée au point de diminuer sa pression.[15]



**Figure08:** Coupe schématique présentant une nappe libre et une nappe captive (les nappes du Roussillon . France )

### **II. Mécanismes de transfert des nitrates :**

Les polluants sont rarement rejetés directement dans les nappes souterraines. Leur présence est due à leur transfert depuis la surface, au cours duquel différents processus physiques, chimiques et biologiques vont jouer un rôle dans l'atténuation, le délai de transfert, la distance de propagation et la rétention plus ou moins réversible du produit. Dans les différents compartiments d'un système aquifère (sol, zone non saturée et eau souterraine), Les propriétés essentielles des polluants (solubilité, adsorption, dégradabilité),

#### **II.1. Les processus de transfert des nitrates :**

Les transferts de nitrates dans le système sol-zone non saturée se déroulent selon trois processus : physique chimique , et biologique .

##### **II.1.1. Transfert physique :**

L'eau se déplace par gravité en s'infiltrant grâce la porosité du sol et / ou en suivant les pentes d'écoulement préférentiel , La convection correspond au transfert vers les profondeurs, la dispersion correspond à la diffusion de l'eau dans les voie plus ou moins horizontales.

Le temps de transfert va dépendre de deux facteurs principaux a savoir

##### **Les caractéristique du sol :**

- Sa composition : ( proportion de sable , argile , gravier )
- Sa perméabilité
- Et le degré d'homogénéité

Concernant l'humidité des sols : plus le sol est humide et plus le temps de transfert est rapide , l'eau circule d'autant plus vite et facilement qu'il existe de l'eau au départ , ce facteur , connu sous le nom de conductivité hydrique est plus explicatif dans le mécanisme de transfert des nitrates dans la zone non saturée

##### **II.1.2. Le transfert chimique :**

Au cours de son parcours dans le sol , l'ion d'ammonium , présent dans les engrais au contact avec l'oxygène et des bactéries se transforme en nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ). Le phénomène

## Chapitre II : Mécanisme de transfert des nitrates dans les aquifères

inverse peut se produire dans le processus de dénitrification : les atomes d'oxygène disparaissent de telle sorte qu'il n'existe plus que l'azote gazeux.

Les nitrates, une fois formés, sont transportés par l'eau d'infiltration et ne sont pas retenus par le complexe absorbant. Ils ne sont donc pas freinés au cours de leur déplacement dans le sol. Ils sont emportés par le flux de convection de l'eau à la même vitesse.

### **II.1.3. Le transfert biologique :**

L'un des processus connus de biodégradation est la dénitrification biologique des nitrates. Ils peuvent se dégrader sous certaines conditions, notamment en cas de réduction de l'oxygène : les bactéries consomment l'oxygène présent dans les molécules des nitrates qui les retransforment en azote gazeux inerte ( $N_2$ ). [13]

Dans ce qui suit, on aborde les mécanismes de transfert des substances dissoutes, du nitrate, dans les aquifères. Ce paragraphe traite spécifiquement deux questions, à savoir 1) les mécanismes de régulation du **transfert de nitrate des aquifères vers la rivière** et 2) **le transfert** du nitrate et des substances dissoutes **dans le continuum zone non saturée-nappe** des aquifères superficiels.

### **II.2. Le transfert des nitrates des aquifères vers la rivière (oued) :**

La concentration en nitrates de l'écoulement de base de beaucoup de rivières suit des variations saisonnières, avec des maxima en hiver et des minima en été.

Les principales hypothèses (Band et al, 2001) avancées pour expliquer ces variations sont d'une part celle de l'hypothèse de « chasse », initialement appliquée au carbone organique dissous (COD) qui permet d'expliquer également les variations saisonnières de la concentration de nitrate dans les rivières de bassins versants forestiers. Selon cette hypothèse, les sols des fonds de vallée où la nappe affleure constituent la principale source de nitrate dans le bassin versant.

## Chapitre II : Mécanisme de transfert des nitrates dans les aquifères

---

La minéralisation de l'azote organique, donc la «production» du nitrate, est supposée restreinte à la couche supérieure du sol. De là, le nitrate est exporté vers la rivière, d'après Creed *et al.*

Selon un mode de chasse (*flush*). Ainsi, la montée de nappe jusqu'à la surface du sol couplée aux écoulements latéraux rapides provoque une exportation rapide du nitrate vers la rivière.

L'hypothèse de chasse privilégie donc un déplacement rapide et superficiel du nitrate dans le bassin versant. En effet, aux états de chasse et de drainage, définis par Creed *et al.*, sont associées deux façons d'exporter le nitrate d'un bassin versant et surtout deux échelles de temps :

- (1) : le mécanisme de chasse est rapide et suppose que le nitrate est exporté par les couches superficielles du sol avec l'écoulement de subsurface sur une période de quelques jours .
- (2) : à l'état de drainage, le nitrate est déplacé vers des milieux plus profonds à des vitesses plus lentes, cela suppose, d'après Creed *et al.* Donc le temps de résidence d'un an voire de plusieurs années. En période d'étiage, la contribution de la nappe profonde est dominante. Et la modélisation de transfert par COD a été développée à partir de cette hypothèse (Boyer *et al.*, 1996).

### II. 3. Le transfert dans le continuum zone non saturée-ZFN-nappe

Le transfert a été étudié sur un plot de 120 m<sup>2</sup> équipé pour prélever l'eau de pluie et de l'aquifère dans la ZFN et la nappe. Se baser par deux expériences de traçage artificiel, une au deutérium, la seconde au bromure. (d'après Legout, 2005 ; Legout *et al.*, 2005)

Les substances dissoutes de la zone non saturée de l'aquifère sont transférées principalement à travers la matrice de l'arène granitique vers la nappe.

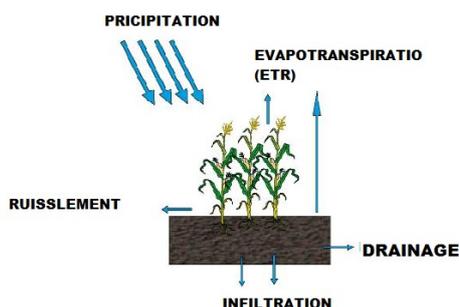
Les écoulements rapides apparaissent furtivement au cours des pluies. Ces écoulements contrôlent la variabilité chimique de la zone de fluctuation de nappe en conditions saturées. Les concentrations anioniques en tous points de cette zone présentent en effet une variabilité temporelle importante au cours de l'année hydrologique. Les concentrations sont faibles à la saturation du milieu puis augmentent progressivement jusqu'à des concentrations proches de celles observées dans les couches profondes sous-jacentes. Ces variations s'expliquent par le mélange

## Chapitre II : Mécanisme de transfert des nitrates dans les aquifères

des écoulements matriciels et des écoulements rapides dans la zone non saturée. La signature chimique observée dans la ZFN à la saturation est celle des écoulements rapides

### II.4. Transfert des nitrates du sol vers les nappes d'eau souterraines

Ils soient d'origine naturelle ou humaine, les nitrates en excès vont être entraînés dans les sols par les pluies.



**Figure 09: Schéma du bilan hydrique simplifié SOL-PLANTE**

L'infiltration, qui représente l'alimentation des nappes, s'effectue généralement en hiver et au début du printemps. L'évapotranspiration est alors faible.

Généralement, le périphe souterrain des eaux de pluie est lent.

C'est en particulier le cas dans les régions constituées de calcaire ou de granite peu fissuré, de craie, de sable ou d'alluvions : l'infiltration n'excède pas quelques mètres par an dans les sables fins et s'élève à moins d'un mètre dans la craie non karstique.

L'eau remplit progressivement les moindres interstices.

Les nappes souterraines ne sont jamais en effet des étendues d'eau libre, mais des couches de terrain saturées d'eau. Les nitrates, ne sont ni retenus ni dégradés au cours de cette migration et atteignent donc inexorablement les nappes profondes.

### II.5. Transfert des nitrates au cœur des nappes

L'eau souterraine chemine dans le sous-sol sous l'effet de la gravité, s'accumule **dans la roche aquifère pour constituer une nappe dans laquelle elle continue** à circuler [renouvellement de l'eau] avant de ressortir à l'air libre, alimentant une source ou un cours d'eau. L'eau et les nitrates dissous progressent très lentement dans les nappes [1 mètre par jour, voire moins).

Les nitrates ne se dégradent généralement pas à l'intérieur des nappes comme en attestent les mesures effectuées sur le bassin de la Seine au France, sauf dans trois cas d'élimination naturelle : [18]

1. La roche aquifère, hôte de la nappe, contient un métal assez rare :

la pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) On parle alors de dénitrification naturelle.



2. La nappe est isolée de l'atmosphère par une formation semi-perméable de type argileux. En l'absence d'échange en oxygène avec le sol, les bactéries, après consommation de l'oxygène dissous dans l'eau, puisent celui présent dans l'ion nitrate..

3. La nappe de type alluviale, se trouve près d'un cours d'eau. On constate que les teneurs en nitrates peuvent diminuer de moitié entre la bordure de la plaine alluviale près de coteaux et la rivière. C'est le cas pour pratiquement chaque rivière et en particulier les bassins de la Marne et de la Seine en France . A cela deux raisons :

- la végétation alluviale [en bordure de rivière) consomme les nitrates de la nappe
- la nappe qui circule en profondeur dans la partie graveleuse des alluvions, est isolée de la surface par une couche de limons aussi imperméable que l'argile.

## Chapitre II : Mécanisme de transfert des nitrates dans les aquifères

Ceci permet une dénitrification naturelle partielle allant jusqu'à 50 %, faute de temps pour se réaliser complètement

### **III.L'évolution de la contamination par les nitrates**

L'évolution de la contamination par les nitrates de l'ensemble des aquifères amène à s'interroger. Si la cause de cette pollution (le développement de l'agriculture intensive sur le bassin) semble bien établie

les des modèles mathématiques ont été développés afin, dans un premier temps, de tenter de reproduire le taux de pollution actuel du bassin et sa dynamique,

puis, dans un second temps, de permettre d'étudier à l'échelle du bassin l'impact de mesures de réduction de la pollution.

La modélisation de la pollution azotée du bassin de la Seine en France consiste donc dans L'association d'un modèle agronomique STICS et d'un modèle hydrogéologique MODCOU .

La simulation des transferts diffus de nitrates d'origine agricole est réalisée par couplage entre le modèle hydrogéologique MODCOU et le modèle agronomique STICS.

Le premier permet de simuler le comportement hydrodynamique du bassin et le transfert de polluants dans tous les compartiments du sol (bilan hydrique de surface, zone non saturée, formations aquifères).

Le second sert à simuler le comportement du système « sol-culture-atmosphère » au cours d'une ou plusieurs années successives et à évaluer les flux de nitrates susceptibles d'être entraînés dans les formations aquifères ou les rivières.

### III. Définition et rappels

Un modèle est une représentation simplifiée d'un système permettant de relier ses propriétés aux contraintes auxquelles il est soumis (ici la météorologie, les types de sol, les pratiques agricoles...) : son niveau de simplification dépend des objectifs d'étude poursuivis.

C'est à la fois un outil :

- ❖ de connaissance permettant de synthétiser et de tester la compréhension que l'on a du fonctionnement du ou des systèmes ;
- ❖ de prévision permettant d'anticiper les réactions du système à des changements de ses contraintes (modification des pratiques agricoles, changement climatique, etc...).

La démarche de la modélisation consiste

d'abord à traduire les connaissances acquises à partir d'études rigoureuses et détaillées menées sur le terrain et/ou en laboratoire, puis à valider les modèles

en comparant leurs réponses à des mesures (débit des rivières et niveau piézométrique pour les modèles hydrogéologiques par exemple).

Nous exposerons plusieurs modèles concernant le transfert de nitrates à travers un bassin versant : parmi ces modèles :

- **Modèle de BICHE** : le bilan chimique de l'eau (Thierry .D et Seguin J-J, 1985).
- **Le modèle AGRIFLUX** : modèle simulant les flux d'eau ainsi que les transformations de l'azote et des pesticides
- **Le modèle hydrogéologique MODCOU.**
- **Le modèle agronomique STICS .**

Il y a d'autres modèles permettant la prise en compte de l'hydrodynamique souterrain et souligne le problème de la représentativité des piézométriques que la difficulté de disposer des données agricoles et hydrologiques a la hauteur des capacités du modèle.

### **III.2.Le modèle hydrogéologique MODCOU**

Le modèle hydrogéologique MODCOU fait l'objet d'une description détaillée de son fonctionnement dans le fascicule « L'hydrogéologie du bassin de la Seine » de la collection du programme PIREN-SEINE. Il est possible de se reporter à son glossaire pour certains termes techniques.

