

Caractérisation de l'inertie des systèmes aquifères vis-à-vis des pollutions diffuses d'origine agricole : application à la plaine de l'Ain

Rapport final

BRGM/RP-59754-FR
décembre 2011


Étude réalisée dans le cadre des projets de Recherche du BRGM

L. Gourcy, E. Buscarlet, N. Baran, N. Surdyk, D. Thiéry, F. Levillon

Vérificateur :

Nom : A. Winckel

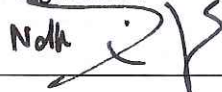
Date : 10/02/2012

Signature : 

Approbateur :

Nom : N. Dorfliger

Date : 6/02/2012

Signature : 

En l'absence de signature, notamment pour les rapports diffusés en version numérique, l'original signé est disponible aux Archives du BRGM.

Le système de management de la qualité du BRGM est certifié AFAQ ISO 9001:2008.

Mots clés : nitrates, pesticides, eaux souterraines, plaine de l'Ain

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante : Gourcy L., Buscarlet E., Baran N., Surdyk N., Thiéry D., Levillon F. (2011) – Caractérisation de l'inertie des systèmes aquifères vis-à-vis des pollutions diffuses d'origine agricole : application à la plaine de l'Ain. BRGM/RP-59754-FR. 47 Ill., 86 pp., 4 Annexes.

Synthèse

Afin de répondre à la question de la détermination du temps de réponse des hydrosystèmes souterrains à des modifications de pratiques agricoles, un projet de recherche financé par l'Agence de l'eau Rhône Méditerranée et Corse et le BRGM a été initié en 2008. L'objectif général de ce projet est de développer une approche intégrée visant à évaluer la faisabilité et l'efficacité environnementale de différentes mesures de lutte contre les pollutions diffuses d'origine agricole concernant les aquifères alluviaux/fluvio-glaciaires pour garantir le retour au bon état de la masse d'eau comme l'exige la directive cadre européenne sur l'eau (DCE).

La préparation des données, la description des opérations 2008 et 2009 de l'étude et l'interprétation complète des données chimiques et isotopiques et des résultats des mesures de pesticides par tests ELISA se trouvent dans les rapports précédents de l'étude (Gourcy *et al.*, 2008 et Gourcy *et al.*, 2010).

Pour simuler l'évolution future de la qualité de la nappe et plus particulièrement des concentrations en nitrates, un modèle de transport a été mis en place, couplant un modèle de transfert de nitrates dans la zone non-saturée depuis la surface jusqu'à la nappe (BICHE) et un modèle hydrodynamique de nappe (MARTHE). Par nécessité, le modèle a été calé sur l'ensemble de la plaine de l'Ain même si le cadre de l'étude concernait plus particulièrement le sud de cet aquifère. La description des deux modèles se trouve dans les rapports antérieurs (Gourcy *et al.*, 2008 ; Gourcy *et al.*, 2010).

Après le calage préalable et indépendant de ces deux modèles, ils ont été couplés pour simuler, dans un premier temps, la concentration des eaux en nitrates observée de 1975 à 2009 dans la plaine de l'Ain. Le calage a mis en évidence que les ordres de grandeur des concentrations sont globalement bien reproduits et que la distribution des nitrates dans la plaine est concordante avec la réalité.

L'approche couplée montre toutefois des limites : les tendances saisonnières et interannuelles sont peu prises en compte et les ordres de grandeur simulés restent entachés de l'imprécision inhérente à ce type de modèle. Cependant, on peut considérer qu'à cette étape de l'étude la compréhension des modes de transferts (ou modèle conceptuel) des nitrates sur le secteur d'étude est atteinte. Les résultats globalement satisfaisants obtenus lors du calage autorisent l'utilisation du modèle pour simuler des scénarios tendanciels d'évolution de pratiques agricoles, leurs impacts sur la qualité de la nappe et, par conséquent, de juger de leurs efficacités ou non.

Quatre scénarios d'évolution dans les implantations culturales sont testés avec le modèle couplé pour simuler l'évolution des concentrations en nitrates dans la nappe alluviale jusqu'en 2030. Deux scénarios non réalistes (arrêt des cultures et continuité des pratiques actuelles) ont permis d'évaluer l'inertie de la nappe et la réversibilité de la contamination en nitrates. Les résultats de ces modèles indiquent que *i)* si les

applications en fertilisants s'arrêtent, la concentration en nitrates augmente d'abord légèrement puis diminue dans la nappe, avec un taux de décroissance plus ou moins élevé selon les secteurs et *ii*) si les pratiques actuelles restent inchangées, la concentration atteint un palier ou augmente légèrement dans certains secteurs, atteignant des concentrations supérieures à 50 mg.l⁻¹.

Une réflexion préalable avec les acteurs agricoles présents sur le territoire (Chambre d'Agriculture de l'Ain, Direction Départementale des Territoires de l'Ain, Arvalis, Chambre Régionale d'Agriculture Rhône-Alpes, AGRIDEV) se basant sur une analyse des pratiques agricoles historiques, existantes et les évolutions potentielles effectuée dans le cadre du projet CALIPSEAU-ECO (Hérivaux *et al.*, 2011) a conduit à retenir deux scénarios de tendances d'évolution pouvant être envisagés :

- le développement d'une agriculture ultra-compétitive (scénario A) au dépend de contraintes environnementales,
- le développement d'une agriculture raisonnée (scénario B), respectant des normes sanitaires et environnementales strictes.

La simulation de ces scénarios à l'aide du modèle couplé conduit aux constatations suivantes :

- le scénario A a des conséquences importantes sur la qualité de la nappe, avec une augmentation progressive de la teneur en nitrates. Sous Saint-Vulbas, entre Ain et Rhône, le modèle indique une augmentation des concentrations en nitrates avec, sur l'ensemble du secteur, des concentrations supérieures au seuil de 50 mg.l⁻¹ dès 2021.
- le scénario B prévoit une décroissance lente mais soutenue de la teneur en nitrates dans la nappe, avec une concentration des eaux souterraines qui descend globalement en dessous de 40 mg.l⁻¹ dès 2021.

Les eaux du secteur sud de la plaine de l'Ain montrent une relative homogénéité des concentrations en éléments dissous d'origine naturelle (Ca, Mg, Na, K, HCO₃). Pour les nitrates, majoritairement d'origine anthropique, on note une augmentation des concentrations le long des lignes de flux de l'amont vers l'aval. Les apports anthropiques se traduisent par un enrichissement des concentrations en nitrates sur le secteur de Sainte-Julie à Loyettes ainsi qu'une légère augmentation des teneurs en sulfates et en chlorures en rive gauche de la rivière Ain. Ces apports masquent en partie l'évolution naturelle des paramètres chimiques. Les outils de la chimie classique comme les outils de datation (CFC-11, CFC-12, CFC-113 et SF₆) montrent une variabilité spatiale qui peut être imputée aux variations des types de sols, des caractéristiques de l'aquifère (perméabilité notamment) et des diverses pressions exercées sur la ressource en eau. Les eaux de la nappe alluviale sont relativement anciennes pour un aquifère de ce type avec 26% des eaux de moins de 4 ans de temps moyen de résidence, 35% des eaux de 5 à 8 ans et 39% des eaux de 9 à 18 ans.

La présence de pesticides dans les eaux souterraines au niveau de plusieurs captages mise en évidence par des tests ELISA et des analyses ponctuelles (Gourcy *et al.*, 2008) a amené à étudier plus précisément l'atrazine et le métolachlore ainsi que quelques métabolites de ces deux phytosanitaires. Deux types de travaux ont été effectués en laboratoire afin de cerner les processus de sorption et de dégradation de ces phytosanitaires dans la plaine de l'Ain. Du fait des pratiques actuelles et passées dans la plaine, il a été jugé pertinent de travailler sur le S-métolachlore, un herbicide largement utilisé dans le secteur sur cette culture et ses deux principaux produits de dégradation, l'ESA métolachlore et l'OXA métolachlore. De même l'atrazine et un de ses produits de dégradation, la dééthylatrazine ont été pris en compte.

Dix points de prélèvements de sols agricoles ont été sélectionnés afin de prendre en compte la variabilité des types de sols et d'obtenir des données pour les sols les plus représentés sur la zone d'étude. L'horizon 0-20 cm a été prélevé dans 6 cas. Des solides plus profonds (jusqu'à 570 cm) ont également été étudiés. Ces sols proviennent des carrières de Saint-Vulbas et Sainte-Julie. Les teneurs en matière et carbone organique varient de valeurs assez classiques pour des sols agricoles (environ 2% pour le CO) à des teneurs très faibles (0,4% de CO), plus caractéristiques des horizons profonds. La Capacité d'Echanges Cationiques (CEC) fluctue de 2 à 15 meq/100g. Les sols sont légèrement basiques à légèrement acides. Les fractions granulométriques montrent des sols plus ou moins argileux ou sableux. Enfin, les teneurs en CaCO₃ sont extrêmement contrastées.

Compte-tenu de la probable compétition entre les processus de sorption et de dégradation, il est difficile de juger a priori du plus grand risque de lessivage vers les eaux souterraines d'une molécule comparativement à une autre. Il est toutefois clair que la sorption et la dégradation étant très limitées dans les horizons profonds pour toutes les substances, celles qui auront dépassé les horizons de sols superficiels risquent de migrer vers les eaux souterraines sans que le flux ne soit très significativement diminué. En revanche, un effet retard entre l'eau et la substance pourrait être enregistré du fait des processus de sorption. Ainsi, les métabolites apparaissent avec une mobilité plus importante en termes de vitesse que les molécules mères.

Pour les horizons de surface, la dééthylatrazine étant moins minéralisée que l'atrazine et les constantes de sorption k_f étant également inférieures, une plus grande mobilité de la dééthylatrazine par rapport à l'atrazine apparaît très probable. Ceci pourrait alors expliquer les plus fortes teneurs en dééthylatrazine par rapport à l'atrazine observées dans les eaux souterraines. A cela s'ajoute l'absence d'application d'atrazine depuis 2003 qui est un élément supplémentaire pouvant expliquer la prédominance de dééthylatrazine par rapport à la molécule mère.

Pour le métolachlore et ses dérivés, la quantité minéralisée est variable d'un horizon de surface à un autre avec une minéralisation plus limitée pour l'ESA métolachlore dans certains solides. De plus, compte-tenu de la faible sorption des dérivés ESA et OXA vs le métolachlore ou le S-métolachlore, il n'est pas surprenant de détecter la présence de ses métabolites dans les eaux souterraines à des teneurs pouvant être supérieures à celles de la molécule mère. Bien que l'ESA soit légèrement plus

adsorbée que l'OXA, la plus grande minéralisation de l'OXA peut expliquer une présence en quantités plus importantes d'ESA vs OXA dans les eaux souterraines. De plus, dans le dossier d'homologation du S-métolachlore, il est précisé que l'ESA métolachlore est produit à hauteur de 12,4 % de la molécule mère contre 10,9 % pour l'OXA métolachlore. Une apparition en quantité plus importante d'ESA vs. OXA ainsi qu'une minéralisation plus limitée de l'ESA pourrait expliquer une présence plus importante dans les eaux souterraines.

Les métabolites du métolachlore sont moins adsorbés que la dééthylatrazine sur les horizons de surface étudiés ici. De plus, l'ESA semble moins minéralisé dans certains horizons de sols que la dééthylatrazine ce qui peut laisser penser, si les quantités initiales de ces 2 substances étaient équivalentes, que l'ESA pourrait présenter des teneurs supérieures à celles de la dééthylatrazine dans les eaux souterraines. Toutefois, la comparaison entre les deux herbicides (atrazine/métolachlore) et entre leurs métabolites est délicate dans la mesure où les usages sont différents et notamment les doses appliquées.