Seuls les principes généraux de ce modèle sont présentés ici.

Le modèle MODCOU a pour objectif la simulation conjointe des écoulements de surface et des écoulements souterrains dans les aquifères.

Comme précédemment précisé, il permet de reproduire le comportement hydrodynamique du bassin et le déplacement des polluants dans tous Les compartiments du sol (de La zone non saturée aux aquifères).

### **III.3.Le modèle agronomique STICS :**

STICS [Simulateur multidisciplinaire pour les Cultures Standard] est un modèle de simulation du cycle agronomique des cultures ainsi que de leurs bilans hydrique, azoté et carboné. Il a été développé par l'INRA en collaboration avec différents organismes du milieu agronomique.

STICS est utilisé pour simuler au pas de temps journalier, le comportement du système d'échange sol-plante au cours de plusieurs années successives d'exploitation.

L'intérêt d'un modèle de ce type est de prédire des variables d'état du milieu ou des flux qui ne sont pas tous mesurables. Le modèle peut être utilisé dans une démarche de diagnostic des impacts d'une situation réelle ou dans une démarche de pronostic d'impact d'un scénario alternatif. Dans les deux cas :

## Chapitre II : Mécanisme de transfert des nitrates dans les aquifères

- L'interface supérieure du modèle est l'atmosphère caractérisée par plusieurs variables climatiques [radiation solaire, température minimale et maximale, précipitation, évapotranspiration potentielle].
- L'interface inférieure se situe dans le sol au niveau de la profondeur maximale [de l'ordre du mètre] accessible au système racinaire

Celle-ci est fonction du type de sol et de la nature de la plante cultivée.[18]

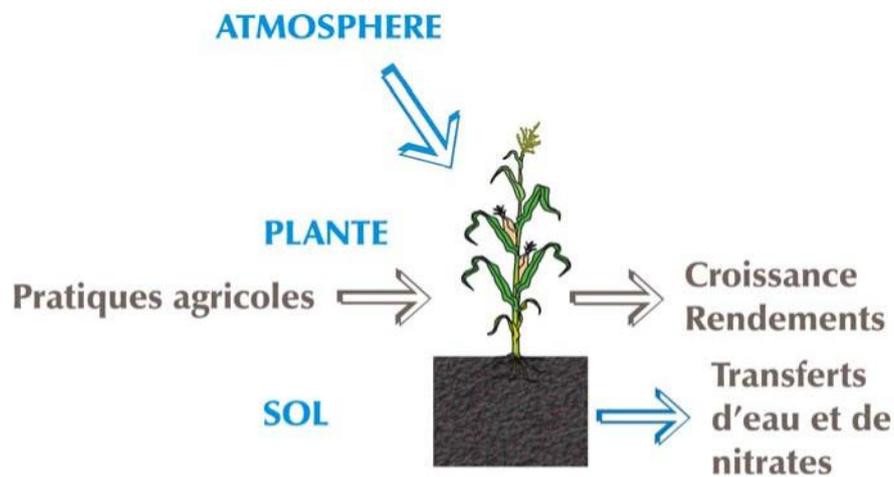


Figure 10 : Principe général des phénomènes pris en compte par STICS

La mise en oeuvre de STICS requiert quatre sources de données :

### **Conclusion**

La pollution nitrique des aquifères, observée depuis de nombreuses années est un phénomène complexe. Elle produit par des processus chimique et biologique se produit au sein de sous –sol avec de degrés variables selon le type d'aquifère

Le transfert des nitrates dans les aquifères se base beaucoup sur les variations saisonnières, avec des maxima en hiver et des minima en été.

Les modèles déterministe de transfert des nitrates sera appliqué pour l'estimation des flux de nitrates sortant du système sol plante vers les eaux souterraines. Ces modèles fournit des valeurs spatialisées des transferts moyens d'azote et en peut cité :

- Le model hydrogéologique MODCOU
- le modèle agronomique STICS.











# Chapitre III : Les méthodes d'évaluation temps de résidence de nitrates dans les aquifères

---

## **I. Introduction :**

Dater les eaux souterrains c'est-à-dire le temps écoulé à partir du moment où l'eau devient souterrain, Dans ce chapitre nous avons essayé de présenter quelques méthodes pour estimer le temps de résidence de nitrates dans les aquifères. La méthode distinctes peuvent être envisager celle qui base sur l'application de la décroissance radioactives.

« L' hydrochronologie » par analogie avec la géochronologie, est la science qui permet de déterminer les âges de l'eau [11]. La définition d'un temps de résidence appelle aussi le temps de séjour. Se rapporte à un composé précis dans un réservoir précis (Metcalfé et al 1998). Ainsi on peut parler du temps de résidence d'un composé dans l'eau ou de temps de résidence de l'eau dans un aquifère. On ne parle d' « âge » que dans le cadre du temps de résidence de l'eau [11] :

L'information obtenue sur l'âge de l'eau, et donc la connaissance de son temps de renouvellement, est utile pour :

- définir les taux de recharge de façon à contraindre les possibilités d'exploitation des sites
- calibrer les modèles hydrologiques.
- prédire la susceptibilité à une pollution et le temps nécessaire à l'élimination du contaminant .

traceurs peuvent être regroupés en 3 grands types(Cook and Böhlke, 1999:

- les traceurs radioactifs dont la concentration à un temps  $t$  est proportionnelle à sa concentration initiale et sa constante de décroissance ( $^{14}\text{C}$ ,  $^{32}\text{S}$ ,  $^{39}\text{Ar}$ ,  $^{81}\text{Kr}$ , ...)
- les traceurs accumulatifs issus de la décroissance radioactive d'éléments contenus dans les roches ( $^4\text{He}$ ,  $^{40}\text{Ar}$ ,  $^{222}\text{Rn}$ , ...)
- les traceurs événementiels qui sont liés à un apport brusque ou continu dans le milieu souterrain ( $^3\text{H}$ ,  $^{36}\text{Cl}$ ,  $^{85}\text{Kr}$ , CFC, mais aussi  $\text{NO}_3$ , pesticides, ...)
-

# Chapitre III : Les méthodes d'évaluation temps de résidence de nitrates dans les aquifères

---

## **II. Les traceurs radioactifs :**

### **II.1. Isotopes du carbone :**

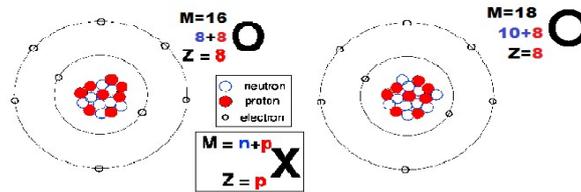
L'estimation du temps de séjour des eaux dans l'aquifère est un préalable nécessaire dans toute étude hydrogéologique visant à apprécier le renouvellement de la ressource en eau. Ceci peut être mené à bien grâce à l'étude du carbone-14 dissous dans l'eau. Cet isotope radioactif permet de dater les eaux jusqu'à un âge de 25 à 30 000 ans. Cette technique repose sur l'incorporation du carbone-14 atmosphérique aux eaux percolant vers la nappe. Au cours de cette infiltration, la teneur en carbone-14 de l'atmosphère se trouve dans un premier temps influencée par le CO<sub>2</sub> de l'atmosphère du sol, puis au fil de l'écoulement par divers phénomènes d'échanges avec la matrice carbonatée de l'aquifère. La teneur en carbone-14 mesurée dans les eaux souterraines [02].

Après avoir défini les principes fondamentaux du traçage du carbone dans les eaux souterraines, Enfin, nous permettra d'évaluer le temps de séjour moyen des eaux dans l'aquifère.

#### **II.1.1. Définition de l'isotope :**

La matière est constituée d'éléments chimiques tous bâtis sur le même modèle. L'atome est constitué d'un noyau composé de protons (chargés positivement), et de neutrons (électriquement neutres). Des électrons (chargés négativement) gravitent autour de ce noyau. Chaque atome se distingue donc par son nombre de protons (ou d'électrons), également appelé numéro atomique **Z**, le nombre de neutrons **n** et le nombre de nucléons (protons + neutrons) **M**. Le nombre de protons est égal au nombre d'électrons, ce qui assure la neutralité de l'atome (figure11). [03]

# Chapitre III : Les méthodes d'évaluation temps de résidence de nitrates dans les aquifères



*Figure 11 : la atomes d'oxygène-16 et oxygène*

- Le mot « Isotope » est composé du grec *isos* l'égal, le même" et *topos* "lieu, place", proprement "qui occupe la même place", faisant référence à la classification chimique de la table de Mendeleïev.
- Les isotopes d'un même élément chimique ont le même numéro atomique ( $Z=p$ ). Ils portent le même nom et occupent la même place dans la table de Mendeleïev.

## II.1.2. La notion de fractionnement isotopique :

Pour les éléments dits stables, les différences de masse des isotopes d'un même élément amènent l'existence de propriétés physico-chimiques légèrement variables (volume molaire, vitesse de réaction, constante d'équilibre ...). A ces différences de propriétés correspondent des comportements et des lois de répartition des isotopes différentes au cours des relations chimiques. La principale est celle du fractionnement isotopique, défini comme étant le ratio du rapport des isotopes lourds ( $I_L$ ) sur les isotopes légers ( $I_L$ ) de la phase A par rapport à celui de la phase B selon :

$$\alpha_{A-B} = (I_L/I_L)A / (I_L/I_L)B$$

$\alpha$  : le facteur de fractionnement isotopique

## II.1.3. Les isotopes radioactifs :

Les isotopes se désintégrant par radioactivité s'appellent des isotopes radioactifs (ou isotopes pères) . Ils génèrent des isotopes dits radiogéniques (ou isotopes fils). Pour les isotopes « radioactifs-radiogéniques », la désintégration radioactive de l'élément père réalise un

## Chapitre III : Les méthodes d'évaluation temps de résidence de nitrates dans les aquifères

---

fractionnement isotopique mais avec deux atomes différents. La vitesse de désintégration d'un isotope père (P) en isotope fils (F) est proportionnelle à la quantité d'isotope père selon :

$$dP/dt = -\lambda P$$

où  $\lambda$  est la constante de désintégration qui représente la vitesse de ce processus et dépend de l'isotope considéré. On obtient :

$$P = P_0 \exp^{(-\lambda t)}$$

où  $P_0$  est la quantité d'isotope père au temps  $t=0$  qui diminue exponentiellement au cours du temps. Ceci permet de définir la période de demi-vie ( $T_{1/2}$  en années) qui correspond au temps au bout duquel la quantité initiale d'élément père a été divisée par deux et s'exprime par [03]

$$T_{1/2} = \ln(2)/\lambda$$

### **II.2. Le carbone minéral dissous dans les eaux souterraines :**

Lorsque les eaux météoriques s'infiltrent dans le sol, elles se chargent en  $CO_2$  biogénique produit par la dégradation de la matière organique et par la respiration racinaire. La pression partielle de  $CO_2$  du sol est 100 à 300 fois supérieure à celle de l'atmosphère ( $3.10^{-4}$  atm), c'est-à-dire environ 30 000 à 100 000 ppmv. La dissolution du  $CO_2$  produit de l'acide carbonique, ce qui engendre une baisse du pH de la solution et augmente son pouvoir agressif vis à vis de l'encaissant. Des facteurs comme la température, le pH initial de l'eau et la pression partielle de  $CO_2$  dans le sol vont contrôler ces phénomènes et donc conditionner l'évolution géochimique des eaux.

Lorsque le  $CO_2$  gazeux se dissout dans l'eau, 4 composés majeurs se forment successivement : le  $CO_2$  aqueux ( $CO_{2(aq)}$ ), l'acide carbonique ( $H_2CO_3$ ), le bicarbonate ( $HCO_3^-$ ) et le carbonate ( $CO_3^{2-}$ ).

# Chapitre III : Les méthodes d'évaluation temps de résidence de nitrates dans les aquifères

---

## II.3. Traçage isotopique du carbone minéral total dissous :

### II.3.1. Le carbone-13 dans les systèmes carbonatés

Le carbone-13 est un excellent traceur associé à tous les phénomènes intervenant dans les équilibres calco-carboniques, grâce à la signature isotopique contrastée des différents pôles de mélange.