Un suivi de quelques molécules phytosanitaires et de certains de leurs produits de dégradation a été réalisé dans les eaux souterraines à une fréquence mensuelle entre juillet 2009 et octobre 2011. Les deux points d'eau, Brotteaux à Loyettes et la source de Gua à Blyes, montrent une présence systématique d'atrazine et de dééthylatrazine. Au niveau de la source de Gua, les teneurs en métolachlore fluctuent de façon importante avec 3 pics bien distincts atteignant, pour le plus important $0,9 \mu\text{g.l}^{-1}$. Pour le captage de Loyettes, l'évolution des teneurs en métolachlore est assez différente. En effet, un pic jusqu'à $1,6 \mu\text{g.l}^{-1}$ a été observé au début du suivi puis les concentrations varient ensuite entre 0,1 et $0,3 \mu\text{g.l}^{-1}$.

Au niveau de la plaine de l'Ain, une contamination des eaux souterraines par les produits phytosanitaires est donc observée. Compte-tenu du fonctionnement hydrodynamique du site et des propriétés intrinsèques des molécules, la contamination résulte à la fois de pratiques anciennes et de pratiques plus actuelles. Outre la présence des molécules mères (substances actives), la détection des produits de dégradation est à mentionner.

Une étude hydrogéologique complète, intégrant les paramètres dynamiques et qualitatif de l'état de la masse d'eau et utilisant un grand nombre de données agricoles ainsi que des chroniques de suivi de la qualité et hauteurs des eaux a permis de construire un modèle de transfert des nitrates des sols vers la nappe tenant compte d'une certaine variabilité spatiale des pratiques agricoles et des caractéristiques hydrogéologiques de l'aquifère fluvio-glaciaire étudié. Le modèle, une fois calibré par l'utilisation des chroniques d'évolution des nitrates dans les eaux souterraines, de la connaissance de la variabilité spatiale des concentrations et des paramètres hydrodynamiques, peut être utilisé pour simuler divers scénarios d'évolution de la qualité de la ressource en eau. L'estimation de l'efficacité en termes de diminution des concentrations en nitrates suite à des changements de pratiques agricoles localisées à des « secteurs homogènes » de quelques dizaines de km^2 est réalisable tout en prenant compte de l'incertitude du modèle.

La démarche scientifique proposée ici peut être reproduite pour d'autres aquifères de tous contextes hydrogéologiques à l'exception des systèmes fracturés et karstiques. Dans ces contextes, il conviendrait d'utiliser des modèles de transfert de nitrates dans les sols et vers la nappe différents. Les deux modèles utilisés (constituant maintenant un modèle couplé unique) sont également bien adaptés à l'échelle de travail choisie, la masse d'eau ou l'aquifère.

Sommaire

1. Introduction	15
2. Modélisation du transfert des nitrates	19
2.1. OBJECTIFS ET METHODOLOGIE	19
2.2. ESTIMATION DES TRANSFERTS DE NITRATES EN ZONE NON-SATUREE	21
2.2.1.Approche à l'aide du modèle BICHE et zonage	21
2.2.2.Modélisation hydrologique	22
2.2.3.Modélisation chimique	23
2.3. CALAGE DU MODELE COUPLE	24
2.3.1.Hypothèses de modélisation	24
2.3.2.Restitution des chroniques de concentrations mesurées	25
2.3.3.Restitution des campagnes de mesures	26
2.3.4.Synthèse des résultats	29
2.4. SCENARIOS TENDANCIELS.....	29
2.4.1.Arrêt des cultures – scénario 0.....	30
2.4.2.Pérennisation des pratiques actuelles – scénario C.....	31
2.4.3.Agriculture ultra-compétitive - Scenarior A	33
2.4.4.Agriculture à haute performance environnementale - scénario B.....	34
2.4.5.Synthèse des scénarios	35
3. Synthèse des apports des outils géochimiques	39
3.1. RAPPEL DES MOYENS MIS EN ŒUVRE ET CONTEXTE.....	39
3.2. PRESENTATION DE LA QUALITE CHIMIQUE DES EAUX DE LA PLAINE DE L'AIN	40
3.3. PARAMETRES INDICATEURS DE L'EVOLUTION DES EAUX DANS LE SYSTEME.....	43
3.3.1.Evolution spatiale des paramètres physico-chimiques	43
3.3.2.Répartition des concentrations en nitrates dans la partie sud de l'aquifère de la plaine de l'Ain	44
3.3.3.Les outils de datation des eaux	49
4. Produits phytosanitaires dans la plaine de l'Ain	53

4.1. LES PROCESSUS GOUVERNANT LE DEVENIR DES PRODUITS PHYTOSANITAIRES ETUDIES DANS CETTE ETUDE	53
4.1.1. Phénomènes de dégradation	54
4.1.2. Phénomènes de rétention	54
4.2. EXPERIMENTATIONS EN LABORATOIRE : MODE OPERATOIRE ET PRELEVEMENTS	56
4.2.1. Détermination des conditions opératoires	56
a) Choix des molécules et usages	56
b) Caractéristiques des molécules étudiées	58
4.2.2. Choix des solides étudiés	58
4.2.3. Prélèvement des sols	59
4.2.4. Choix des conditions de température et d'humidité	59
4.2.5. Caractéristiques des sols	60
4.3. LES PROCESSUS DE SORPTION	62
4.3.1. Principes généraux sur la sorption	62
4.3.2. Isothermes de sorption : résultats bruts	63
4.3.3. Détermination des constantes de sorption	65
4.4. LES PROCESSUS DE DEGRADATION	67
4.4.1. La mise en place de l'expérimentation	67
4.4.2. Suivi de la minéralisation : résultats bruts et identification du processus de dégradation	68
a) Identification du processus de dégradation pour l'atrazine et le S- métolachlore	68
b) Quantités totales minéralisées à la fin de l'expérimentation	69
4.5. RISQUE A PRIORI DE LESSIVAGE DES SUBSTANCES ET CONTAMINATION DES EAUX SOUTERRAINES	75
4.5.1. Bilan des expérimentations de laboratoire	75
4.5.2. Qualité des eaux souterraines de la plaine de l'Ain	77
5. Conclusions	81
6. Bibliographie	85

Liste des illustrations

Illustration 1 : Piézométrie et débit de la rivière simulés par le modèle maillé	20
Illustration 2: Bilan hydraulique annuel simulé de la plaine de l'Ain	21

Illustration 3 : Découpage du secteur d'étude en zones de modèle BICHE.....	22
Illustration 4: Paramètres hydrologiques.....	22
Illustration 5: Evolution des données agricoles sur la zone 10 de 1975 à 2009.....	23
Illustration 6 : Modélisation de la concentration en nitrates au puits de Balan (06991X0179/S2) à l'aide du modèle BICHE.....	24
Illustration 7 : Localisation des qualitomètres utilisés pour le calage	25
Illustration 8 : Concentrations en nitrates observées aux sources de La Boisse et de Jurieux.....	26
Illustration 9 : Distribution simulée de la concentration en nitrates dans la nappe alluviale pour août 1999.....	27
Illustration 10 : Distribution simulée de la concentration en nitrates dans la nappe alluviale pour juillet 2008.....	28
<i>Illustration 11 : Distribution simulée de la concentration en nitrates dans la nappe alluviale à l'horizon 2027 selon le scénario 0 arrêt des cultures.....</i>	<i>31</i>
<i>Illustration 12 : Distribution simulée de la concentration en nitrates dans la nappe alluviale à l'horizon 2021 selon le scénario C pérennisation des cultures actuelles</i>	<i>32</i>
<i>Illustration 13 : Distribution simulée de la concentration en nitrates dans la nappe alluviale à l'horizon 2021 selon le scénario A agriculture ultra-compétitive.....</i>	<i>34</i>
<i>Illustration 14 : Distribution simulée de la concentration en nitrates dans la nappe alluviale à l'horizon 2027 selon le scénario B agriculture à haute performance environnementale.....</i>	<i>35</i>
Illustration 15 : Evolution de la distribution de concentrations en nitrates dans la nappe alluviale de l'Ain – Secteur de Saint Vulbas.....	38
Illustration 16 : Hauteurs d'eau dans la nappe de la plaine de l'Ain mesurées sur quelques piézomètres lors des deux campagnes de prélèvements de juillet 2008 et juillet 2009	39
Illustration 17 : Diagramme de Piper pour les eaux de la plaine de l'Ain prélevées en juillet 2008 et 2009.....	40
Illustration 18 : Relation Ca vs HCO ₃ pour les eaux collectées sur la plaine de l'Ain en 2008 et 2009	41
Illustration 19 : Relation Na vs Cl pour les eaux collectées sur la plaine de l'Ain en juillet 2008 et juillet 2009	42
Illustration 20 : Relation NO ₃ vs Cl pour les eaux collectées sur la plaine de l'Ain en juillet 2008 et juillet 2009.....	43
Illustration 21 : Relation Ca/Na (molaire) vs Mg/Na (molaire) pour les eaux collectées sur la plaine de l'Ain en juillet 2008 et juillet 2009	44
Illustration 22 : Carte des concentrations en nitrates des eaux souterraines mesurées en 2008 et 2009	46
Illustration 23 : Carte des concentrations en nitrates des eaux souterraines mesurées dans le cadre d'un réseau de suivi de 2006 à 2011	47
Illustration 24 : Evolution temporelle des concentrations en nitrates aux points de Blyes/Source de Gua et Loyettes/Les Brotteaux de juillet 2009 à octobre 2011.....	48

Illustration 25 : Evolution temporelle des concentrations en nitrates au point de Blyes/Source de Gua et du niveau d'eau à Saint-Vulbas de juillet 2009 à octobre 2011	48
Illustration 26 : Distribution des fréquences des temps de résidence des eaux dans l'aquifère alluvial de la plaine de l'Ain.....	49
Illustration 27 : Concentrations en nitrates vs temps moyen de résidence des eaux dans l'aquifère alluvial de la plaine de l'Ain.....	50
Illustration 28 : Carte des temps moyen de résidence estimés à l'aide du modèle exponentiel sur les prélèvements d'eaux de l'aquifère alluvial effectués en 2008 et 2009.....	51
Illustration 29 : Devenir des pesticides dans l'environnement (d'après Weber et Miller, 1989).....	53
Illustration 30 : Présentation des 4 isomères du métolachlore (d'après l'annexe 1 du dossier SANCO/1426/2001).	57
Illustration 31 : Carte des points de prélèvements des solides avec indication des sols utilisés pour l'étude pesticides.....	58
Illustration 32 : Présentation des échantillons des 10 solides étudiés	60
Illustration 33 : Granulométrie et caractérisation physico-chimique des 10 solides étudiés (teneur en eau retenue pour les expérimentations de dégradation à 20°C)	61
Illustration 34 : Isothermes de sorption de l'atrazine , la dééthylatrazine (DEA), le métolachlore, le S-métolachlore, l'ESA métolachlore et l'OXA métolachlore sur les 10 solides (20°C, 24h de contact)	64
Illustration 35 : Comparaison des valeurs de Kf obtenues pour les différents solides et les différentes molécules étudiées.	65
Illustration 36 : Comparaison des valeurs de Koc obtenues pour les différents solides et les différentes molécules étudiées.	66
Illustration 37 : Suivi de la minéralisation de l'atrazine (AT) et du S-Métolachlore (SMOC) dans le solide 1 en conditions stériles(*) et non stériles	68
Illustration 38 : Quantités d'atrazine minéralisée après 281 j (sauf indication de délai autre – texte au dessus de l'histogramme) pour les 10 solides étudiés en conditions de sols stériles (*) ou non stériles.....	69
Illustration 39 : Quantités de dééthylatrazine (DEA) minéralisée après 281 j (sauf indication de délai autre – texte au dessus de l'histogramme) pour les 10 solides étudiés en conditions de sols non stériles	70
Illustration 40 : Quantités de S-métolachlore (SMOC) minéralisé après 281 j (sauf indication de délai autre – texte au dessus de l'histogramme) pour les 10 solides étudiés en conditions de sols stériles (*) ou non stériles.....	71
Illustration 41 : Quantités OXA-métolachlore minéralisé après 281 j (sauf indication de délai autre – texte au dessus de l'histogramme) pour les 10 solides étudiés en conditions de sols non stériles.....	72
Illustration 42 : Quantités ESA-métolachlore minéralisé après 281 j (sauf indication de délai autre – texte au dessus de l'histogramme) pour les 10 solides étudiés en conditions de sols non stériles.....	73
Illustration 43 : Comparaison des quantités totales minéralisées après 281 j pour le métolachlore (métolac.) et le S-métolachlore (SMOC – moyenne et écart-type des replicats) dans les 10 solides étudiés.....	74

Illustration 44 : Suivi mensuel des concentrations en atrazine et dééthylatrazine (DEA) à la source de Gua (juillet 2009 à octobre 2011).....	77
Illustration 45 : Suivi mensuel des concentrations en atrazine et dééthylatrazine (DEA) au forage Loyette (juillet 2009 à octobre 2011)	78
Illustration 46 : Suivi mensuel des concentrations en métolachlore et ses dérivés ESA et OXA à la source de Gua (juillet 2009 à octobre 2011)	79
Illustration 47 : Suivi mensuel des concentrations en métolachlore et ses dérivés ESA et OXA au forage Loyette (juillet 2009 à octobre 2011).....	79

Liste des annexes

Annexe 1 Présentation du modèle BICHE.....	87
Annexe 2 Comparaisons des concentrations mesurées et simulées dans la nappe alluviale	95
Annexe 3 Comparaisons des concentrations mesurées et simulées dans la nappe alluviale	101
Annexe 4 Distribution de la concentration en nitrates dans la nappe alluviale à l'horizon 2015, 2021, 2027	107

1. Introduction

Les aquifères de type alluvial ancien et fluvio-glaciaire sont nombreux sur le bassin RMC et présentent pour la majeure partie d'entre eux des problèmes de qualité (nitrates et pesticides) vis-à-vis de polluants agricoles, industriels et urbains. Les plaines alluviales sont en effet des lieux privilégiés pour le développement humain et sont donc soumises à de fortes pressions.

Le principal objectif fixé par la Directive Cadre sur l'Eau (2000/60/CE) est que les masses d'eau présentent d'ici 2015 (avec dérogation de délais possible pour 2021 et 2027) un bon état quantitatif et qualitatif. La Directive impose ainsi aux Etats Membres, non seulement de caractériser le niveau de contamination des eaux souterraines, mais aussi d'étudier les tendances d'évolution des concentrations des polluants. Les Etats Membres doivent également mettre en place un programme d'actions afin d'atteindre le bon état. En cas de non atteinte du bon état, les Etats Membres devront être en mesure d'expliquer les raisons de ce constat et des demandes étayées de dérogation de délai, voire d'objectifs, devront être fournies. Au sein du bassin RMC, 14% des masses d'eau souterraines, dont l'aquifère de la plaine de l'Ain, sont classées en risque de non atteinte du bon état chimique, principalement pour des raisons de pollutions diffuses d'origine agricole (nitrates, pesticides).

Afin de répondre aux exigences de la DCE et plus précisément à la question de la détermination des tendances d'évolution des concentrations en nitrates dans les eaux souterraines et du temps de réponse des hydrosystèmes à des modifications des pratiques agricoles, un projet de recherche financé par l'Agence de l'eau Rhône Méditerranée et Corse et le BRGM a été initié en 2008. L'objectif général de ce projet est de développer une approche intégrée visant à évaluer la faisabilité et l'efficacité environnementale de différentes mesures de lutte contre les pollutions azotées d'origine agricole pour l'aquifère de la plaine de l'Ain et d'évaluer les possibilités d'appliquer cette approche sur d'autres masses d'eau de type alluvial/fluvio-glaciaire du district RMC.

Les différentes étapes développées afin de répondre aux objectifs de l'étude sont :

1) Synthèse et interprétation des données existantes, révision du modèle conceptuel de l'aquifère (quantité, qualité), orientations en terme d'acquisition de données complémentaires et de modélisation, reprise des données du modèle quantitatif développé par le Burgéap sous MODFLOW et intégration dans MARTHE, logiciel BRGM permettant notamment d'estimer les excédents de nitrates et de modéliser leur transfert dans les eaux souterraines et le réseau hydrographique. Le modèle hydrodynamique a été calé sur la période 1999-2007 au pas de temps décennal en utilisant le logiciel MARTHE. Il prend en compte les relations nappe-rivière, ainsi qu'un bilan hydrologique par zones pour estimer l'infiltration à la nappe. Au terme du calage, on dispose d'un outil représentatif des écoulements de la nappe alluviale de la plaine de l'Ain.

2) Deux campagnes de prélèvement effectuées en juillet 2008 et juillet 2009 ont permis le prélèvement d'eau souterraine à 37 points pour analyses chimiques et estimation des âges apparents par l'utilisation des concentrations en gaz dissous CFC et SF₆. Sur une partie des échantillons des analyses complémentaires δ²H, δ¹⁸O et ³H ont également été réalisées. L'échantillonnage de 72 points d'eau souterraine a également permis de définir l'extension de la contamination en nitrates, atrazine et métolachlore. Les analyses de ces deux pesticides par la méthode de screening type « ELISA » ont été complétées par la détermination, plus classique, par chromatographie de 17 molécules sur 18 points d'eau. La réalisation de 2 campagnes de prélèvement pour analyse des eaux a permis de relever les faibles variabilités de concentrations en éléments chimiques majeurs et traces d'origine naturelle. Les concentrations en nitrates évoluent le long des lignes de flux avec un enrichissement particulièrement notable sur le secteur de Loyettes.

3) Une approche couplée est mise en œuvre pour mener à bien la modélisation et répondre aux questions posées. Dans un premier temps un modèle hydrodynamique a été réalisé pour simuler les écoulements souterrains, tandis qu'un modèle de transfert des nitrates était mis en œuvre pour représenter les flux de nitrates à travers la zone non-saturée. La modélisation du transfert de nitrates dans la zone non-saturée (ZNS) a été réalisée avec le modèle global BICHE. Il a permis d'établir un lien entre les données d'entrée agricole (besoins des plantes, apports en nitrates, minéralisation du sol, résidus culturaux) et la concentration observée en plusieurs points de la nappe.

4) L'analyse systémique et dynamique (socio-économique) des systèmes agricoles de la plaine de l'Ain et la simulation de scénarios contrastés ainsi que l'ajustement des scénarios selon différents critères d'efficacité environnementale et d'acceptabilité économique et sociale ont été réalisées dans le cadre du projet CALIPSEAU-ECO.

Les activités développées en 2008 relatives à la connaissance de l'état chimique et dynamique de l'aquifère et à la préparation du modèle couplé hydrodynamique-transfert des nitrates dans la zone non saturée et l'aquifère (étape 1 et partie de 2) font l'objet du rapport BRGM/RP-56694-FR (Gourcy *et al.*, 2008).

Les activités 2009 consistant en un complément d'échantillonnage pour analyses chimiques et des gaz dissous dans la plaine de l'Ain et le prélèvements de sols pour la préparation de l'étude des pesticides en laboratoire, le début d'un suivi mensuel sur deux points d'eau souterraine (étape 2), la calibration du modèle hydrodynamique, le développement d'un module transfert de nitrate couplé au modèle hydrodynamique recalé sur la partie sud du bassin de la plaine de l'Ain (étape 3) sont détaillés dans le rapport BRGM/RP-57945-FR (Gourcy *et al.*, 2010).

Le présent rapport décrit la méthodologie du couplage des modèles de transfert en ZNS et transport en nappe et la comparaison des sorties du modèle avec les concentrations observées dans la plaine de l'Ain. Par la suite, plusieurs scénarios agricoles sont étudiés pour estimer les concentrations en nitrates dans la nappe jusqu'à l'horizon 2030 (étape 4). L'approche socio-économique est décrite en détail dans le rapport final de l'étude CALIPSEAU-ECO (Hérivaux *et al.*, 2011).

Deux aspects complémentaires sont décrits dans le présent rapport. Le premier consiste à améliorer les connaissances sur la qualité des eaux de l'aquifère en appréhendant certains aspects, de laboratoire et de terrain, des pollutions liées aux phytosanitaires.

Enfin, les outils de la géochimie (chimie des majeurs, isotopes de la molécule d'eau et gaz dissous) sont intégrés dans une optique d'amélioration des connaissances sur les transferts d'eau et de solutés au sein de la nappe alluviale.

Ce travail global (projet CALIPSEAU et CALIPSEAU-ECO) permettra de répondre aux questions suivantes :

- Quelles modifications des pratiques culturales pourraient permettre une inversion des tendances et donc l'atteinte des objectifs de la DCE ?
- Quelle inertie de ces aquifères et délais de réponse à ces modifications de pratique ?
- Quelle faisabilité et efficacité environnementale ?

Ce projet de recherche permettra in fine de faire progresser les méthodologies de modélisation du transfert et du transport des nitrates au sein des aquifères alluviaux/fluvio-glaciaires, de valider et d'étendre les domaines d'application des techniques de datation des eaux souterraines récentes et d'apporter un éclairage sur le dimensionnement des actions à conduire pour le retour au bon état.

2. Modélisation du transfert des nitrates

2.1. OBJECTIFS ET METHODOLOGIE

Les phases précédentes du projet CALIPSEAU (Gourcy *et al.*, 2008 ; Gourcy *et al.*, 2010) ont permis d'aboutir à la réalisation de deux modèles :

- un modèle global qui conduit à estimer la quantité d'eau et sa concentration en nitrates qui percole depuis la surface jusqu'à la nappe, en fonction des pratiques agricoles, de la pluie et l'évapotranspiration potentielle (ETP) ;
- un modèle maillé qui représente les écoulements dans la nappe alluviale.

Ces deux modèles sont couplés pour permettre de simuler le transport et la dispersion des nitrates qui arrivent à la nappe : les paramètres obtenus par la mise en œuvre du modèle global sont introduits dans le modèle maillé. Ainsi, dans le modèle couplé, par pas de temps, un calcul hydrologique et chimique est réalisé pour estimer la quantité d'eau et sa concentration qui atteint la nappe, puis un calcul de l'écoulement et du transport dans la nappe alluviale complète l'information.

Deux objectifs sous-tendent la mise en œuvre du modèle couplé :

- Il s'agit d'abord de représenter les concentrations en nitrates observées dans la nappe alluviale, c'est-à-dire de modéliser de manière conceptuelle les modes de transferts des nitrates des sols vers les eaux souterraines ;
- Dans un deuxième temps, le modèle mathématique couplé est utilisé pour simuler l'évolution des concentrations en nitrates dans la nappe selon les hypothèses d'assolement et de pratiques culturales retenues dans les scénarios tendanciels (CALIPSEAU-ECO).

L'analyse des scénarios permettra de sélectionner et d'évaluer les programmes de mesures les plus avantageux en termes de coûts et efficacité pour atteindre le bon état des eaux.

Un modèle maillé monocouche a été mis en œuvre sur la période 1999-2007 au pas de temps décadaire, en utilisant le modèle MARTHE. Le modèle fait intervenir un bilan hydroclimatique pour estimer l'infiltration pluviale, à partir de la pluie et de l'ETP, en considérant 7 zones d'infiltration homogènes. Les relations nappe-rivière ont été prises en compte. Les prélèvements agricoles, industriels et pour l'alimentation en eau potable (AEP) ont été intégrés. Les résultats obtenus à partir du modèle une fois calé sont satisfaisants comme en témoignent les niveaux simulés sur le piézomètre 06992X0155/S de Meximieux et les débits de la rivière Ain à Chazey-sur-Ain (Illustration 1).