#### II.3.1.1. Principaux réservoirs

1. Le **CO<sub>2</sub> atmosphérique** : sa quantité a varié au cours du temps. Depuis la révolution industrielle et l'utilisation de carbone fossile à teneur appauvrie en <sup>13</sup>C, le  $\delta^{13}\text{C}$  du CO<sub>2</sub> atmosphérique aurait dû chuter. Cependant, l'effet tampon des océans a limité ce phénomène. De 1977 à 1992, le  $\delta^{13}\text{C}$  du CO<sub>2</sub> atmosphérique présente donc des valeurs comprises entre -7,8 et -8,2‰ [02]
2. Le **CO<sub>2</sub> biogénique** : il résulte de la photosynthèse et de l'oxydation de la matière organique. Le CO<sub>2</sub> biogénique va être marqué différemment en fonction du type de cycle photosynthétique à son origine.
3. Le **CO<sub>2</sub> mantellique profond**, dont les teneurs en  $\delta^{13}\text{C}$  varient de -5 à -8‰. Le CO<sub>2</sub> d'origine métamorphique présente quant à lui des teneurs en  $\delta^{13}\text{C}$  plus positives de l'ordre de 3 à 8‰.
4. Les **carbonates d'origine marine** dont les teneurs en  $\delta^{13}\text{C}$  sont comprises entre -2 et +2‰. Toutefois, sous l'effet de la diagenèse ou du métamorphisme, les teneurs en  $\delta^{13}\text{C}$  des carbonates peuvent évoluer.

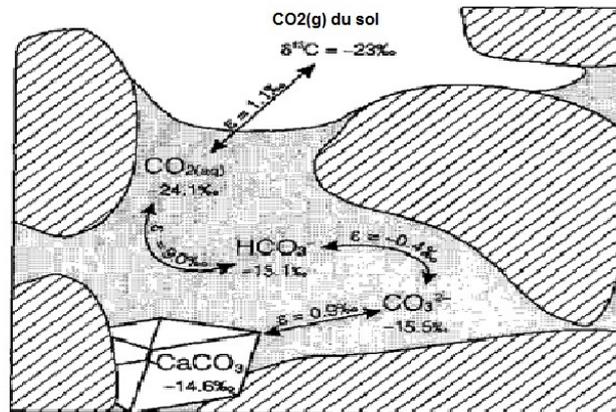
#### II.3. 2. Le fractionnement du carbone-13, du CO<sub>2</sub> gazeux au CMTD

Comme nous l'avons indiqué précédemment, les eaux météoriques se chargent en CO<sub>2</sub> gazeux biogénique lors de l'infiltration. Il y a hydratation du CO<sub>2</sub> gazeux et dissociation en bicarbonates et carbonates. La répartition entre les différentes espèces carbonatées est fonction du pH. Lors de chaque changement de phase, un fractionnement isotopique

## Chapitre III : Les méthodes d'évaluation temps de résidence de nitrates dans les aquifères

---

intervient. Le plus significatif a lieu lors de la dissociation en bicarbonates du  $\text{CO}_2$



*Figure12: Fractionnement isotopique à l'équilibre du carbone-13 à 25°C (CLARK & FRITZ, 1997, modifié).*

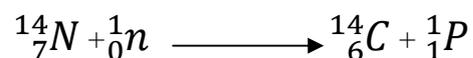
La teneur en  $\delta^{13}\text{C}$  du CMTD est donc dépendante de la température et du pH qui conditionnent tous les deux la répartition de l'espèce carbonée, mais aussi, en milieu fermé, Une fois la saturation en calcite atteinte, des processus complémentaires (échanges matriciels) influencent le  $\delta^{13}\text{C}$  et contribuent à leur tour à l'enrichissement des teneurs (CLARK & FRITZ, 1997). de la signature isotopique du carbone minéral de la matrice aquifères

### II.4. La datation des eaux à l'aide du carbone-14

#### II.4.1. Origine du carbone-14 dans les eaux souterraines

##### II.4.1.1. Origine atmosphérique :

La majorité du carbone-14 est produite naturellement dans l'atmosphère par l'interaction entre l'azote gazeux atmosphérique et le rayonnement cosmique qui bombarde la terre de façon permanente. selon la réaction de spallation :



## Chapitre III : Les méthodes d'évaluation temps de résidence de nitrates dans les aquifères

---

### **II.4.1.2. Origine anthropique :**

Le carbone-14 peut également avoir pour origine les essais atmosphériques thermonucléaires des années 50.

### **II.4.1.3. Origine radiogénique :**

La production de carbone-14 hypogénique résultant de l'activation, en zones de haut flux neutronique, de l'azote-14. Ce flux de neutrons a pour origine la fission in situ de l'uranium ou d'autres éléments. Ce type de production est la plupart du temps négligeable dans les eaux souterraines.

Les teneurs en carbone-14 sont exprimées en pourcentage de carbone moderne (pcm). Et leur L'activité est définie comme étant égale à 95% de l'activité de l'acide oxalique standard détenu par le « National Bureau of Standards » américain en 1950.

### **III. Variations des teneurs en carbone-14 atmosphérique :**

La teneur en carbone-14 atmosphérique peut être influencée par l'intensité des perturbations du flux de neutrons d'origine cosmique, On a ainsi pu reconstituer les variations des teneurs atmosphériques en carbone-14 jusqu'au Pléistocène grâce à la dendrochronologie et aux datations U/Th sur les coraux.

Il convient également de citer les perturbations d'origine anthropique de la teneur atmosphérique en carbone-14. En effet, à partir de 1850, l'utilisation de combustibles fossiles lors de la révolution industrielle a engendré une dilution du carbone-14 atmosphérique. Les essais thermonucléaires des années 1950

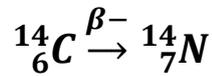
Ainsi, de nos jours l'activité atmosphérique du carbone-14 est considérée comme proche de 100 pcm. Cependant, des variations historiques importantes ont été observées depuis le dernier maximum glaciaire et affectent les âges calculés. [02]

# Chapitre III : Les méthodes d'évaluation temps de résidence de nitrates dans les aquifères

---

## III.1. Décroissance radioactive et datation des eaux

La datation est basée sur le phénomène physique de la décroissance radioactive.



Le carbone-14 se désintègre en émettant un rayonnement  $\beta^-$  qui permet sa détection par comptage.

La datation nécessite la connaissance de l'activité initiale  $a_0$  en carbone-14 de l'échantillon et suppose une absence de phénomènes d'échange pouvant modifier cette teneur initiale.

$$a_t = a_0 * e^{-\lambda t}$$

avec :  $t$  = temps depuis la recharge de l'aquifère

$a_0$  = activité initiale en  ${}^{14}\text{C}$  du carbone minéral total dissous lors de la recharge

$a_t$  = activité résiduelle en  ${}^{14}\text{C}$  du carbone minéral total dissous au moment du  
prélèvement ;

$\lambda = \ln 2 / t_{1/2}$  et  $t_{1/2} = 5730$  années (GODWIN, 1962).

Dans le cas des eaux souterraines, il est possible de dater jusqu'à une période maximum de 30 000 ans. En effet, l'activité initiale est fortement perturbée lors de son parcours dans les systèmes carbonatés et de nombreuses réactions géochimiques . peuvent aboutir à un vieillissement artificiel des eaux par dilution du carbone-14. [02]

# Chapitre III : Les méthodes d'évaluation temps de résidence de nitrates dans les aquifères

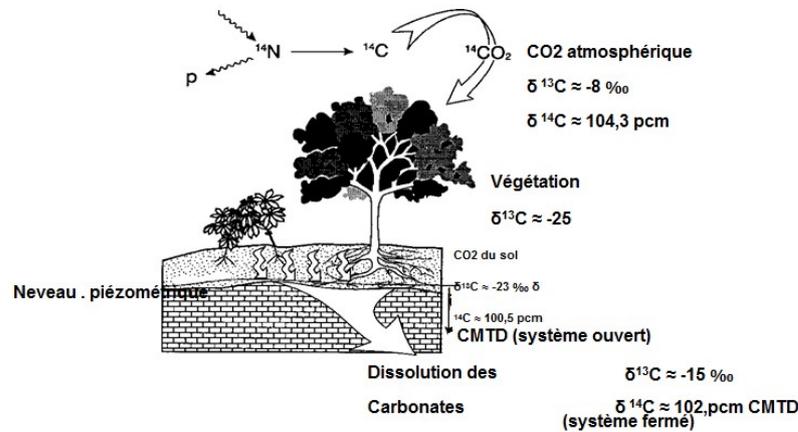


Figure13: Teneurs et cheminement du carbone-13 et du carbone-14 depuis l'atmosphère jusqu'aux eaux souterraines (CLARK & FRITZ, 1997, modifié).

difficulté essentielle demeure l'estimation de l'activité initiale  $a_0$  du carbone-14 à l'entrée du système.

## V. Autres méthodes de datation :

La datation à l'aide du tritium est actuellement remplacée par la méthode tritium/hélium basée sur la mesure de l'élément fils du tritium. L'analyse de ces composés nécessite des outils de spectrométrie de masse et un temps d'analyse d'au minimum 4 à 6 mois.

C'est pourquoi d'autres méthodes moins coûteuses en temps et en argent ont été développées: c'est le cas de la méthode de datation à l'aide des chlorofluorocarbones (CFC). [11].

### **V.1 . Chlorofluorocarbones (CFC)**

Les CFC ont d'abord été utilisés dans le cadre de la datation et du suivi des masses océanique dans les années 70(Lovelock *et al.*, 1973; Bullister and Weiss, 1983).

La datation des eaux par les CFC(Plummer and Friedman, 1999) a été rendue possible par la connaissance de :

- leurs concentrations atmosphériques sur les 50 dernières années
- leurs solubilités dans l'eau .+



## Chapitre III : Les méthodes d'évaluation temps de résidence de nitrates dans les aquifères

de l'eau mais au début de son entrée dans le cycle souterrain de l'eau, c'est pourquoi on parle plus souvent d'âge apparent .

(3) Les concentrations atmosphériques en CFC changent d'année en année. Lors de la période sèche suivante l'atmosphère du sol se met à l'équilibre avec ces nouvelles concentrations ainsi que l'eau de la zone non saturée et en surface de la nappe. La couche d'eau profonde garde sa propre concentration en CFC.

(4) L'eau circule ensuite dans l'aquifère en gardant sa « signature » chimique atmosphérique tout au long de son voyage itinéraire.

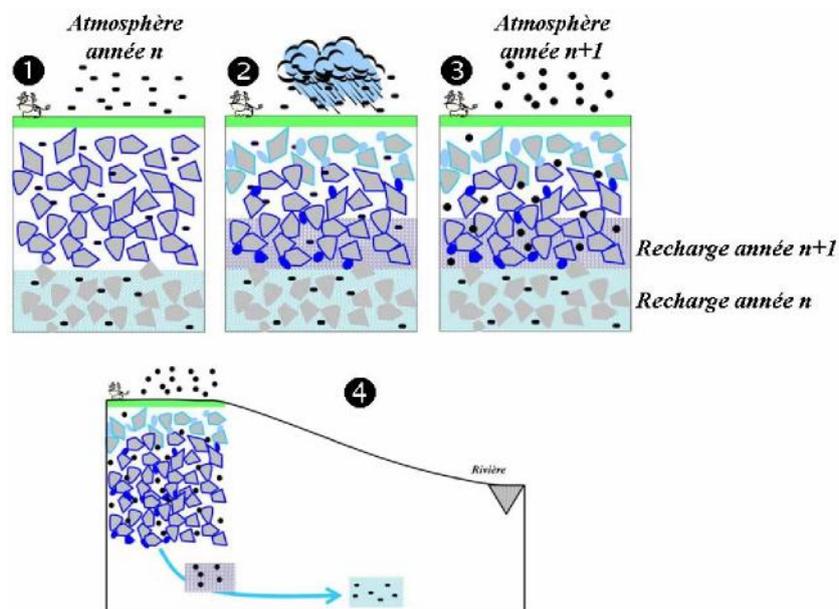


Figure16 : Représentation simplifiée du principe de circulation par effet piston et de la datation. Chacune des étapes est détaillée dans le texte. Les points noirs représentent les concentrations en CFC, plus ils sont gros plus la concentration est importante. Ici est représenté le cas d'un transfert dans la zone non saturée en 2 ans, mais ce transfert peut être beaucoup plus long.

## Chapitre III : Les méthodes d'évaluation temps de résidence de nitrates dans les aquifères

---

En effet le temps de transfert de l'eau dans la zone non saturée n'est pas réellement pris en compte. Ainsi l'âge réel de l'eau est celui déterminé par les CFC auquel il faut ajouter le temps de transfert dans la zone non saturée de la zone de recharge.

### V.2. L'hexafluorure de soufre (SF<sub>6</sub>) :

Utilisé principalement pour ces capacités isolantes par l'industrie d'énergie électrique, dans les accélérateurs et la production du double vitrage. Ce gaz est également utilisé dans la production du magnésium et comme traceur pour la détection des transferts de polluants (traçage gazeux). La production industrielle du SF<sub>6</sub> a débuté en 1953. Le SF<sub>6</sub> est un gaz à effet de serre spécifiquement dénoncé par la communauté internationale (entre autres, protocole de Kyoto pour les réductions d'émission et le contrôle du réchauffement global de l'atmosphère).