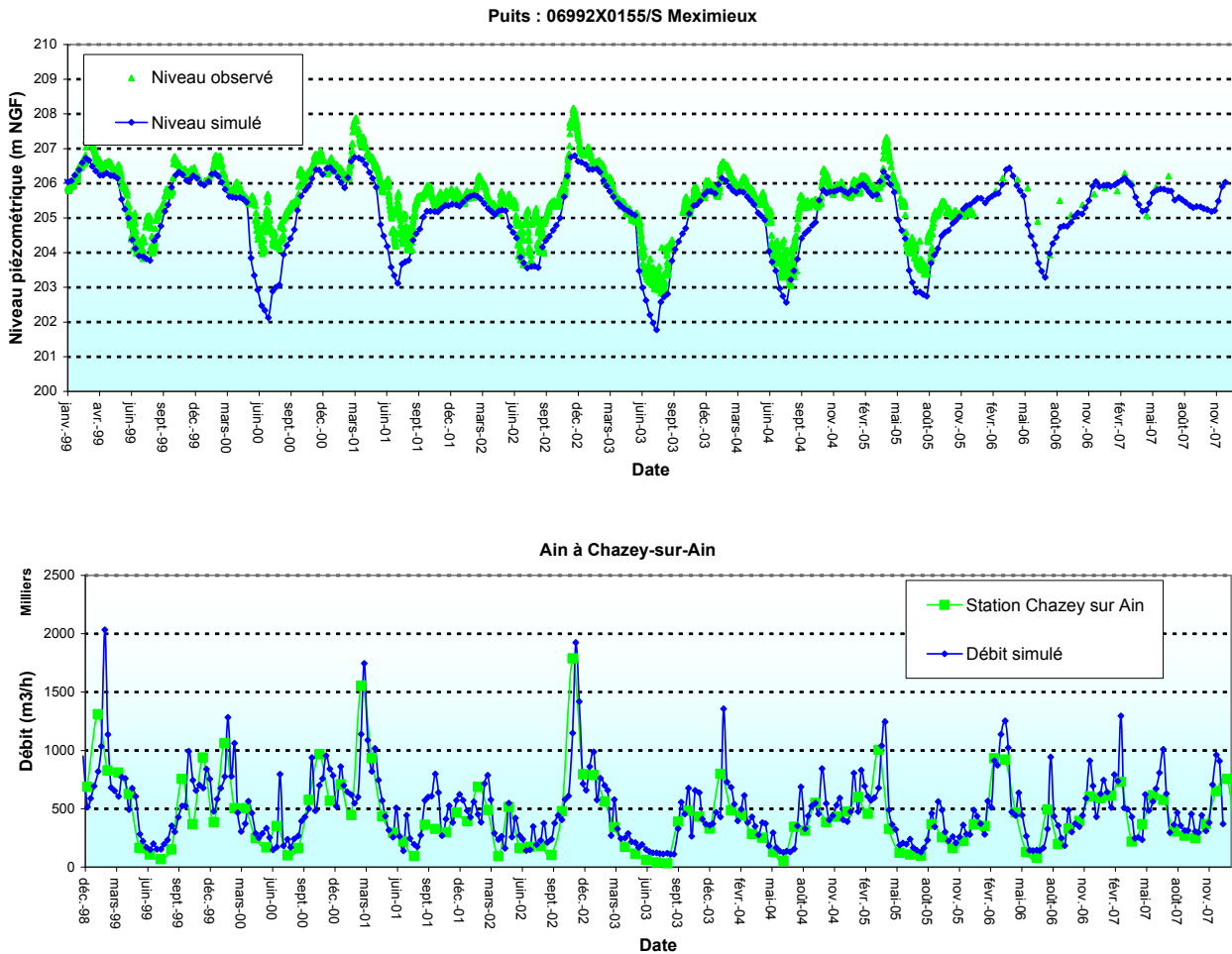


Illustration 1 : Piézométrie et débit de la rivière simulés par le modèle maillé

Le bilan hydraulique pour les 8 années de calage est rappelé en Illustration 2 et décrit dans le rapport Gourcy et al. (2010). Il met en lumière les éléments suivants :

- L'infiltration pluviale, les échanges avec les rivières et les volumes exploités (compris entre 20 et 40 Mm³.an⁻¹) sont des éléments prépondérants du bilan hydrogéologique. Les fluctuations piézométriques sont essentiellement contrôlées par les variations pluviométriques et celles des débits des rivières principales, notamment la rivière Ain.
- La nappe alluviale est soumise à des apports importants (de l'ordre de 30 Mm³.an⁻¹) venant des aquifères voisins, en particulier la nappe des cailloutis de la Dombes (apport évalué à 0,4 m³.s⁻¹ dans le modèle).

En Mm ³	Apports latéraux	Prélèvements (AEP, industrie, agriculture)	Débordement (sources)	Infiltration pluviale	Alimentation par les rivières	Drainage par les rivières	Bilan des échanges nappe-rivière	Stockage/déstocage de la nappe
1999	33	-31	-14	159	339	-482	-143	4
2000	33	-41	-9	123	343	-455	-113	-6
2001	33	-36	-13	131	401	-527	-126	-12
2002	33	-31	-11	134	344	-449	-105	20
2003	33	-41	-6	96	340	-439	-99	-18
2004	33	-36	-7	115	399	-503	-104	0
2005	33	-37	-6	100	328	-435	-107	-17
2006	33	-32	-7	124	382	-486	-104	14
2007	33	-22	-9	126	402	-527	-125	3

Illustration 2: Bilan hydraulique annuel simulé de la plaine de l'Ain

Du point de vue de la concentration en nitrates dans la nappe, on peut considérer que les variations de concentration sont, elles aussi, essentiellement liées à la pluie et aux débits des rivières et que la qualité de l'eau dans la nappe alluviale est également tributaire de la qualité de l'eau issue des aquifères adjacents.

2.2. ESTIMATION DES TRANSFERTS DE NITRATES EN ZONE NON-SATUREE

2.2.1. Approche à l'aide du modèle BICHE et zonage

L'objectif de cette approche est d'estimer les apports de nitrates à la nappe.

Le modèle BICHE est un modèle global 1D (cf. Annexe 1), qui fait intervenir des paramètres hydrologiques de type GARDENIA (estimer la part de l'infiltration à la nappe) et des paramètres chimiques (estimer la concentration en nitrates des eaux infiltrées).

Pour élargir les résultats à l'ensemble de la plaine de l'Ain, des secteurs homogènes sont définis. Cette sectorisation est réalisée en deux parties.

Un premier découpage est réalisé du point de vue hydrologique. Il s'agit du même découpage que le modèle hydrodynamique maillé, qui comprend 7 zones homogènes (voir rapport de phase 2 (Gourcy et al., 2010) et §4.2.7). Les données d'entrée hydrologiques (pluie, ETP) y sont homogènes. Un deuxième découpage tient compte de critères géologiques, agronomiques et de qualité des sols et complété par des enquêtes sur le terrain. Ainsi, 9 secteurs sont définis (Illustration 3). Ces secteurs sont considérés homogènes du point de vue des pressions agricoles, donc des données d'entrée de BICHE : besoins des plantes et applications d'engrais, minéralisation du sol et résidus culturaux.

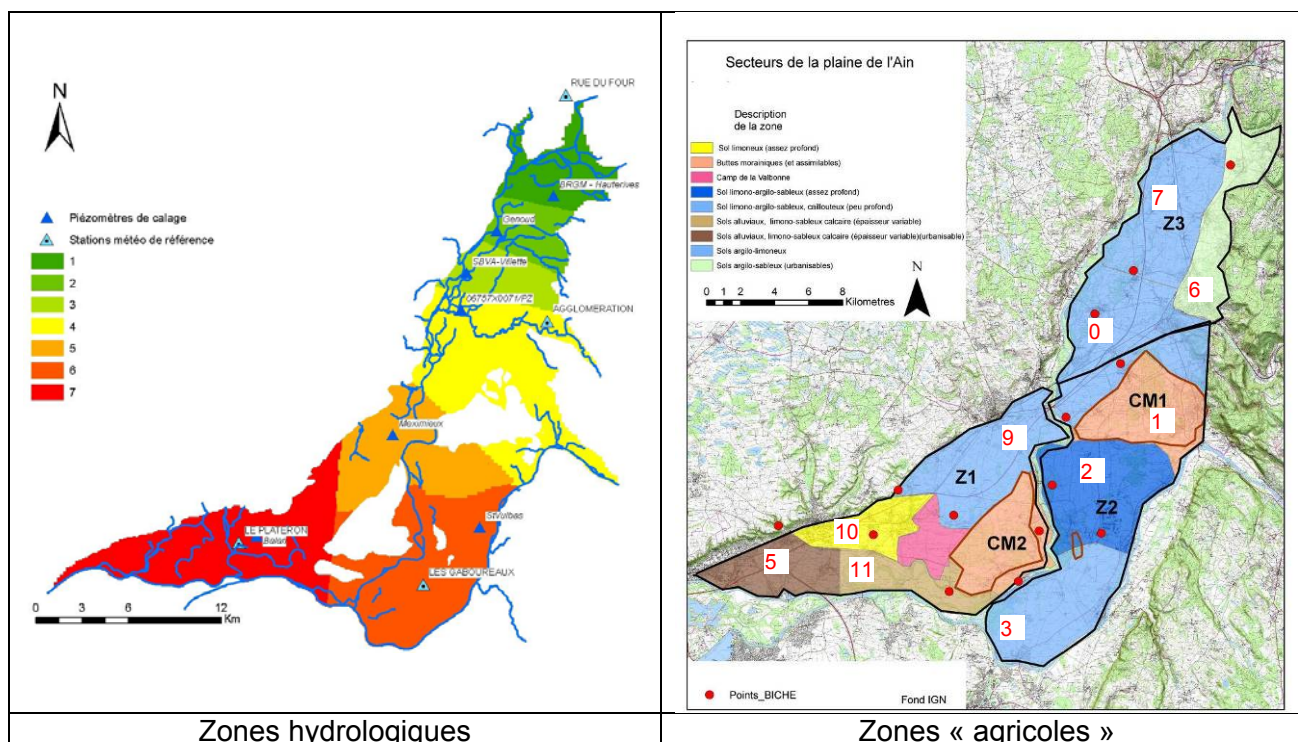


Illustration 3 : Découpage du secteur d'étude en zones de modèle BICHE

2.2.2. Modélisation hydrologique

Le calage des paramètres hydrologiques présentés en Illustration 4 est le même que celui réalisé en phase 2 (Gourcy *et al.*, 2010, §4.2.7).

Zone	Pluie	ETP	Réserve utile (mm)	Hauteur de répartition ruissellement/percolation (mm)	Temps de demi-percolation (mois)
1 - Hauterives	Neuville-sur-Ain	Ambérieu	40	98,2	0,15
2 – Genoud	Ambérieu		20	108,5	10
3 – Villettes	Ambérieu		50	112,1	0,15
4 – CG01	Ambérieu		30	109,8	0,15
5 – Meximieux	Ambérieu		50	166,8	0,15
6 – Saint Vulbas	Loyettes		30	296,1	0,28
7 - Balan	Balan		50	215,4	0,93

Illustration 4: Paramètres hydrologiques

2.2.3. Modélisation chimique

Pour chaque zone agricole considérée, les données agricoles ont été estimées par les enquêtes auprès des agriculteurs, de la chambre d'agriculture de l'Ain et du syndicat de la basse vallée de l'Ain. Les données recueillies concernent essentiellement les pratiques agricoles et les assolements. On obtient ainsi une reconstitution des séquences d'application de fertilisants. Les besoins des plantes, la minéralisation du sol et les résidus culturaux sont déterminés d'après des méthodes empiriques.

Pour illustrer la mise en œuvre du modèle global, le calage pour le secteur 10 est détaillé : l'illustration 5 présente l'évolution des données agricoles pour la zone 10.

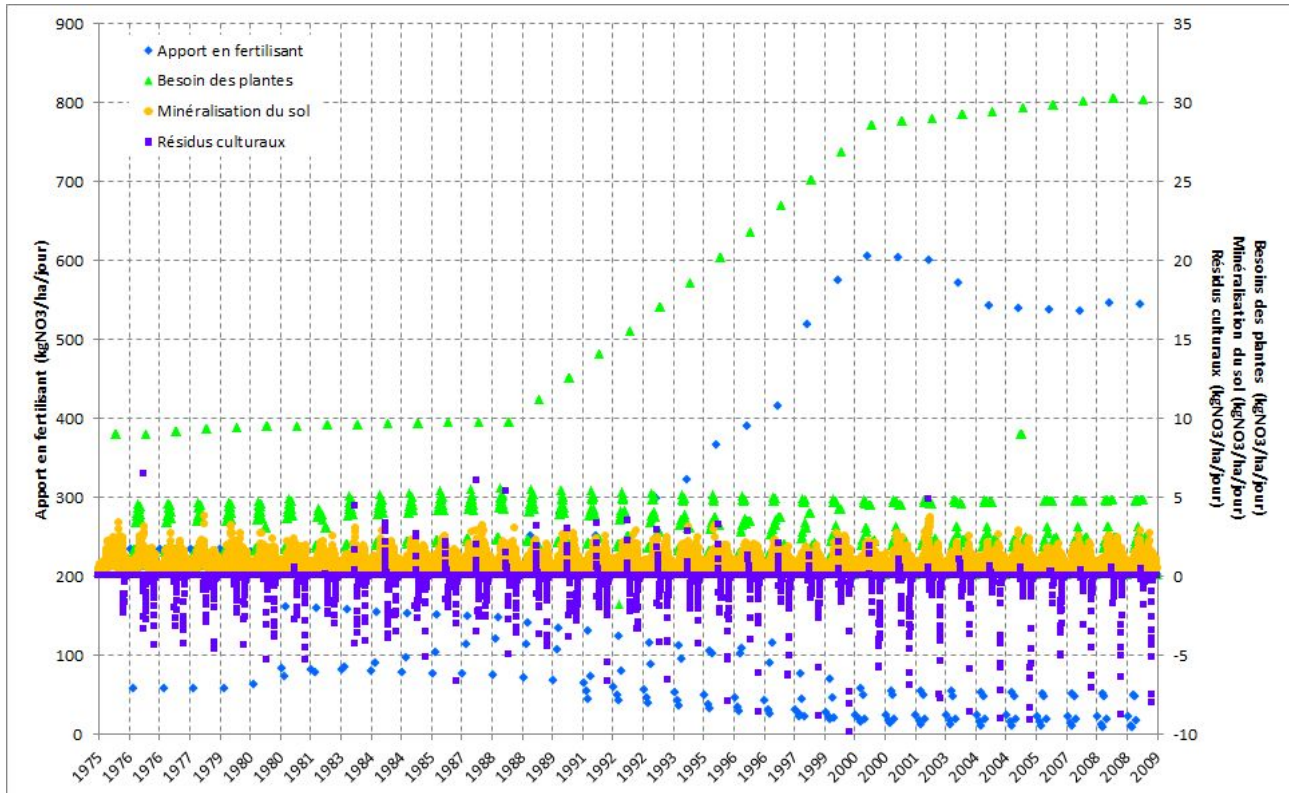


Illustration 5: Evolution des données agricoles sur la zone 10 de 1975 à 2009

La simulation est menée de 1975 à 2009, une longue échelle de temps est choisie pour permettre un équilibrage des concentrations en nitrates dans les différents réservoirs du modèle. La comparaison des concentrations en nitrates simulées et mesurées est présentée en Illustration 6, pour le qualitomètre de référence de la zone 10 (puits de Balan 06991X0179/S2). Les ordres de grandeur sont bien reproduits par le modèle. De fortes variations à l'échelle décennale apparaissent, celles-ci correspondent aux applications saisonnières en fertilisants, qui se traduisent par un apport élevé et soudain à la nappe, quelques jours après l'application. L'excédent de nitrates augmente peu à peu jusque dans les années 1990 puis se stabilise avant de redevenir croissant à partir des années 2000. Cette chronique est donnée à titre informatif car la comparaison des concentrations en nitrates mesurées et simulées n'avait pas pour but le calage du modèle BICHE seul. Le calage a été réalisé pour le modèle couplé BICHE-MARTHE comme présenté au chapitre 2.3.

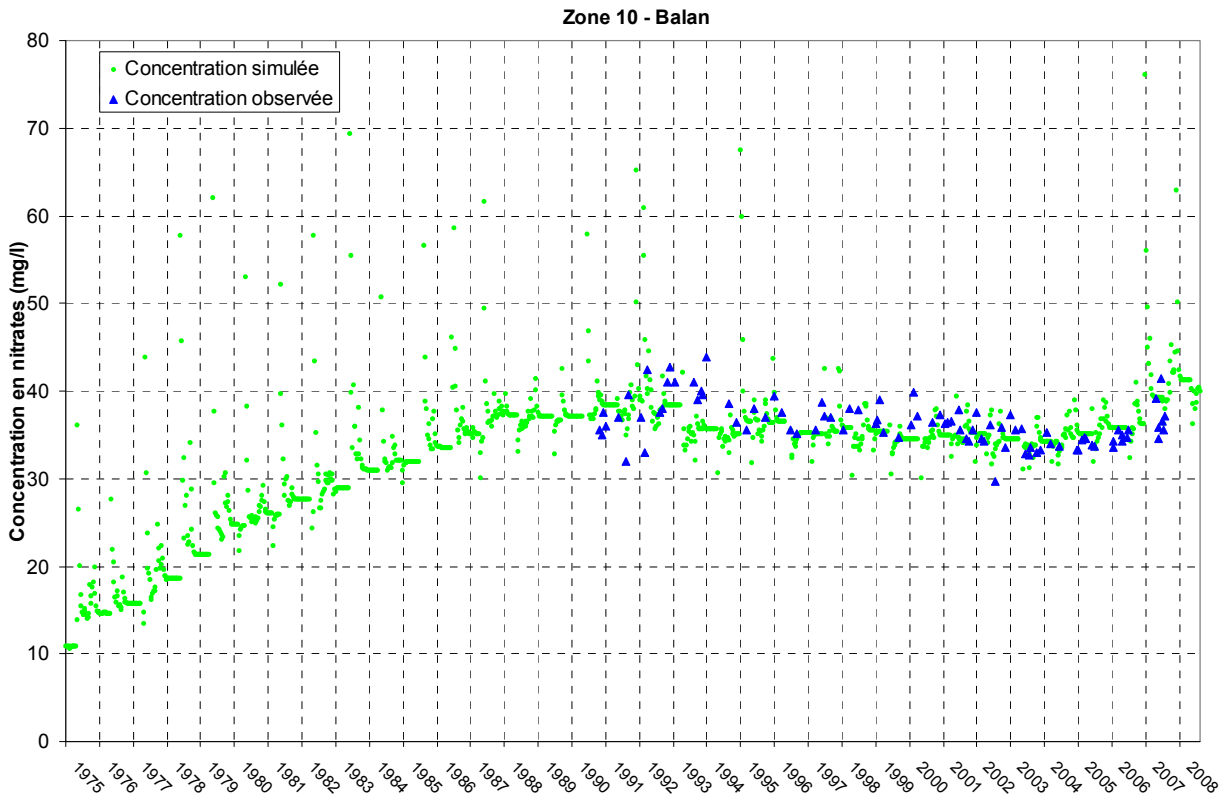


Illustration 6 : Modélisation de la concentration en nitrates au puits de Balan (06991X0179/S2) à l'aide du modèle BICHE

De la même manière, les paramètres BICHE sont déterminés pour chacune des zones agricoles définies lors d'une étape précédente de l'étude (Gourcy *et al.*, 2010).

2.3. CALAGE DU MODELE COUPLE

2.3.1. Hypothèses de modélisation

Les paramètres hydrologiques et chimiques obtenus par le modèle BICHE sont introduits directement dans le modèle maillé, permettant ainsi de travailler sur un modèle couplé (couple BICHE-MARTHE). De la même manière, la période de calage est étendue pour permettre l'équilibre en concentration des réservoirs, à partir de 1975.

La concentration initiale des nitrates dans la nappe –fond géochimique naturel- est une donnée nécessaire et pourtant complexe à estimer. En climat tempéré, les concentrations « naturelles » des eaux souterraines, résultats de la minéralisation des sols sont considérées comme pouvant aller jusqu'à 10 mg.l⁻¹ (Chery L., 2006). Les données de concentrations en nitrates les plus anciennes retrouvées sur le secteur indiquent, en 1976, des valeurs de 9 à 12 mg.l⁻¹ pour le qualitomètre 06993X0071/S1 (Chazey-sur-Ain) apparemment peu affecté par des apports anthropiques (faibles variations dans le temps). Ainsi, une valeur de 8 mg.l⁻¹ comme concentration naturelle probable de nitrates dans les eaux souterraines de la plaine de l'Ain paraît réaliste. Cette même valeur est également prise pour les apports du plateau de la Dombes. La concentration initiale dans les rivières incluses dans le modèle, et notamment la concentration des débits amont,

est de l'ordre de 4 à 8 mg.l⁻¹ (données du suivi de la qualité des cours d'eau du Conseil Général de l'Ain et de l'Agence de l'Eau RM&C)

2.3.2. Restitution des chroniques de concentrations mesurées

L'annexe 2 présente l'intégralité des chroniques de concentrations mesurées et simulées pour les points de mesure disponibles (Illustration 7).

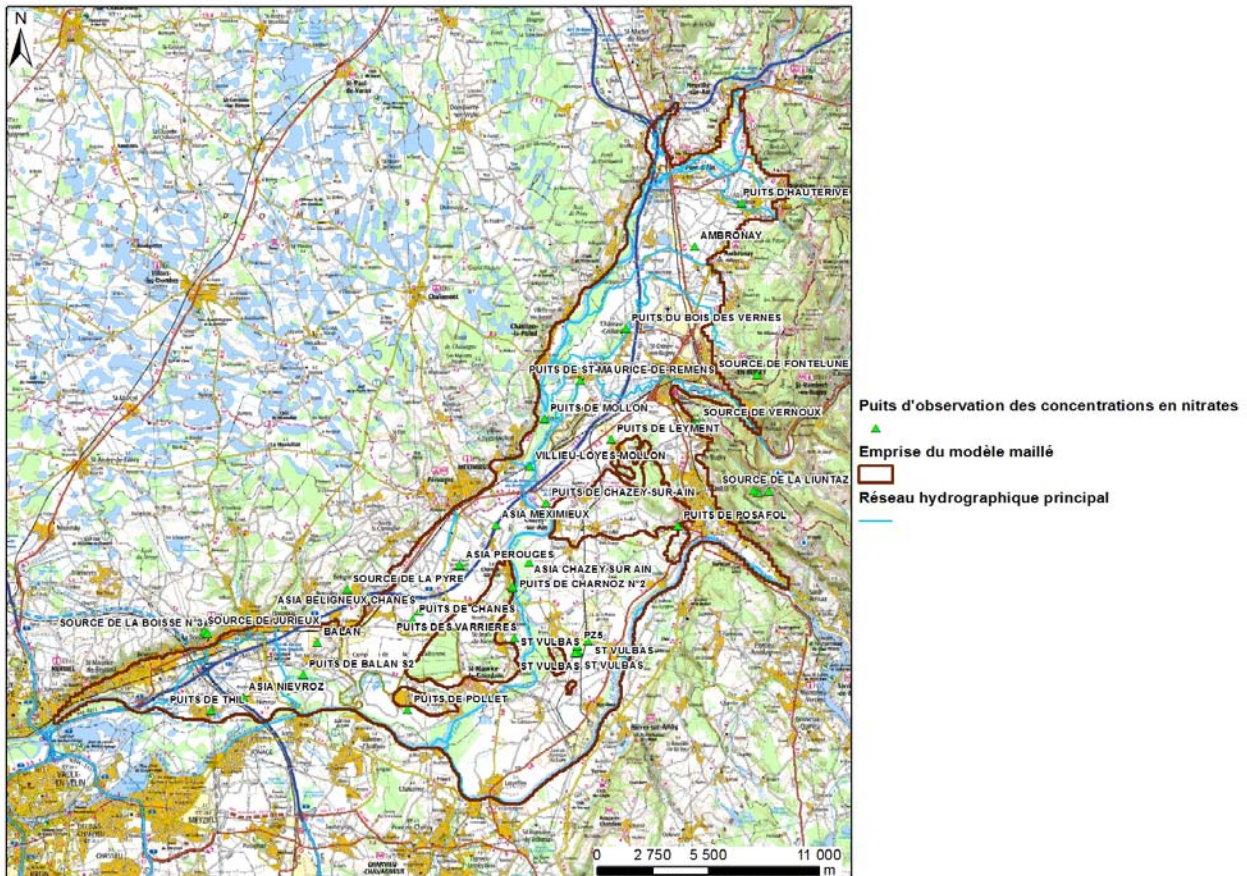


Illustration 7 : Localisation des qualitemètres utilisés pour le calage

Les ordres de grandeur des concentrations mesurées en nappe sont globalement bien reproduits, que ce soit pour les faibles concentrations (puits de Mollon, 06757X0066/P) ou les fortes valeurs rencontrées (puits de Saint-Vulbas, 0993X0211/PZ1) comme illustré sur les graphes en Annexe 2. La reproduction des tendances saisonnières ou interannuelles sont moins bien reproduites. Les variations saisonnières simulées sont très liées aux variations d'infiltration. Pour le puits de Saint-Vulbas, ces variations correspondent à celles observées.