Le SF<sub>6</sub> est principalement d'origine anthropique mais contrairement aux CFC il existe également une production géogénique de ce gaz, estimé à 1% à l'échelle mondiale mais qui peut représenter, localement, un apport important.

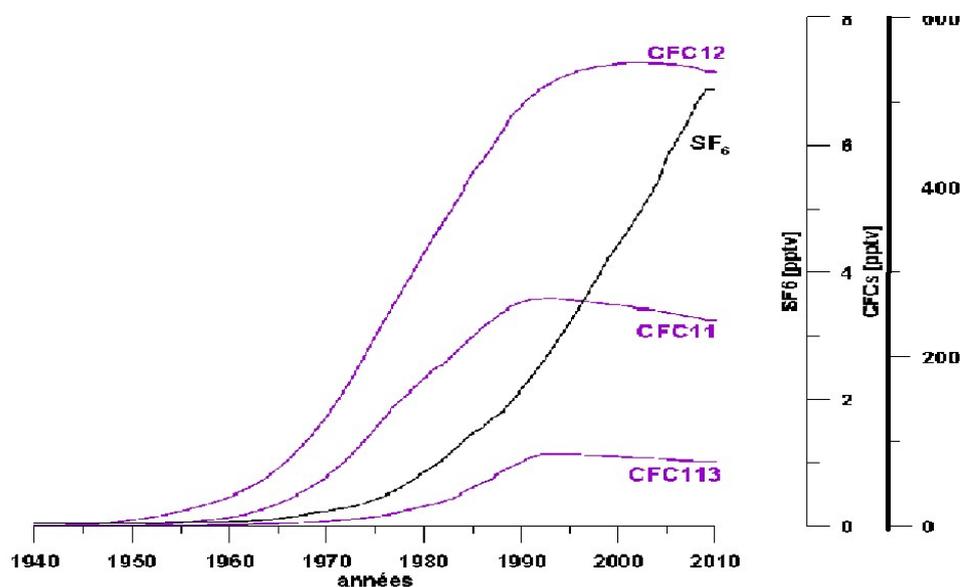
Le SF<sub>6</sub> a été intensément utilisé comme traceur atmosphérique naturel et comme traceur artificiel pour des études océaniques. Ces propriétés présentent un grand intérêt pour l'évaluation des échanges gazeux, étude de dispersion et de mélanges dans les eaux des océans, lacs, rivières, estuaires. Pour les eaux souterraines, un des principaux intérêts est la faible possibilité de contaminations en SF<sub>6</sub>, en milieu rural tout du moins, car ce composé ne sert pour aucune application domestique contrairement aux CFC (Busenberg and Plummer, 2000).

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

Les traceurs gazeux présents dans l'atmosphère passent la zone non saturée selon un transport diffusif avant d'entrer dans l'eau souterraine sous forme de gaz dissous suivant la loi d'Henry. La datation des eaux se base sur la comparaison des concentrations en gaz dissous dans les eaux souterraines et les chroniques de concentration des gaz dans l'atmosphère. Ces chroniques (fonction d'entrée, figure 11) sont parfaitement connues car mesurées en routine sur plusieurs stations répartie sur l'ensemble de la planète. L'estimation de

## Chapitre III : Les méthodes d'évaluation temps de résidence de nitrates dans les aquifères

l'âge de l'eau souterraine par traceur gazeux se base sur la connaissance de la fonction d'entrée, le taux de traceur qui s'infiltré (dépendant du temps).



**Figure 11 : Chronique des concentrations dans l'air des CFC et SF<sub>6</sub> à Mace Head (Irlande)**

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

### V.3. Tritium/hélium

La possibilité de dater les eaux souterraines à partir des teneurs en hélium et tritium de l'eau, a été développée à la fin des années 60. Elle a largement été utilisée en hydrogéologie continentale à partir des années 90 quand les concentrations en tritium précédemment utilisées seules en datation, sont devenues trop faibles pour avoir une estimation des âges. La

## Chapitre III : Les méthodes d'évaluation temps de résidence de nitrates dans les aquifères

---

méthode a été utilisée avec succès à plusieurs reprises (Solomon *et al.*, 1993; Ekwurzel *et al.*, 1994; Böhlke and Denver, 1995; Katz *et al.*, 1995; Cook and Solomon, 1997; Plummer *et al.*, 1998; Sheets *et al.*, 1998; Beyerle *et al.*, 1999; Katz *et al.*, 2001).

### V.3.1.Principes et équations

L'hélium 3 est l'élément fils du tritium. Comme c'est un composé gazeux il se volatilise immédiatement vers l'atmosphère si le milieu est en contact avec celle-ci. Par contre, si l'eau est isolée de l'atmosphère, l'hélium 3 se comporte comme un traceur accumulatif. Il est donc théoriquement possible quand on connaît la concentration en tritium restant dans le milieu et en hélium 3 produit par décroissance de remonter au temps pendant lequel l'eau est restée isolée :

$$t = \lambda^{-1} \ln \left( \frac{{}^3\text{H}^*}{{}^3\text{H}} + 1 \right)$$

- **t** : est le temps en années
- **$\lambda$**  : est la constante de décroissance radioactive,  $\lambda = \ln 2 / T$  avec T : demi-vie de l'élément considéré (pour le tritium T = 12,43 ans (Lucas and Unterweger, 2000) d'où  $\lambda = 0,05626 \text{ an}^{-1}$ )
- **${}^3\text{H}$**  : représente la concentration en tritium en UT (1 unité tritium correspond à un atome de  ${}^3\text{H}$  pour  $10^{18}$  atomes de  ${}^1\text{H}$ )
- **${}^3\text{He}^*$**  : représente la concentration en hélium tritiogénique en équivalent UT (1 UT équivaut à la production de  $0,402 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{kg}$  de  ${}^3\text{He}$ )

### V.3.3. Echantillonnage et analyse

La détermination des âges par la méthode tritium/hélium nécessite deux prélèvements : un en vue de l'analyse des gaz dissous et un second qui servira à la mesure du tritium (Figure 17).

## Chapitre III : Les méthodes d'évaluation temps de résidence de nitrates dans les aquifères

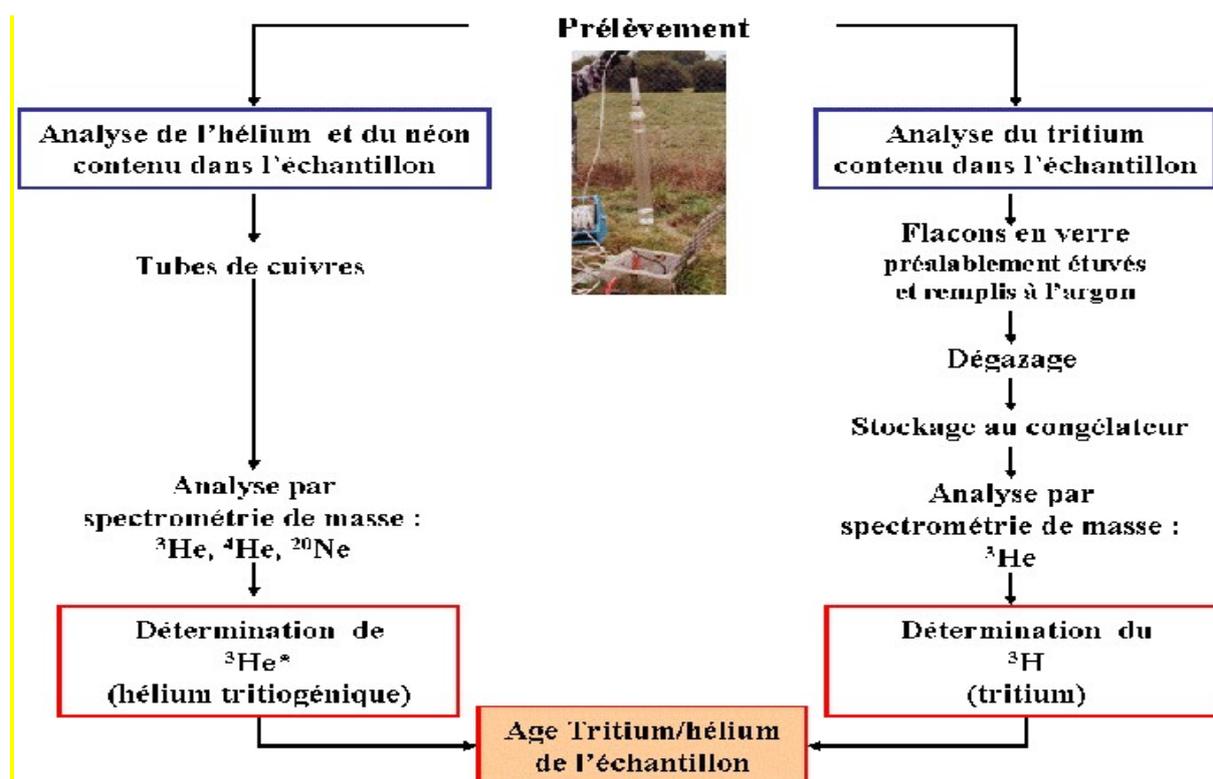


Figure 17 : Schéma de la méthode de prélèvement pour analyse du tritium et de l'hélium Le protocole analytique détaillé peut être trouvé dans Jean-Baptiste *et al.*, 1992)

### V.4.LA MODELISATION NUMERIQUE

#### V.4.1. Le principe :

Calculer le temps de résidence dans un bassin versant, ou un aquifère, peuvent être calculé par un modèle de transfert distribué du transfert des substances chimiques. La démarche consiste à coupler un modèle hydrologique avec un modèle de transfert, et comprend trois grandes étapes :

1. l'estimation du champ spatio-temporel des charges hydrauliques dans le bassin versant, ou l'aquifère, par un modèle hydrologique,
2. le calcul des chemins, des flux et des vitesses à partir des champs des charges hydrauliques,
3. pour chaque chemin reliant un point de la surface du sol à la rivière, l'intégration du temps de transfert d'une particule le long de ce chemin.

## Chapitre III : Les méthodes d'évaluation temps de résidence de nitrates dans les aquifères

---

Au cours de la troisième étape, la distribution du temps de transfert est souvent estimée à partir d'une expérimentation virtuelle de traçage. Le déplacement d'un traceur virtuel est calculé sur la base d'une équation de transport. Lorsqu'il s'agit de l'équation de convection pure, [11]

La quantification de l'évolution de la concentration de nitrate dans les aquifères en réponse à une réduction, ou une augmentation, de lessivage de nitrate dans les sols, que nous avons mis en œuvre des modèles numériques.

### *V.4.2. Intérêt et limites de la modélisation numérique*

La modélisation numérique, à travers l'étude de la réactivité hydrochimique, permet également d'analyser l'état hydrochimique d'un bassin versant, ou d'un aquifère, au regard non seulement des propriétés de transfert et des propriétés biogéochimiques du bassin versant mais également de l'évolution dans les années antérieures des apports de substances chimiques. Par exemple, en comparant le profil observé marqué par gradient descendant des concentrations avec les résultats des différentes simulations, la nappe du bassin versant

La principale limite de la modélisation numérique est la forte incertitude de l'estimation des temps.. La validation du modèle hydrologique sur le débit et les profondeurs de nappe est nécessaire mais pas suffisante. Elle ne valide pas les valeurs de porosité cinématique, qui est un paramètre capital dans l'estimation des vitesses réelles de l'eau. La validation du modèle de transport repose sur des chroniques de concentrations mesurées dans la rivière ou l'aquifère. Mais ces chroniques sont trop courtes en comparaison des temps de transfert attendus. Les variations de concentration de nitrate dans la rivière à court terme. une ou deux années hydrologiques, sont contrôlées au premier ordre par la distribution spatiale des concentrations dans l'aquifère. Sous la condition que cette distribution soit correctement représentée dans le modèle dès le début de la simulation,

Comment réduire alors l'incertitude sur la simulation des temps de transfert et de résidence?

1) valider le modèle de transport sur des observations hydrologiques et hydrochimiques denses dans l'espace quand la période de validation est courte.

2) valider le modèle de transport sur des chroniques de concentrations, dans la nappe ou

## Chapitre III : Les méthodes d'évaluation temps de résidence de nitrates dans les aquifères

---

la rivière, longues de plusieurs années voire de quelques décennies, quand il y a peu de points d'observation dans le bassin versant.

3) valider le modèle sur la mesure des temps de résidence au sein de l'aquifère.