Au cours du calage du modèle, il s'est avéré difficile de reproduire précisément les concentrations en nitrates pour les puits situés dans la zone de Balan-Niévroz, comprises entre 30 et 50 mg.l⁻¹. Les données simulées indiquaient de plus faibles concentrations. Le modèle hydrodynamique a mis en évidence le rôle non négligeable des apports en eau souterraine depuis le plateau de la Dombes sur la piézométrie dans cette zone. Si l'on considère que ces apports ont, au début de la période de calage en 1975, une concentration plus élevée, de l'ordre de 20 mg.l⁻¹, que celle

initialement choisie (de l'ordre de 8 mg.l^{-1}), les ordres de grandeur mesurés sont alors obtenus. Cette hypothèse est renforcée par les concentrations relativement élevées observées aux sources de Jurieux et de la Boisse, situées en bordure du plateau de la Dombes (Illustration 8).

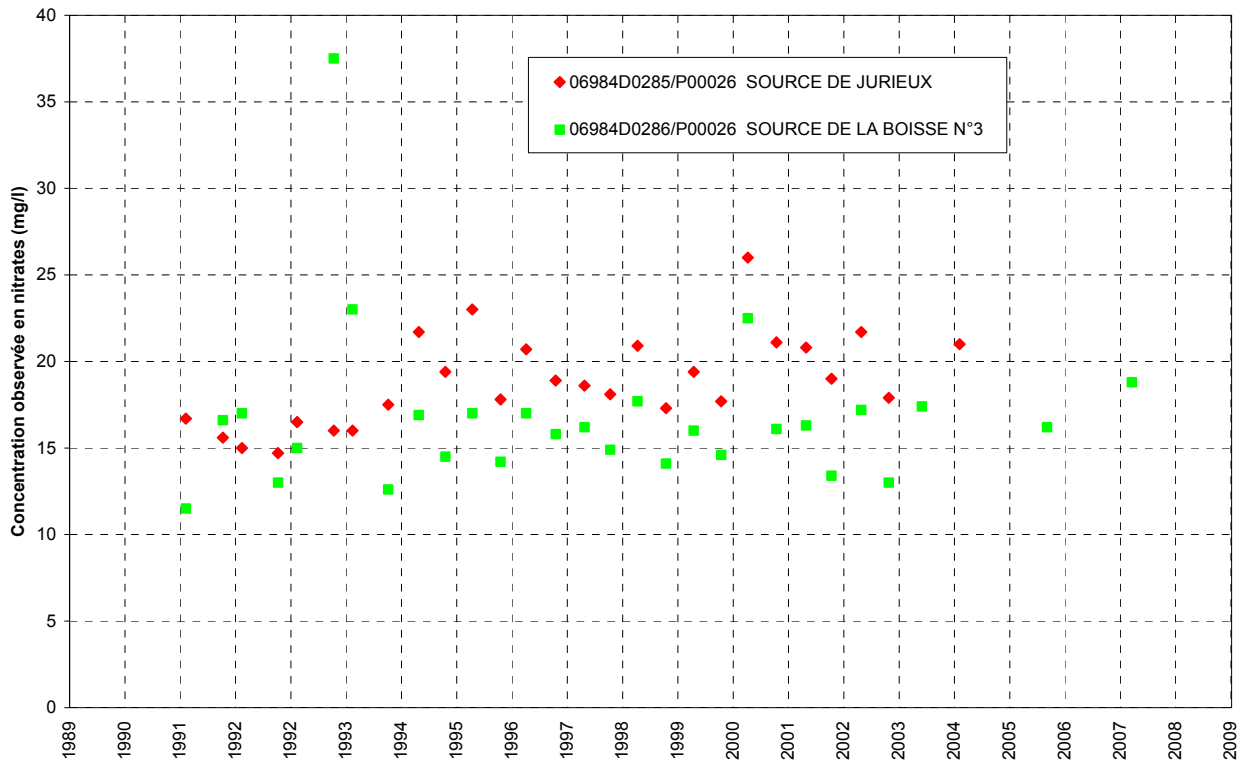


Illustration 8 : Concentrations en nitrates observées aux sources de La Boisse et de Jurieux

2.3.3. Restitution des campagnes de mesures

Deux campagnes de mesure ont été réalisées en 1999 (rapport Horizons) et 2008 (Gourcy et al., 2008). Les cartes de distribution simulée de la concentration en nitrates dans la nappe alluviale pour ces deux campagnes se trouvent respectivement en Illustration 9 & Illustration 10. Les données d'août 1999 concernent toute la plaine de l'Ain sans toutefois de points de mesure sur le secteur de Montluel. Les données de juillet 2008, complétées par quelques valeurs mesurées en juillet 2009 ne prennent pas en compte la partie nord de la masse d'eau. Le modèle réalisé et donné dans les illustrations suivantes pour, respectivement, le mois d'août 1999 et de juillet 2008 reproduit bien les tendances de la distribution observée en nitrates : alors que la moitié nord de la plaine est peu concentrée en nitrates ($< 20 \text{ mg.l}^{-1}$), la concentration dans la moitié sud est plus élevée, pour les deux campagnes. Les ordres de grandeur sont toutefois légèrement sous-estimés, en particulier dans la zone de Saint-Vulbas pour l'année 2008 où plusieurs points ont montré des concentrations supérieures à 50 mg.l^{-1} , tandis que les teneurs modélisées sont de l'ordre de 40 à 50 mg.l^{-1} .

A l'échelle du point d'eau la simulation peut montrer des différences notables avec les concentrations mesurées, ceci étant dû à la forte hétérogénéité lithologique de l'aquifère. Les échelles de classe, méthode de représentation graphique utilisée, peuvent également donner une impression de contraste de concentrations (par le biais des contrastes de couleur) alors que 1 mg.l^{-1} seulement peut séparer une classe de concentration d'une autre.

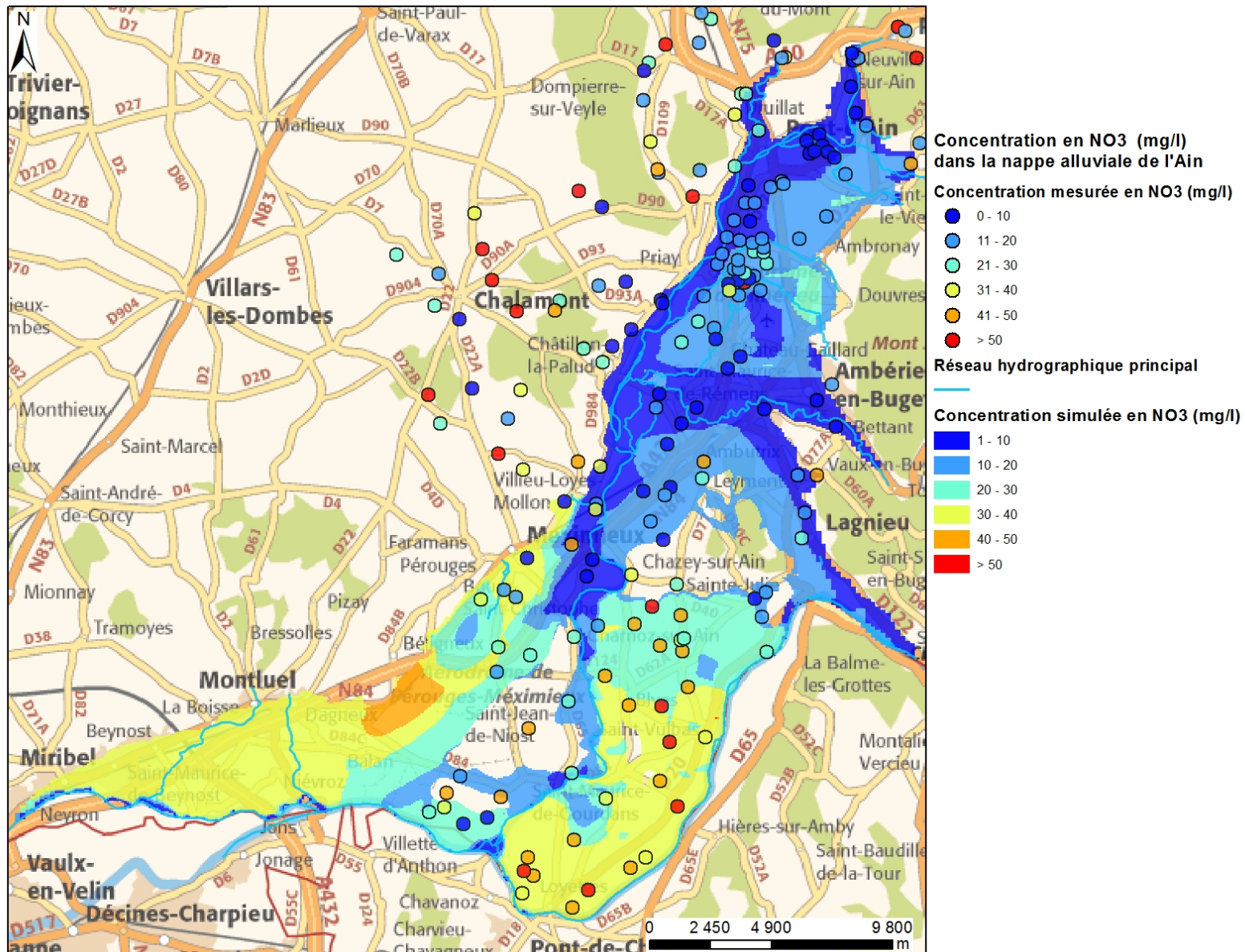


Illustration 9 : Distribution simulée de la concentration en nitrates dans la nappe alluviale pour août 1999