La datation des eaux continentales par les gaz atmosphériques s'avérait être une approche adaptée aux temps de résidence attendus dans les aquifères superficiels. cette méthode à été développée dans le cadre d'un projet de l'IFR Caren, projet conduit par Luc Aquilina (UMR Géosciences Rennes), [03]

### VI. Utilisation des traceurs pour estimer l'origine des contaminants

Dans ce paragraphe, seul le traçage isotopique des pollutions diffuses d'origine agricole et domestique sera abordé via les systématiques isotopiques de l'azote et de l'oxygène des nitrates,

#### VI.1. Les isotopes de l'azote de et l'oxygene des nitrates ( $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ et $\delta^{18}\text{O-NO}_3$ ) :

Les nitrates ( $\text{NO}_3$ ) sont généralement présents en quantité faible à modérée dans les environnements aquatiques naturels. Cependant, ces teneurs en nitrates naturelles peuvent être largement augmentées par les activités anthropiques impliquant des composés azotés, En dépit des efforts entrepris au niveau et européen pour réduire les apports en nitrates issus en particulier de l'agriculture intensive. Les nitrates constituent encore une des contaminations majeure des ressources en eau.

la notation  $\delta$  qui traduit la différence relative (en ‰) d'atomes de l'isotope léger entre l'échantillon et un standard international. Pour l'azote et l'oxygène :

$$\delta^{15}\text{N} = \left[ \frac{\left(\frac{^{15}\text{N}}{^{14}\text{N}}\right)_{\text{échantillon}}}{\left(\frac{^{15}\text{N}}{^{14}\text{N}}\right)_{\text{standard}}} \right] * 1000 \quad \text{et} \quad \delta^{18}\text{O} = \left[ \frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{\text{échantillon}}}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{\text{standard}}} \right] * 1000$$

Les compositions isotopiques des espèces dissoutes de l'azote sont utilisées pour mieux contraindre:

1/ sources et le devenir de l'azote dans l'eau. Mais il ne peut pas être considéré comme conservatif après les réactions de nitrification et dénitrification

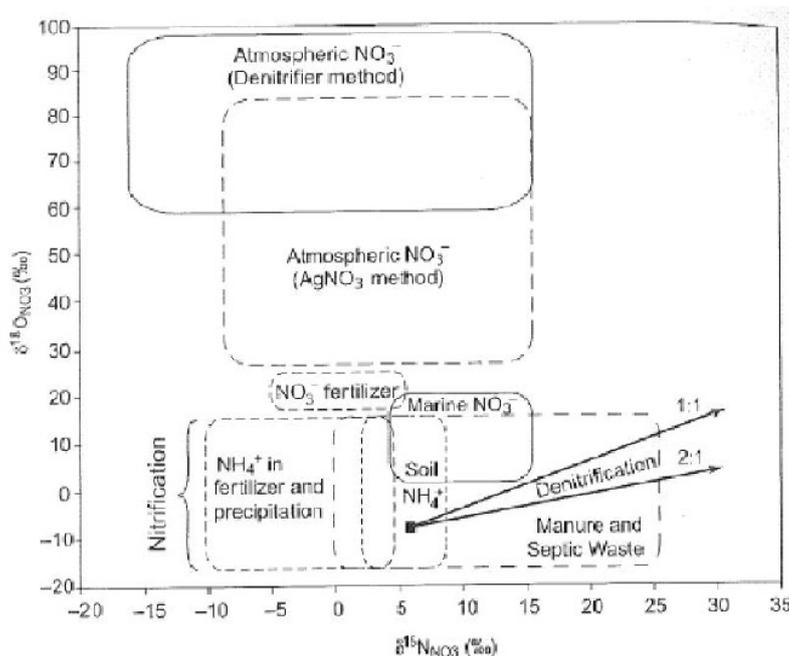
fractionnement isotopique qui modifie la signature isotopique de l'azote des espèces azotées dissoutes

2/voie de réduction des nitrates, quand la source de carbone est limitée dans l'aquifère.

## Chapitre III : Les méthodes d'évaluation temps de résidence de nitrates dans les aquifères

complexité le cycle biogéochimique de l'azote, les signatures isotopiques de l'azote des nitrates sont combinées à celles de l'oxygène des nitrates pour tracer les sources naturelles et anthropiques et mettre en évidence les processus potentiels de dénitrification, et de fixation biologique

De nombreuses études ont pu mettre en évidence la pertinence de ces outils isotopiques pour caractériser et identifier les sources de nitrates dans les eaux de surface et eaux souterraines. Ainsi, figure 21



**Figure 18 : Gamme de variation des compositions isotopiques  $\delta^{15}N$  et  $\delta^{18}O$  des nitrates dissous de différentes origines, dans les eaux de surface et les eaux souterraines**  
**Source : Kendall et al., 2007**

### VI.1.1. Les nitrates issus des engrais minéraux :

Ces engrais industriels sont synthétisés à partir de l'azote de l'air. De nombreuses études réalisées sur plusieurs types d'engrais minéraux (divers NPK, ammonitrates, sulfates d'ammonium, urée...) ont montré que la gamme des compositions isotopiques en  $\delta^{15}N-NO_3$  est proche de 0, et comprise entre -5 et +5‰, traduisant un faible fractionnement isotopique lors de la

## Chapitre III : Les méthodes d'évaluation temps de résidence de nitrates dans les aquifères

---

synthèse à partir de l'air, qui sert de référence. Les compositions isotopiques en  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$  sont comprises entre 18 et 25‰.(Kendall et al., 2007).

### **VI.1.2. Les nitrates issus des déchets organiques agricoles et humains :**

L'azote des déchets organiques et humains est principalement présent sous forme d'urée, qui est hydrolysé en ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) et converti en ammonium ( $\text{NH}_4$ ) et finalement en nitrate ( $\text{NO}_3$ ) dans le sol. L'hydrolyse de l'urée produit une hausse temporaire du pH qui favorise la formation d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) qui se volatilise dans l'atmosphère. Le fractionnement cinétique associé à cette hydrolyse et le fractionnement à l'équilibre entre l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) et l'ammonium ( $\text{NH}_4$ ), génèrent une forte diminution de l'isotope  $^{15}\text{N}$  dans le  $\text{NH}_3$  volatilisé, induisant une augmentation du  $^{15}\text{N}$  dans le  $\text{NH}_4$  résiduel. La plupart de cet ammonium enrichi en  $^{15}\text{N}$  est ensuite oxydé en nitrate ( $\text{NO}_3$ ) lui-même enrichi en  $^{15}\text{N}$  (Heaton, 1986). Ainsi, les déchets animaux et humains sont transformés en nitrates avec une signature en  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$  généralement comprise entre 10 et 20‰ (Kreitler, 1975, Aravena et al., 1993), mais une gamme plus large (5-35‰) a été mesurée en France (Widory et al., 2005). La gamme des signatures en  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$  est comprise quant à elle entre -15 et +15‰ vs. air.

### **VI.1.3. Les nitrates issus de la minéralisation de la matière organique des sols :**

leur signature est sous le contrôle de la composition isotopique de l'azote minéralisable, des fractionnements isotopiques liés à chacune des étapes ainsi que de chacun des autres effets isotopiques accompagnant leur transformation que peuvent subir les produits intermédiaires. Les nitrates produits naturellement dans les sols présentent des signatures en  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$  généralement comprises entre 2 et 10‰ et  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$  entre -15 et +15‰ (Kendall et al., 2007).

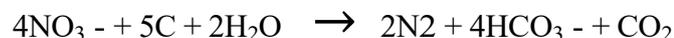
Dans les milieux naturels un processus commun vient perturber les signatures isotopiques des nitrates telles de déterminées ci-dessus :

La dénitrification est un processus chimique ou biologique en plusieurs étapes qui permet la réduction de l'ion nitrate ( $\text{NO}_3$ ) en azote gazeux ( $\text{N}_2$ ). En fonction des conditions d'oxydo-réduction du milieu, les organismes utilisent différents matériels oxydés comme accepteurs d'électrons, dans l'ordre :  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . La principale voie de dénitrification dans

## Chapitre III : Les méthodes d'évaluation temps de résidence de nitrates dans les aquifères

---

les sols est la réduction des nitrates par *Pseudomonas denitrificans* par l'oxydation de la matière organique :



Lors de la dénitrification, les liaisons oxygène-azote (O-N) de la molécule de nitrate sont brisées, les liaisons chimiques établies par l'isotope léger de l'azote ( $^{14}\text{N}$ ) sont plus facilement et plus rapidement brisées que celles faisant intervenir l'isotope lourd ( $^{15}\text{N}$ ). Ceci est la cause d'une très légère différence de vitesse de réaction des deux isotopes  $^{14}\text{N}$  et  $^{15}\text{N}$ , ou fractionnement isotopique. Dès la première étape de dénitrification, la rupture de la liaison N-O s'accompagne d'un fractionnement isotopique. L'azote moléculaire ( $\text{N}_2$ ) qui apparaît comme produit final de la réaction de dénitrification est enrichi en  $^{14}\text{N}$  et le nitrate résiduel (non dénitrifié) est enrichi en  $^{15}\text{N}$ . Ainsi, pendant la dénitrification, alors que les concentrations en nitrates diminuent régulièrement, le  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  du nitrate résiduel augmente de façon importante (Mariotti, 1986). Cette augmentation de la signature de ce  $\delta^{15}\text{N}$  s'accompagne aussi de l'augmentation de la signature en  $\delta^{18}\text{O}$  du nitrate résiduel. Cette augmentation conjointe des deux signatures isotopiques se fait suivant une pente de 1/2 dans un diagramme  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  en fonction de  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  (figure 19).

La dénitrification est le processus qui pose le plus de problème pour une mise en œuvre simple de la systématique isotopique des nitrates. Ainsi, pour une bonne application de ces techniques isotopiques pour tracer les sources de nitrates, il est nécessaire de (1) déterminer si un processus de dénitrification est effectif, et (2) si oui, déterminer quelle était la composition isotopique initiale des nitrates.

Il existe différentes méthodes pour identifier, voire quantifier la dénitrification dans les eaux souterraines. De manière classique on recherche la présence d'un gradient redox qui génère une série de réactions d'oxydo-réduction, incluant la réduction des nitrates. Ainsi, dans un système clos, la dénitrification apparaît entre la disparition de l' $\text{O}_2$  dissous et l'apparition de  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  (si des minéraux contenant ces éléments existent dans le système ; Mariotti, 1988). Comme indiqué ci-dessus, lors de la dénitrification, la signature isotopique  $\delta^{15}\text{N}$  du nitrate résiduel augmente de façon proportionnelle au logarithme de la fraction de nitrate résiduelle.

$$\delta\mathbf{R} = \delta\mathbf{R}_0 + \varepsilon \ln C/C_0$$

avec  $\delta\mathbf{R}$  :  $\delta^{15}\text{N}$  du nitrate résiduel au temps t,  $\delta\mathbf{R}_0$  :  $\delta^{15}\text{N}$  initial du nitrate,

### Chapitre III : Les méthodes d'évaluation temps de résidence de nitrates dans les aquifères

C : concentration en  $\text{NO}_3$  au temps t,  $C_0$ : concentration initiale en  $\text{NO}_3$ , et  $\epsilon$  : facteur d'enrichissement. Figure 19 a montre l'évolution du  $\delta^{15}\text{N}$  du  $\text{NO}_3$  résultant de la dénitrification suivant deux facteurs de fractionnement, ainsi que la courbe de mélange avec une eau diluée en nitrates et avec une signature isotopique différente. Puisque les courbes de dénitrification et de mélanges peuvent être identiques dans ce genre de diagramme, il convient de reporter les données dans un diagramme  $\delta^{15}\text{N}$  vs.  $1/\text{NO}_3$  dans lequel les courbes de mélange entre deux composants sont matérialisées par des droites, et dans un diagramme  $\delta^{15}\text{N}$  vs.  $\ln(\text{NO}_3)$  dans lequel les courbes de dénitrification sont représentées par des droites. En conditions favorables,