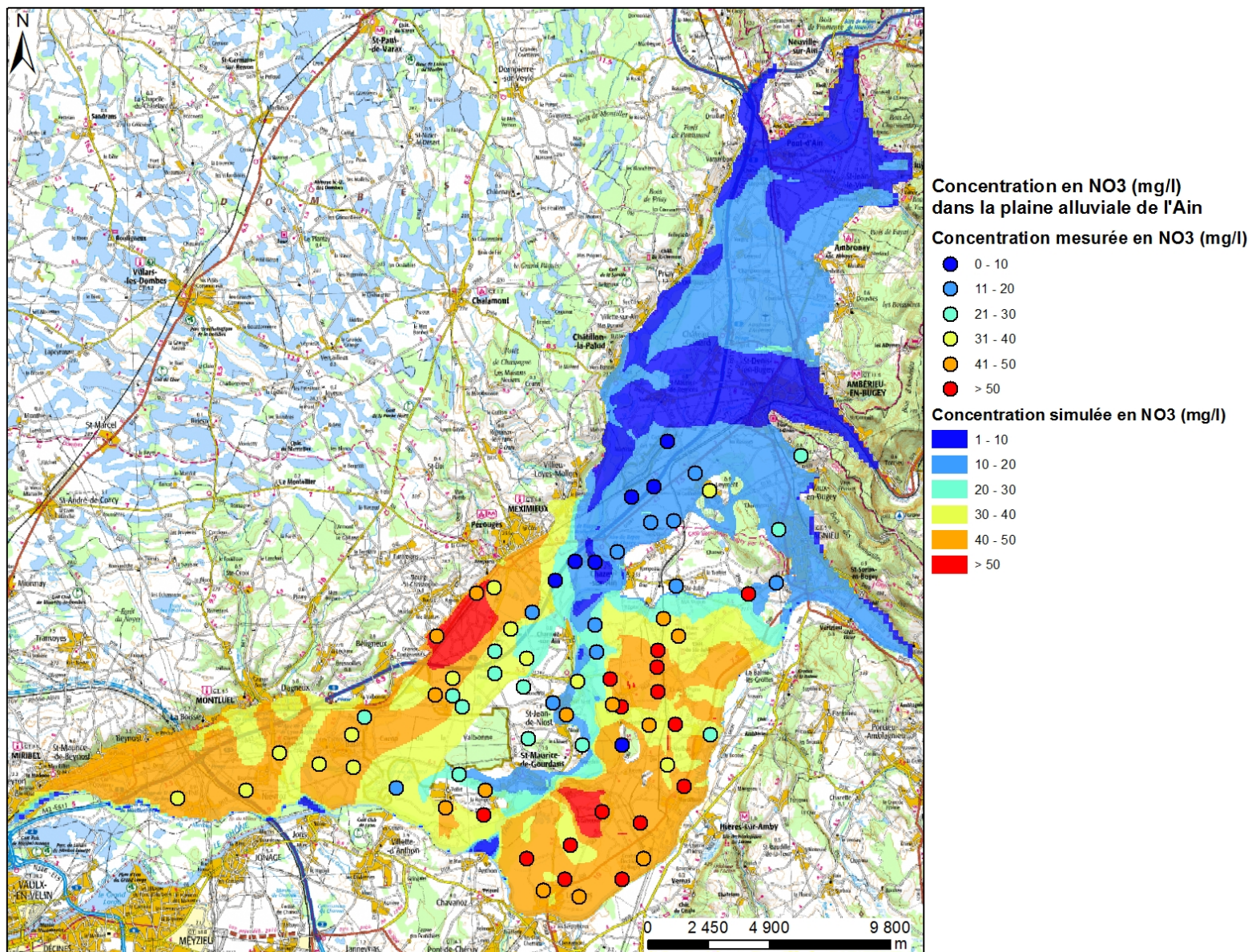


Illustration 10 : Distribution simulée de la concentration en nitrates dans la nappe alluviale pour juillet 2008

2.3.4. Synthèse des résultats

L'analyse des chroniques et des cartes de nitrates simulées montre que le modèle couplé permet de reproduire dans une certaine mesure les concentrations observées :

- les ordres de grandeur sont globalement bien représentés, que ce soit pour les faibles concentrations rencontrées ou les puits avec des fortes concentrations ;
- la distribution des nitrates dans la plaine, qui reflète la diversité des pratiques agricoles, est bien reproduite.

L'approche couplée telle que réalisée dans le cadre de cette étude pour la modélisation du transfert des nitrates peine à reproduire les tendances saisonnières et interannuelles comme le montre la comparaison de la distribution des concentrations simulées et les campagnes de mesure sur certaines chroniques (Annexe 2). Une meilleure reproductibilité du modèle à courte échelle de temps et/ou plus petite échelle spatiale n'était pas un critère valide pour cette étude dont l'objectif est une modélisation sur l'ensemble de la masse d'eau et sur plusieurs dizaines d'années.

Aux limites relativement bien contraintes du modèle hydrodynamique s'ajoutent les incertitudes de la modélisation de transfert des solutés concernant les paramètres spécifiques au transport et au devenir (dénitrification, minéralisation,...) des nitrates. La validation du modèle BICHE (Thiéry D., 1990) ainsi que les résultats probants de son utilisation dans diverses études relatives aux eaux souterraines (par exemple Surdyk *et al.*, 2011), de même que la validation du module de transfert des solutés de MARTHE (Thiéry D., 1995a, 1995b et 2004) permettent de considérer l'outil utilisé comme optimum pour le cas d'étude. L'approche couplée, pour estimer les apports de nitrates à la nappe et leur transport dans la nappe alluvial de l'Ain, s'avère satisfaisante. Il convient toutefois de ne pas oublier les incertitudes inhérentes à la modélisation hydrodynamique et du transport des nitrates.

2.4. SCENARIOS TENDANCIELS

L'outil couplé obtenu, dont on a pu juger les capacités à représenter les concentrations en nitrates observées sur l'ensemble de la nappe, est à présent utilisé pour simuler l'évolution future de la qualité de la nappe en fonction de plusieurs scénarios tendanciels. Ces simulations selon un même scénario sont menées jusqu'en 2030. Les hypothèses de variations de pratiques agricoles commencent en 2010.

Les chroniques de concentration simulées pour chacun des scénarios pour les différents qualimètres de référence sont présentées en annexe 3. Les cartes de concentration simulée pour les horizons 2015, 2021 et 2027 et pour chacun des scénarios sont présentées en annexe 4. Les dates de représentations graphiques choisies correspondent aux exigences de la directive cadre sur l'eau (DCE) qui fixe des objectifs de qualité des eaux pour 100% des masses d'eau d'ici 2015 avec un report possible en 2021 et 2027. Du fait de la variabilité saisonnière et afin de ne pas produire

un trop grand nombre de carte, ce sont les sorties du modèle du mois de février qui sont données ici.

Les scénarios ne concernent que la plaine de l'Ain. Ainsi, les apports par les coteaux (Dombes) ou en amont depuis le Bugey sont considérés comme identiques à l'actuel.

Les scénarios ont été préparés dans le cadre de l'étude CALIPSEAU-ECO et leur description est disponible dans le rapport BRGM/RP-57957-FR (Hérivaux et Surdyk, 2010). Ne sont discutés dans le présent rapport que les évolutions des concentrations en nitrates données par les diverses simulations. Le rapport final de l'étude CALIPSEAU-ECO (Hérivaux *et al.*, 2011) s'attache à discuter des résultats de ces scénarios en termes d'atteinte des objectifs de la directive cadre sur l'eau.

2.4.1. Arrêt des cultures – scénario 0

Description du scénario

Ce scénario, purement hypothétique, vise à estimer quelle est l'inertie de la nappe alluviale vis-à-vis de la concentration en nitrates. On suppose un arrêt complet des cultures irriguées et des applications d'engrais afférentes, avec l'établissement d'un environnement de prairies uniquement. Les apports en nitrates sont nuls, de même que les résidus culturaux. Les besoins des plantes sont réduits, tandis que la minéralisation du sol reste normale.

Résultats de la simulation

L'arrêt des cultures conduit à une décroissance de la concentration en nitrates sur l'ensemble de la plaine de l'Ain. Cette décroissance est toutefois plus ou moins rapide selon les endroits : très rapide (-10 mg.l^{-1} en trois ans) dans des zones peu exploitées et peu soumises à des apports en azote importants (Leyment, Hauterive), elle est plus lente (-10 mg.l^{-1} en six ans) dans la zone de Saint-Vulbas.

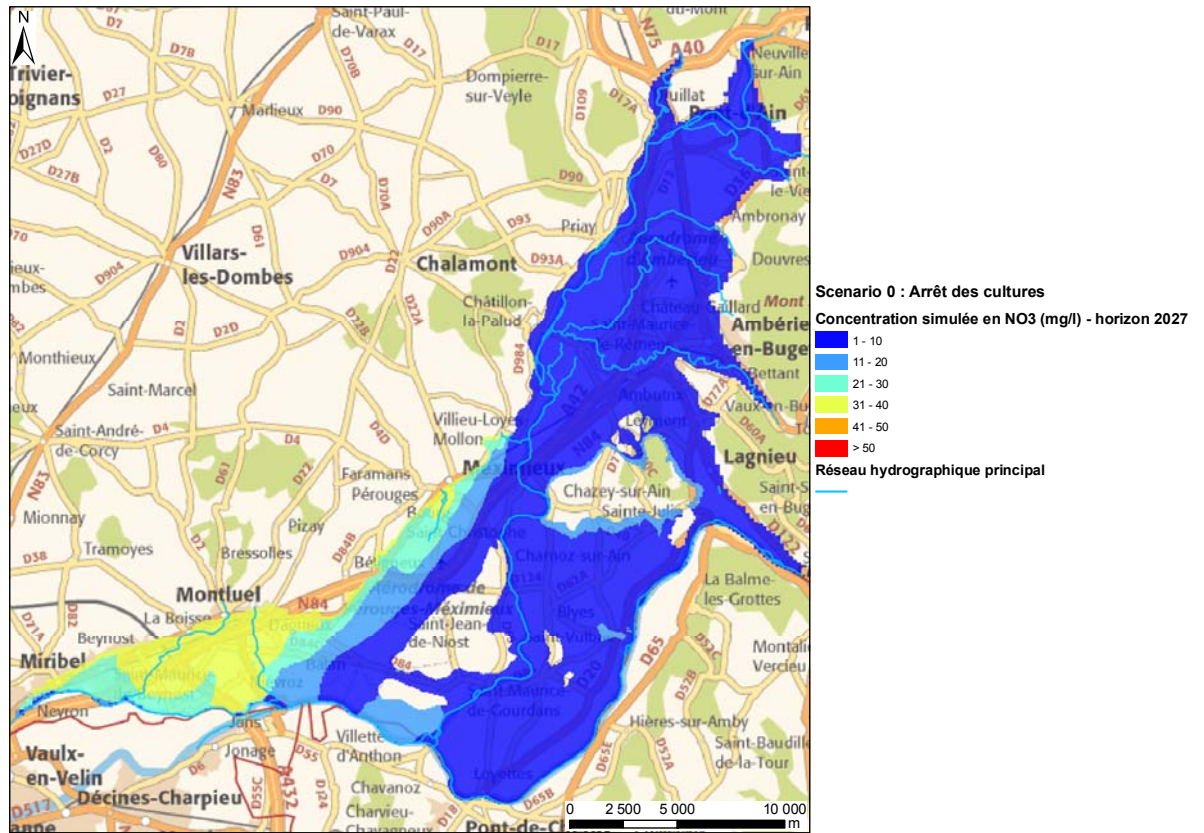


Illustration 11 : Distribution simulée de la concentration en nitrates dans la nappe alluviale à l'horizon 2027 selon le scénario 0 arrêt des cultures

Cette décroissance traduit la vidange du stock de nitrates accumulés dans les sols de la zone non saturée au cours de l'exploitation des années passées. A l'inverse, les concentrations dans la zone de Balan restent élevées du fait des apports continus depuis le plateau de la Dombes avec une concentration soutenue (exemple pour l'année 2027 donné en *Illustration 11*).

2.4.2. Pérennisation des pratiques actuelles – scénario C

Description du scénario

Ce scénario vise à estimer la qualité future de la nappe en l'absence de mise en œuvre de programmes d'actions, en considérant que l'exploitation des cinq dernières années sera la même jusqu'à l'horizon 2030.