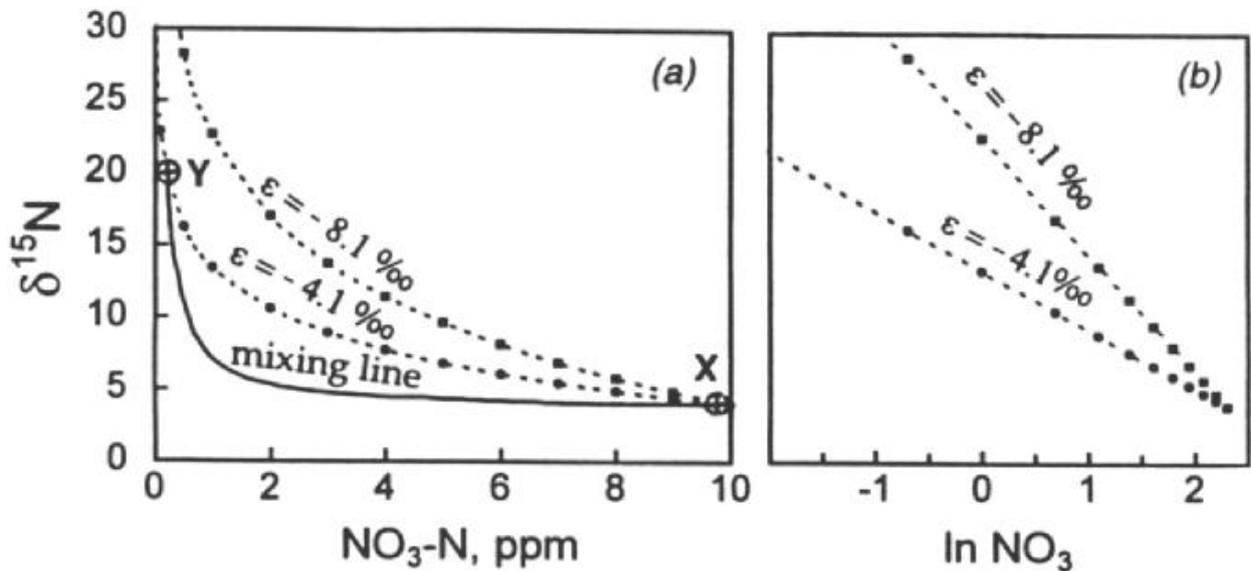


Figure 19 : (a) Evolution théorique du  $\delta^{15}\text{N}$  et de la concentration en  $\text{N-NO}_3$  au cours d'un mélange de deux eaux X et Y (ligne pleine), (b) En utilisant la représentation  $\ln \text{NO}_3$ , (D'après Mariotti et al.)

## Chapitre III : Les méthodes d'évaluation temps de résidence de nitrates dans les aquifères

---

### **Conclusion :**

Les techniques de traçage isotopique sont des outils puissants pour identifier les sources de polluants organiques dans l'environnement et définir un certain nombre de paramètres hydrodynamiques de l'aquifère et l'estimation des temps de transfert ou temps de résidence des eaux, l'existence de un ou plusieurs aquifères et de possibles drainantes entre ces différents systèmes et l'influence des eaux de surface. Pour cela, les isotopes stables de la molécule d'eau ( $\delta^2\text{H}$  et  $\delta^{18}\text{O}$ ), les isotopes radioactifs, les outils de datation des eaux tels que (CFC, SF<sub>6</sub>,  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^3\text{He}/^3\text{H}$ ) et autres outils peuvent être développés pour déterminer l'origine de contaminants par ( $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^{15}\text{N}$  du NO<sub>3</sub>,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ )

























<b>Sigle</b>	<b>Désignation</b>
<b>NO<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	Nitrites
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	Nitrates
<b>N<sub>2</sub></b>	Gaz d'azotes
<b>NH<sub>3</sub><sup>+</sup></b>	Ammoniac
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	Ammonium
<b>HNO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	L'acide nitrique
<b>NGL</b>	L'azote global
<b>NT</b>	L'azote total
<b>DBO<sub>5</sub></b>	Demande biochimique en oxygène en cinq jours
<b>E.T.R</b>	Eaux résiduaires industrielles
<b>STICS</b>	Simulateur Multidisciplinaire pour les Cultures Standard
<b>INRA</b>	Institut nationale de la recherche agronomie
<b>COD</b>	Carbone organique dissous
<b>ZFN</b>	Zone de fluctuation de nappe
<b>ETP</b>	Evapotranspiration
<b>R</b>	Teneur de l'isotope rare / teneur de l'isotope abondant
<b>‰</b>	Pour mille
<b>V-SMOW</b>	Vienna Standard Mean Ocean Water
<b>CMTD</b>	Carbone mineral total dissous
<b>CFC</b>	Chlorofluorocarbons
<b>ε</b>	Facture d'enrichissement
<b>ZNS</b>	Zone non saturée
<b>ZS</b>	Zone saturée

# Liste des figures

**Figure 01: Le cycle du carbone**

**Figure02: Le cycle de l'azote (Hauck, 1981)**

**Figure 03: Le phénomène d'eutrophisation (Mammeri, 2007)**

**Figure 04: Réduction de la méthémoglobinémie par transfert d'un électron du NADH à l'hémoglobine (Tannenbaum et Green, 1985)**

**Figure 05: Formation de nitrosamines à partir des nitrites et des amines dans le milieu acide de l'estomac (L'hirondel, 1996)**

**Figure06 : Bassin hydrologique, bassin hydrogéologique et aquifère.(d'après Margat et Castany).**

**Figure 07 : Schéma de la nappe du Dogger de part et d'autre de la vallée du Clain**

**Figure08: Coupe schématique présentant une nappe libre et une nappe captive (les nappes du Roussillon)**

**Figure 09: Schéma du bilan hydrique simplifié SOL-PLANTE**

**Figure 10 : Principe général des phénomènes pris en compte par STICS La mise en oeuvre de STICS requiert quatre sources de données :**

**Figure 11 :la atomes d'oxygène-16 et oxygène-18**

**Figure12: Fractionnement isotopique à l'équilibre du carbone-13 à 25°C (CLARK & FRITZ, 1997, modifié).**

**Figure13: Teneurs et cheminement du carbone-13 et du carbone-14 depuis l'atmosphère jusqu'aux eaux souterraines (CLARK & FRITZ, 1997, modifié)**

**Figure14 : Processus d'évaporation et de condensation dans le cycle de l'eau.**

**Figure15 : Schéma simplifié du mécanisme de destruction de l'ozone par les radicaux chlorés issus de la photolyse des CFC (équation d'après Molina and Rowland, 1974)**

**Figure16 : Représentation simplifiée du principe de circulation par effet piston**

**Figure17 : Schéma de la méthode de prélèvement pour analyse du tritium et de l'hélium Le protocole analytique détaillé peut être trouvé dans Jean-Baptiste et al., 1992**

**figure 18 : Gamme de variation des compositions isotopiques  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  des nitrates dissous de différentes origines, dans les eaux de surface et les eaux souterraines**

**Figure 19 : (a) Evolution théorique du  $\delta^{15}\text{N}$  et de la concentration en  $\text{N-NO}_3$  au cours d'un mélange de deux eaux X et Y (ligne pleine), (b) En utilisant la représentation  $\ln \text{NO}_3$ ,**

**(D'après Mariotti et al.)**



## *Liste des tableaux*

---

<b>Tableau 01</b> : Bilan azoté mondial (millions de tonnes) pour la production végétale et la production animale (Van der Hoek, 1998).....	05
<b>Tableau 02</b> : caractéristiques de l'atome d'azote .....	07
<b>Tableau 03</b> : Résumé des normes de potabilité concernant les nitrates dans l'eau potable.....	ii
<b>Tableau04</b> : norme de qualité des eaux destinées à l'alimentation en eau potable.....	iii
<b>Tableau05</b> : Les avantages et les inconvénients des procédés d'élimination des nitrates ..	vii

# ANNEXES

## ANNEXES

### Résultats des analyses chimiques des points période (compagne Mai 2014):

Point d'eau	Année	Mois	Ca <sup>+2</sup>	Mg <sup>+2</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	OH	NO <sub>3</sub>	pH	CE μ/cm	Résidu Sec	TH	TAC
PZ49	2 014	5	80	40	58	3	138	152	229	0	4	8.3	1070	757	37	19
PZ50	2 014	5	190	75	70	3	365	226	290	0	37	8	2 200	1 426	79	24
PZ51	2014	5	72	39	75	3	164	155	168	9.6	7,2	1 045	603	33	14	

### Résultats des analyses chimiques des points période (compagne Sept 2014) :

Point d'eau	Année	Mois	Ca <sup>+2</sup>	Mg <sup>+2</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	OH	NO <sub>3</sub>	pH	CE μ/cm	Résidu Sec	TH	TAC
P1	2 014	9	180	53	310	4	700	297	226	0	2.6	7,4	2850	1788	67	19
P2	2 014	9	141	61	82	3	265	210	275	0	28.8	7.1	1580	1044	61	23
P3	2 014	9	72	48	79	3	156	160	259	0	9.1	7.2	1126	686	38	21
P4	2 014	5	72	39	75	3	164	155	168	0	9.6	7,2	1045	603	33	14

**P1** : prélèvement au niveau du de déviation.

**P2** : prélèvement forage mosquées en aval du bassin principale à de 200m du PZ50.

**P3** : prélèvement forage en aval du bassin principal.

**P4** : prélèvement forage en aval du bassin principal du PZ51. Les positions des points d'eau et

### Leur évolution de la profondeur en période des hautes eaux :

N°BIRH	N° CATALOGUE	NATURE DE POINT	X	Y	Région	juin-13	mai-14
W041-Pz 49	E007-17432	PIEZOMETR	530750	360400	Mitidja Est	PZ Coupe	46.12
W041-Pz50	E007-17433	PIEZOMETR	530100	360550	Mitidja Est	56.45	56.95
W042-Pz 51	E007-17435	PIEZOMETR	531750	361500	Mitidja Est	44.90	42.22
W042-Pz 7 Tabainet		PIEZOMETR	532375	359550	Mitidja Est	37.02	35.43

## ANNEXES

### Leur évolution de la profondeur en période des Basses eaux:

N°BIRH	N° CATALOGUE	NATURE DE POINT	X	Y	Région	09-13	09-14
W041-Pz 49	E007-17432	PIEZOMETR	530750	360400	Mitidja Est	PZ Coupe	49.96
W041-Pz50	E007-17433	PIEZOMETR	530100	360550	Mitidja Est	56.60	61.50
W042-Pz 51	E007-17435	PIEZOMETR	531750	361500	Mitidja Est	42.40	64.90
W042-Pz 7 Tabainet		PIEZOMETR	532375	359550	Mitidja Est	38.90	

### Résultats des analyses chimiques des points période bassin d'infiltration (compagne Sept 2014):

Point d'eau	Année	Mois	Ca <sup>+2</sup>	Mg <sup>+2</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub>	pH	CE μ/cm	Résidu Sec	TH	TAC
Bassin 1	2 014	5	98	45	120	5	231	238	229	4	8.3	1700	1149	43	19
Bassin 2	2 014	5	102	43	128	5	262	238	214	1.1	8.1	1700	1133	43	18
Bassin 3	2 014	5	99	48	135	5	254	244	252	1.2	8.3	1800	1151	45	21

### Résultats des analyses chimiques des points d'eaux pour 2008 :

Point d'eau	Année	Mois	Ca <sup>+2</sup>	Mg <sup>+2</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub>	Résidu Sec	CE μ/cm	pH	TH	TAC
W042-999	2008	10	164	43	110	2	208	199	300	24,0	1,64	1 015	7,3	59	24
W042-1000	2008	10	130	20	70	1	41	164	305	54,0	1,06	658	7,4	41	25
W042-1003	2008	10	150	60	130	1	142	206	433	74,0	1,72	1 065	7,3	63	35
W042-1010	2008	10	100	30	100	1	121	168	305	0,0	1,02	630	7,0	38	25
W042-09127	2008	5	130	28	69	0	104	150	326	16,0	1,89	1 172	7,4	63	17
PZ1	2008	5	150	42	54	0	115	159	320	63,0	1,22	756	7,4	55	26
PZ2	2008	5	121	42	60	0	129	195	275	7,0	1,15	713	7,4	47	22
W021-893	2008	10	208	51	177	0	290	143	529	26,0	2,30	1 427	7,1	73	43

## ANNEXES

### Résultats des analyses chimiques des points d'eaux pour 2010 :

Point d'eau	Année	Mois	Ca <sup>+2</sup>	Mg <sup>+2</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub>	pH	CE μ/cm	Résidu Sec	TH	TAC
W042-999	2010	11	142	20	93	1	150	178	293	0,0	8,2	1 320	876	44	24
W042-1000	2010	11	100	36	25	1	45	145	229	40	8	505	499	40	18
W042-1003	2010	11	164	70	60	2	130	232	433	54,0	8	1 800	1 197	70	35
W042-1010	2010	11	136	41	64	1	103	188	302	27,0	8	1 400	826	51	24
W042-09127	2010	5	182	62	157	0	167	348	465	34,0	9	2 300,0	1 293,0	71,0	37,0
PZ2	2010	5	179	57	94	11	148	200	558	8,0	7,200	1900	1 324,0	69,000	45
W021-893	2010	5	160	65	180	9	276	122	555	25,0	7	1 914	1 288	67	45

### Résultats des analyses chimiques des points d'eaux pour 2012 :

Point d'eau	Année	Mois	Ca <sup>+2</sup>	Mg <sup>+2</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub>	pH	CE μ/cm	Résidu Sec	TH	TAC
W042-999	2012	6	165	60	66	2	204	234	244	33,0	7,6	1 800	1 180	66	20
W042-1000	2012	6	133	37	10	2	41	157	244	59,0	7,5	1 000	660	48	20
W042-1003	2012	6	130	70	72	2	133	247	320	69,0	7,8	1 500	924	62	26
W042-1010	2012	6	152	44	49	2	128	214	305	52,0	7,6	1 500	984	57	25
W042-09127	2012	5	23	19	16	3	27	23	153	0,2	7,7	384	256	14	13
PZ1	2012	5	149	69	74	2	150	213	305	28,0	7,5	1 500	877	66	25
PZ2	2012	5	73	50	30	2	48	81	275	20,0	7,6	727	696	39	23
W021-893	2008	6	190	134	140	2	430	410	397	100,0	7,7	2 800	1 814	103	33

## ANNEXES

### Résultats des analyses chimiques des points d'eaux pour 2014 :

Point d'eau	Année	Mois	Ca <sup>+2</sup>	Mg <sup>+2</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub>	pH	CE μ/cm	Résidu Sec	TH	TAC
W042-999	2014	10	182	32	59	2	195	198	244	34,0	7,8	1 760	1 005	59	20
W042-1000	2014	10	132	9	10	2	43	145	229	40,0	7,6	1 010	613	37	19
W042-1003	2014	10	169	50	67	2	102	216	412	72,0	7,6	1 780	999	63	34
W042-09127	2014	10	181	57	95	3	226	281	336	65	7,8	1 980	1 232	69	28
PZ49	2014	10	80	40	58	3	138	152	229	4,0	8,3	1 070	767	37	19
PZ50	2014	5	190	75	70	3	365	226	290	37,0	8,0	2 200	1 426	79	24
W021-893	2014	5	212	41	145	8	312	122	549	36,0	7,4	2 480	1 423	70	45
PZ51	2014	5	72	39	75	3	164	155	168	9.6	7,2	1 045	603	33	14

## ANNEXES

## ANNEXES

# Annexe A : généralités sur les nitrates

---

## **I. Réglementation sur la potabilité de l'eau**

Les normes de qualité de l'eau potable sont très rigoureuses. C'est la garantie d'une eau de qualité. Les normes s'appuient en général sur les travaux médicaux établissant les doses maximales admissibles (DMA). Sur cette base, on calcule la quantité maximale qui peut être apportée par l'eau, en prenant une confortable marge de sécurité, c'est-à-dire tout dépassement de la norme ne comporte pas nécessairement un risque pour le consommateur, par exemple, lorsque la teneur maximale de l'eau en nitrates est fixée à 50 mg/l, cela ne signifie pas qu'une teneur de 60 mg/l comporte un risque immédiat d'intoxication (OMS, 2008).

La norme concernant la concentration de nitrates dans l'eau potable est basée sur la prévention du risque de méthémoglobinémie. Bien que le risque à long terme dû au potentiel cancérigène des nitrates via la formation de nitrosamines ne soit pas pris en compte pour la détermination de la norme de nitrates dans l'eau potable, on considère prudent de minimiser l'exposition à ces composés pour l'ensemble de la population (Santé Canada, 1992).

### **1) Norme algérienne**

La norme algérienne de l'eau de consommation humaine pour les nitrates, a été fixée à 50 mg/l (JORA, 2011).

### **2) Norme de l'OMS :**

La valeur guide maximale de l'OMS pour les teneurs en nitrates dans les eaux de consommation est de 50 mg/l (OMS, 2008).

### **3) Norme européenne :**

La Communauté européenne a créé un niveau maximum de contaminant de nitrates 50 mg/l et un niveau recommandé de 25 mg/l (CE, 2003).

# Annexe A : généralités sur les nitrates

---

## 4) Norme française :

La directive européenne 98/83/CE du 3 novembre 1998 et sa transposition en droit français par décret n°2001-1220 du 20 décembre 2001, codifié en 2003 dans le code de la santé publique, mentionnent une limite de qualité de 50 mg/l pour les nitrates (Memotec, 2006).

## 5) Norme américaine :

L'agence de protection de l'environnement des Etats-Unis a fixé à 45 mg/l la quantité de nitrates à ne pas dépasser dans l'eau de consommation (USEPA, 1991).

Les normes précitées sont résumées dans le tableau ci dessous.

**Tableau 03** : Résumé des normes de potabilité concernant les nitrates dans l'eau potable

Normes de potabilité pour les nitrates				
Algérienne	OMS	Européenne	Française	Américaine
JORA, 2011	OMS, 2008	2003/CE	98/83/CE	USEPA, 1991
50 mg/l	50 mg/l	50 mg/l	50 mg/l	45 mg/l

# Annexe A : généralités sur les nitrates

---

## II.les tenures limites :

la réglementation fixe a 50mg/l sans possibilité de dérogation, la concentration maximal admissibles dans les eaux destines à consommation humaines.

les normes utilises par la communauté européenne pour certaines éléments chimique sont donnes dans le tableau suivante :(4)

Paramètres	Normes recommandes (mg/l)	Normes permissibles (mg/l)
Ca <sup>+</sup> (calcium)	75	200
Na <sup>+</sup> (sodium)	20	100
Mg <sup>+</sup> (magnium)	50	150
Cl <sup>+</sup> (chlore)	200	600
K <sup>+</sup> (potassium)	-	10
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (soufre)	200	400
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (nitrate)	<50	100
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (nitrite)	<0.01	-
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (ammoniacale)	<0.5	-
PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (phosphate)	<0.5	-

Tableau04 : norme de qualité des eaux destines a l'alimentation en eau potable

# **Annexe A : généralités sur les nitrates**

---

# Annexe B : Mécanisme de transfert des nitrates dans les aquifères

---

## Procédés d'élimination des nitrates :

### **Traitements physicochimiques :**

#### **la dénitratation**

Il s'agit d'un procédé physico-chimique où l'on utilise des résines échangeuses d'ions. sont des produits synthétiques possédant des fonctions chimiques actives capables, sous certaines conditions, d'échanger certains ions contre d'autres. On distingue les résines cationiques, les résines anioniques.

#### **L'osmose inverse**

L'osmose inverse est l'une parmi des nombreuses techniques dites membranaires,. Le principe de cette technique consiste à appliquer une pression supérieure à la pression osmotique de la membrane. Le dispositif est constitué de deux compartiments séparés par une membrane semi perméable, sous l'action d'une certaine pression, la membrane laisse passer l'eau et s'oppose au passage des solutés, conduisant ainsi à la formation d'une eau pure (perméat). La pression appliquée et la concentration du soluté sont des facteurs qui influent sur le rendement, qui est de l'ordre de 45% (Wehbe, 2008).

Cette technique, bien que développée pour le dessalement des eaux de mer ou saumâtres, reste limitée pour la dénitratation. Pour information, les teneurs obtenues en nitrates sont inférieures à 10 mg/l (Ratel et Debrieu, 2002).

#### **Electrodialyse**

L'électrodialyse est un procédé électro-membranaire largement utilisé, en particulier pour le dessalement des eaux saumâtres et la ré-concentration de chlorure de sodium de l'eau salée. Elle traite l'eau par élimination sélective des ions indésirables à travers une membrane semi-perméable et perméable. Les ions sont passés à travers la membrane à partir du compartiment le moins concentré vers une solution concentrée grâce à l'application d'un courant électrique (Wu, 2006).

# Annexe B : Mécanisme de transfert des nitrates dans les aquifères

---

## Echange d'ions :

L'échange d'ions est un procédé dans lequel les ions d'une certaine charge contenus dans une solution sont éliminés de cette solution par adsorption sur un matériau solide (l'échangeur d'ions), pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide. Le procédé d'échange d'ions semble le plus adapté pour les petits fournisseurs d'eau contaminée par les nitrates en raison de sa simplicité, efficacité, sélectivité, régénération et son coût relativement faible. Plusieurs projets de recherche ont été effectués dans ce cadre (Wu, 2006) :

## Traitements biologique

Il est intéressant de rappeler dans un premier temps, que la réduction du nitrate ou du nitrite ne conduit pas toujours à la production d'azote moléculaire. En effet, deux autres réactions peuvent se produire et surtout interférer avec la dénitrification : les réactions de réduction assimilatrice et de réduction dissimilatrice en azote ammoniacal.

## Réduction assimilatrice

En absence d'azote ammoniacal dans le milieu, le nitrate ou le nitrite peuvent être utilisés comme sources d'azote. Cette réduction du nitrate en azote ammoniacal est une réaction endergonique indépendante de la concentration en oxygène et réalisée aussi bien par les Eucaryotes que les Procaryotes tels que des *Azotobacter* ou des *Pseudomonas* (Tiedje, 1988 ; Martin, 1979).

## Réduction dissimilatrice en azote ammoniacal

Cette réaction implique la conversion du nitrate en azote ammoniacal qui n'est alors pas incorporé dans une molécule organique. Elle est généralement associée à des zones anoxiques. Cette réduction est réalisée par un nombre de bactéries beaucoup plus important que ce qui était supposé initialement (Stouthamer, 1988 ; Tiedje, 1988). Ces bactéries sont généralement fermentaires, anaérobies strictes. La plupart des

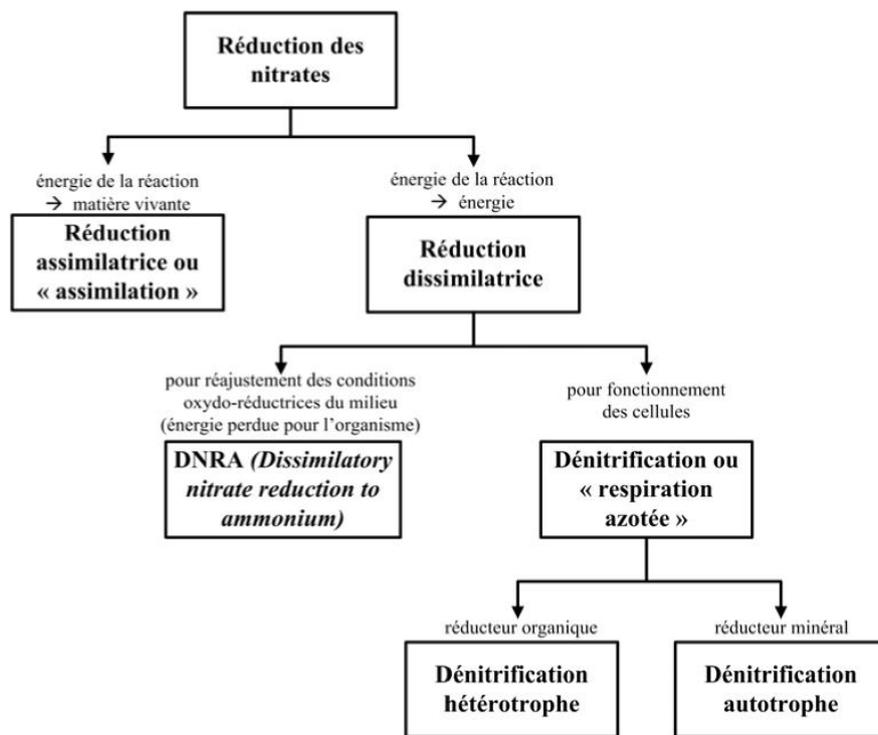
# Annexe B : Mécanisme de transfert des nitrates dans les aquifères

études a porté sur la réduction du nitrite en azote ammoniacal. Des enzymes ont été purifiées .

## Dénitrification

dénitrification La est un procédé anaérobie, qui utilise l'oxygène des nitrates, pour oxyder, soit la matière organique (dénitrification organotrophe), soit des substances minérales (dénitrification lithotrophe). La dénitrification organotrophe est également hétérotrophe, les bactéries intervenantes utilisent également du carbone organique pour leur synthèse cellulaire. Par contre, les bactéries de la dénitrification lithotrophe sont authotrophes, car elles consomment, pour la synthèse cellulaire, le CO<sub>2</sub> dissous dans l'eau, ou lié sous forme de bicarbonates.

Elle est réalisée par des bactéries du type *Paracoccus denitrificans* et *Alcaligenes eutrophus*



**Figure : Schéma synthétique de l'ensemble des types de réductions des nitrates dans le milieu naturel (Tiedje et al)**

### II.3. Les avantages et les inconvénients des procédés d'élimination des nitrates :

Procédé	Avantages	Inconvénients	vi
---------	-----------	---------------	----

# Annexe B : Mécanisme de transfert des nitrates dans les aquifères

<b>Biologique</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Rejets exempts de nitrates,</li> <li>• Probabilité faible de formation de sous-produits toxiques,</li> <li>• Spécifique des nitrates,</li> <li>• Faible concentration.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Rendement acceptable dans un domaine de température entre 5°C à 75°C,</li> <li>• Surveillance suivie.</li> </ul>
<b>Résines échangeuses d'ions</b>	<p style="text-align: center;">Fiable en toutes circonstances,</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Adaptable à un fonctionnement automatique peu sensible aux basses températures.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dépend de la qualité de l'eau brute : si SO<sub>4</sub> trop élevée, et en Cl si cycle chlorures,</li> <li>• Non spécificité des espèces retenues (SO<sub>2</sub>, Cl<sup>-</sup>),</li> <li>• Risque de relargage,</li> <li>• Nécessité d'une régénération,</li> <li>• L'eau traitée peut être corrosive,</li> <li>• Rejets très concentrés en</li> </ul>
<b>Osmose inverse</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Procédé bien maîtrisé</li> <li>• fiable en toutes circonstances,</li> <li>• Peut fonctionner en automatique,</li> <li>• La composition de l'eau brute a peu d'importance.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Modifie la qualité de l'eau initiale (l'eau traitée peut être corrosive),</li> <li>• Non spécificité des espèces retenues,</li> <li>• Nécessité un prétraitement et quelquefois un post-traitement,</li> <li>• Problème d'évacuation des <u>éluats riches en nitrates</u></li> </ul>
<b>Electrodialyse sélective</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ne nécessite pas de régénération.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Spécificité moyenne pour des rendements limités,</li> <li>• Nécessité d'un prétraitement,</li> <li>• Présence de rejets concentrés.</li> </ul>

**Tableau05** : Les avantages et les inconvénients des procédés d'élimination des nitrates

	<u>Page</u>
<b>Remerciement</b>	I
<b>Dédicace</b>	II
<b>Résumé</b>	I
<b>Sommaire</b>	IV
<b>Liste des figures</b>	VII
<b>Liste des tableaux</b>	VIII
<b>Liste d'abréviation</b>	IX
<b>Introduction générale</b>	

## **Chap. I : généralités sur les nitrates**

<b>I. Introduction</b> .....	<b>01</b>
I.1.Le cycle d'eau	
I.2.Le cycle biologique	
I.3.Le cycle du carbone	
<b>II. Les Formes d'azote et le cycle de l'azote</b> .....	<b>03</b>
II.1.Fixation	
II.2.Assimilation	
II.3.Ammonification	
II.4.Nitrification	
II.5.Dénitrification	
<b>III. Les caractéristiques physico-chimiques des nitrates</b> .....	<b>07</b>
<b>IV. Origine des nitrates dans la nappe aquifère</b> .....	<b>08</b>
IV.1.Origine agricole	
IV.2.Origine urbaine	
IV.3.Origine industrielle	
<b>V. Les différents types de pollution</b> .....	<b>13</b>
V.1.Pollution temporaire et pollution chronique	
V.2.Pollution ponctuelle et pollution diffuse	
<b>VI. Vulnérabilité des nappes à la pollution par les nitrates</b> .....	<b>14</b>
<b>IV. Les effets de nitrates</b> .....	<b>15</b>
CONCLUSION.....	20

## **Chapitre II : Mécanismes de transfert des nitrates dans les aquifères**

<b>I. Introduction</b>	
I.1.Définitions.....	21
I.1.1.Le bassin hydrologique	
I.1.2.Un aquifère :	
I.1.3.Une nappe :	
Nappe libre	
• Nappe alluviale	
• Nappe karstique	
• Nappe captive	
<b>II. Mécanismes de transfert des nitrates</b> .....	<b>24</b>
II.1.Les processus de transfert des nitrates	
II.1.1.Transfert physique	
II.1.1.1. Caractéristiques du sol	

II.1.2.Le Transfert chimique	
II.1.3.Le transfert biologique	
II.2.Le transfert de nitrates des aquifère vers l'oued .....	25
II.3..Le transfert dans le continuum zone non saturée-ZFN-nappe.....	26
II.4.Du sol aux nappes .....	27
II.5.Transfert au à l'intérieur des nappes.....	28
<b>III.L'évolution de la contamination par les nitrate.....</b>	<b>28</b>
III.1.Qu'est-ce qu'un modèle	
III.1.1.Le modèle hydrogéologique MODCOU	
III.1.2.Le modèle agronomique STICS	
CONCLUSION.....	32
<b>Chapitre III : Les méthodes de l'évaluation le temps de résidence de nitrates dans les aquifères</b>	
<b>I. Introduction.....</b>	<b>33</b>
<b>II. Les traceurs radioactifs .....</b>	<b>34</b>
II.1.Isotopes du carbone	
II.1.1. Définition d'un isotope	
II.1.2. La notion de fractionnement isotopique	
II.1.3.Les isotopes radioactifs.	
<b>II.2. Le carbone minéral dissous dans les eaux souterraines .....</b>	<b>36</b>
<b>II.3. Traçage isotopique du carbone minéral total dissous .....</b>	<b>36</b>
II.3.1.Le carbone -13 dans les systèmes carbonés	
II .3.1.1.Principe réservoir	
II.3.1.1.1.Le CO <sub>2</sub> atmosphérique	
II.3.1.1.2.Le CO <sub>2</sub> biogénique	
II.3.1.1.3.Le CO <sub>2</sub> mantellique profond	
II.3.2.Les carbonates d'origine	
<b>II.3. 2.Fractionnement du carbone -13, du co<sub>2</sub> gazeux au CMTD.....</b>	<b>37</b>
<b>II.4.La datation des eaux à l'aide du carbone -14.....</b>	<b>38</b>
II.4.1. Origine du carbone-14 dans les eaux souterraines	
II.4.1.1.Origine atmosphérique	
II.4.1.2.Origine anthropique	
II.4.1.3.Origine radiogénique :	
<b>III. Variations des teneurs en carbone-14 atmosphérique .....</b>	<b>39</b>
<i>III.1.Décroissance radioactive et datation des eaux</i>	
<b>V.Autres méthodes de datation .....</b>	<b>41</b>
<b>V.1.chlorofluorocarbone .....</b>	<b>41</b>
<i>V.1.1.généralités :</i>	
<i>V.1.2.Le principe de datation a l'aide des CFC</i>	
<b>VI.2.L'hexafluorure de soufre (SF<sub>6</sub>) .....</b>	<b>44</b>
<b>VI.3. ....</b>	<b>45</b>
<i>VI.3.1.Incertitudes sur la méthode</i>	
<i>VI.3.2.Echantillonnage et analyse</i>	
<b>VI .4.La modélisation numérique.....</b>	<b>47</b>
<i>VI.4.1.Principe</i>	
<i>VI.4.2.Intérêt et limites de la modélisation numérique</i>	

**VII. Utilisation des traceurs pour estimer l'origine des contaminants.....49**

**IX. 1. Les isotopes de l'azote et de l'oxygène des nitrates ( $\delta^{15}\text{N}$ - $\text{NO}_3$  et  $\delta^{18}\text{O}$ - $\text{NO}_3$ )**

IX.1. Les nitrates issus des engrais minéraux :

IX.2. Les nitrates issus des déchets organiques agricoles et humains :

IX.3. Les nitrates issus de la minéralisation de la matière organique des sols :

Conclusion.....55

**Conclusion générale**

**Liste de bibliographie**

**Annexe A**

**Annexe B**

# Conclusion Générale

---

Les nitrates sont naturellement présents dans l'environnement. Ils y sont nécessaires pour le développement des plantes mais en faible quantité. La contamination des eaux par ces éléments résulte d'apports excessifs liés aux activités humaines : engrais chimiques ou organiques, élevage, rejets domestiques et industriels.

Les modèles hydrologique et agronomique, développé par INRA, assure la modélisation d'une partie du cycle de l'azote selon les différents milieux, les diverses activités agricoles et compte tenu des fluctuations climatiques. Il permet non seulement la détermination du flux de nitrates lessivés également des éléments concernant la consommation en nitrates par des plantes.

Les contrôles sur le transfert du nitrate dans les aquifères peuvent avoir plusieurs origines. Le nitrate est un élément réactif et peut être impliqué dans des phénomènes biogéochimiques et notamment dans des réactions d'oxydoréduction. Sa forte solubilité le rend dépendant également des phénomènes hydrologiques. Du sol à la rivière, le nitrate peut emprunter multiples chemins, à travers les milieux non saturés ou à travers la nappe. Il paraît donc nécessaire de cerner les mécanismes clés à la base de l'évolution des concentrations en nitrate dans la rivière.

La connaissance du temps de résidence de l'eau dans chacun des compartiments hydrogéologiques qui peuvent être mis en évidence dans les études hydro chimiques, est une donnée essentielle pour contraindre les possibilités d'exploitation du réservoir, le temps de réponse de l'écosystème à un changement de pratiques agricoles ou à une action de reconquête du milieu, et donc pour optimiser la gestion de la ressource en eau. De plus, fournir des outils de gestion de la ressource en eau potable aux acteurs locaux, mais aussi de mieux contraindre le fonctionnement de ces aquifères.

A l'avenir, nous souhaitons que soient parfaitement connus la disponibilité des données agricoles, la localisation dans l'espace et l'enregistrement de l'évolution dans le temps des apports en azote par l'épandage d'engrais et les exportations d'azote par les cultures. La mise à disposition d'une carte annuelle des cultures est nécessaire.

## Références Bibliographie

---

- [01] : **BEAUCHAMP.J.** , 2006 : L'eau souterraine : éléments d'hydrogéologie. Université de Picardie Jules Verne
- [02] : **THIOLLET P** , 1990 : les nitrates En question argumentaire SNIE
- [03] : **OIEAU** « office internationale de l'eau » 1992. Elimination des nitrates d'eaux potables. Etude de synthèse.
- [03] : **MARTIN G**, 1979. Le problème de l'azote dans les eaux. Edition Tech & Doc
- [04] : **DEGREMONT** , 2005. Mémento technique De l'eau. 10<sup>ème</sup> édition Lavoisier, technique et documentation, paris
- [05] : **GROSCLAUDE G**, 1999. L'eau : usage et polluants ; INRA édition 210p
- [06] : **Frédéric HUNEAU** : Fonctionnement hydrogéologique et archives Paleoclimatiques d'un aquifère profond méditerranée  
Etude géochimique et isotopique du bassin miocène de Valréas (Sud-est de la France)
- [07] : Utilisation des outils isotopiques pour la délimitation des aires d'alimentation des captages destinés à l'alimentation en eau potable  
Rapport final BRGM/RP-59729-FR mars 2011
- [08] : **Kheliel Oussama** : Etude du pouvoir adsorbant du charbon actif pour dénitrification des eaux souterraines  
**Magister Hydraulique** : Option : Hydraulique Urbaine et Ouvrages
- [09] : **Jérôme Molénat** : Hydrologie et transfert de substances dissoutes dans les aquifères superficiels  
Université de Rennes 1 Mention : Sciences de la Terre
- [10] : **Melle Mammeri Lamia ,2007** : étude de la réaction de dénitrification par l'utilisation du succinate de sodium comme source de carbone. Magister en chimie analytique, physique et environnement. Option chimie de l'environnement. Université Mentouri Constantine.
- [11] : **Mamadou sall** : transfert de nitrate à travers la zone non saturée du sol vers la nappe phréatique de la zone des Niayes : caractérisation et modélisation  
Juillet 2010
- [12] : Détermination du temps de résidence des eaux souterraines : application au transfert d'azote dans les aquifères fractures hétérogènes
- [13] : étude de la pollution de la nappe alluviale de haute de Cheliff par les nitrates
- [14] : **BEAUDON NICOLAS** ; experimental analysis and modeling of the effects of cropping practices on mon point nitrate pollution of a deep aquifer in an farming area
- [15] : **Margat et Castany** : les systèmes aquifères  
[Http://www.u-picardie.fr/~beaucham/cours.qge/du-7.htm](http://www.u-picardie.fr/~beaucham/cours.qge/du-7.htm)  
18/11/2003
- [16] : L'azote et l'acide nitrique (cours) Chimie minérale descriptive
- [17] : Évolution des nitrates dans les eaux souterraines
- [18] : la pollution de bassin du sein par les nitrates
- [19] : **Jérôme molenat** : Rôle de la nappe sur les transferts d'eau de nitrate dans un bassin versant agricole. Etude expérimentale et modélisation  
Thèse de Doctorat de l'Université de Rennes  
Mars 1999