Résultats des simulations

Les chroniques simulées montrent une poursuite dans la tendance observée jusqu'à présent, avec dans certains cas une augmentation faible mais progressive de la concentration (puits de Balan par exemple). Pour certains points, le seuil de potabilité de 50 mg.l⁻¹ est dépassé dès 2020 (Saint-Vulbas, Chanes). Les cartes de distribution (exemple sur l' *Illustration 12* pour une simulation à l'horizon 2021, toutes les cartes se trouvent en annexe 4) montrent que la moitié nord de la plaine reste épargnée tandis que la moitié sud reste soumise à de fortes concentrations. La zone de Saint-Vulbas, entre l'Ain et le Rhône montre des concentrations élevées, supérieures à 50 mg.l⁻¹ dès 2015, et toute la nappe dans ce secteur montre des concentrations au-delà de ce seuil dès 2020.

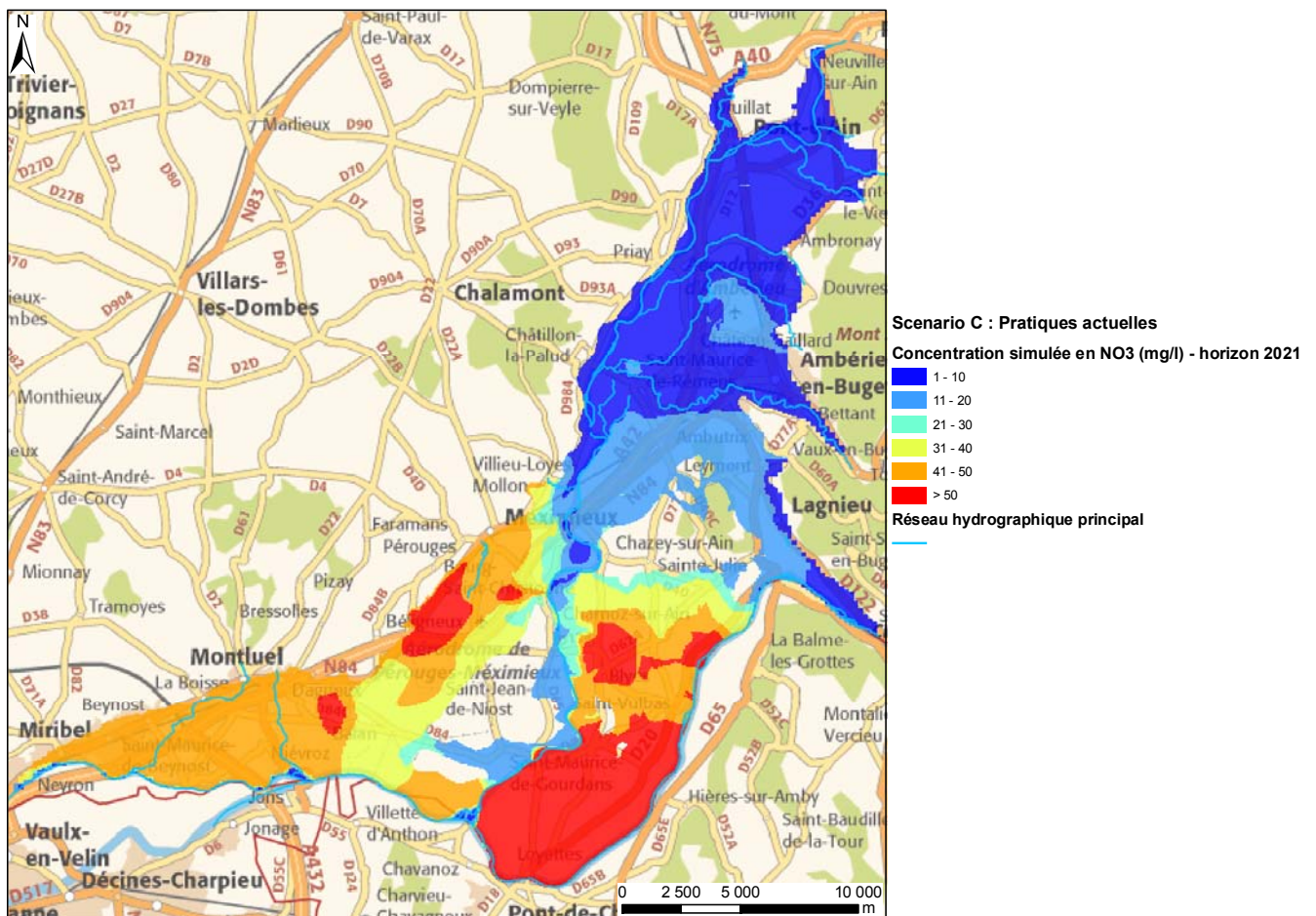


Illustration 12 : Distribution simulée de la concentration en nitrates dans la nappe alluviale à l'horizon 2021 selon le scénario C pérennisation des cultures actuelles

2.4.3. Agriculture ultra-compétitive - Scenario A

Description du scénario

Ce scénario, tout comme le scénario B suivant, a été discuté dans le cadre du projet CALIPSEAU-ECO (Hérivaux et Surdyk, 2010). La construction de ces scénarios prend en compte plusieurs facteurs dont l'évolution de la politique commune agricole et des cours mondiaux des céréales et oléagineux, l'évolution de la disponibilité de la ressource en eau pour l'irrigation, l'évolution du prix de l'énergie, l'évolution des signaux/exigences/attentes environnementales, du facteur chrysomèle (obligation de rotation pour éviter l'extension de cet insecte) et des facteurs d'aménagement du territoire.

Le scénario A correspond à la mise en place progressive d'une agriculture ultra-compétitive sur la plaine de l'Ain, avec des préoccupations environnementales subordonnées à un objectif prioritaire de productivité. Il conduit à une augmentation progressive de la taille des exploitations agricoles, à la simplification des assolements et la mise en œuvre d'une technicité très élevée de gestion des intrants (optimisation de la gestion des apports en eau et engrais).

Résultats de la simulation

Ce scénario montre une augmentation des concentrations en nitrates sur plusieurs secteurs de l'aquifère alluvial de la plaine de l'Ain. Les chroniques simulées montrent une croissance rapide de la concentration en solutés dans tous les puits, sur la même tendance que le scénario continuité (« C ») tout en ayant des concentrations en nitrates légèrement plus élevées (2-3 mg.l⁻¹) sur plusieurs secteurs. Du point de vue de la distribution spatiale, l'ensemble du secteur de Saint-Vulbas montre des concentrations supérieures au seuil de 50 mg.l⁻¹ dès 2021, ainsi que des zones localisées autour de Balan et de Béligneux (*Illustration 13*).

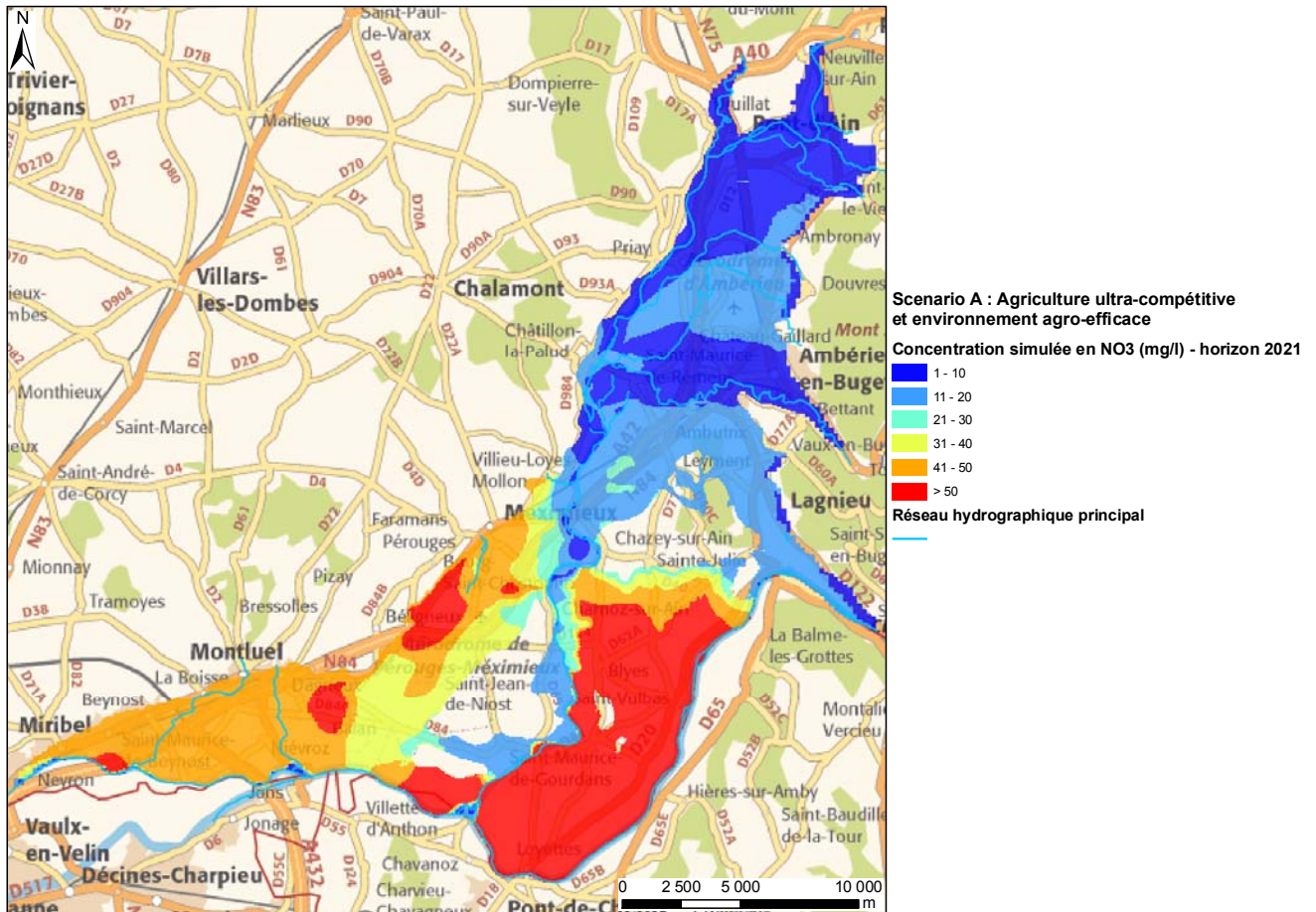


Illustration 13 : Distribution simulée de la concentration en nitrates dans la nappe alluviale à l'horizon 2021 selon le scénario A agriculture ultra-compétitive

2.4.4. Agriculture à haute performance environnementale - scénario B

Description du scénario

Le scénario B correspond au passage progressif des pratiques actuelles à une agriculture à haute performance environnementale, en réponse à une demande grandissante de la société de produits respectant des normes sanitaires et environnementales strictes. Il conduit entre autre à un ralentissement du rythme d'agrandissement des exploitations, à une rotation des cultures plus importante, à la conversion de 10% de la SAU (surface agricole utile) en surfaces de compensation écologique par le maintien d'implantation d'éléments topographiques, à une diversification importante des assolements et à une réduction des intrants utilisés.

Résultats de la simulation

Ce scénario montre une décroissance progressive de la concentration en nitrates dans la totalité des puits de référence, de l'ordre de 10 mg.l⁻¹ en vingt ans. Les cartes simulées montrent que le secteur de Saint-Vulbas reste celui connaissant les plus fortes concentrations en nitrates dans les eaux. Les zones au-dessus du seuil de 50 mg.l⁻¹ se réduisent toutefois petit à petit, jusqu'à devenir quasi-inexistantes en 2027. Cette dernière carte (*Illustration 14*) montre également l'impact des apports en eau depuis la Dombes, qui contribue à maintenir une concentration de l'ordre de 20 à 30 mg.l⁻¹ dans la zone de Balan jusqu'à Miribel.

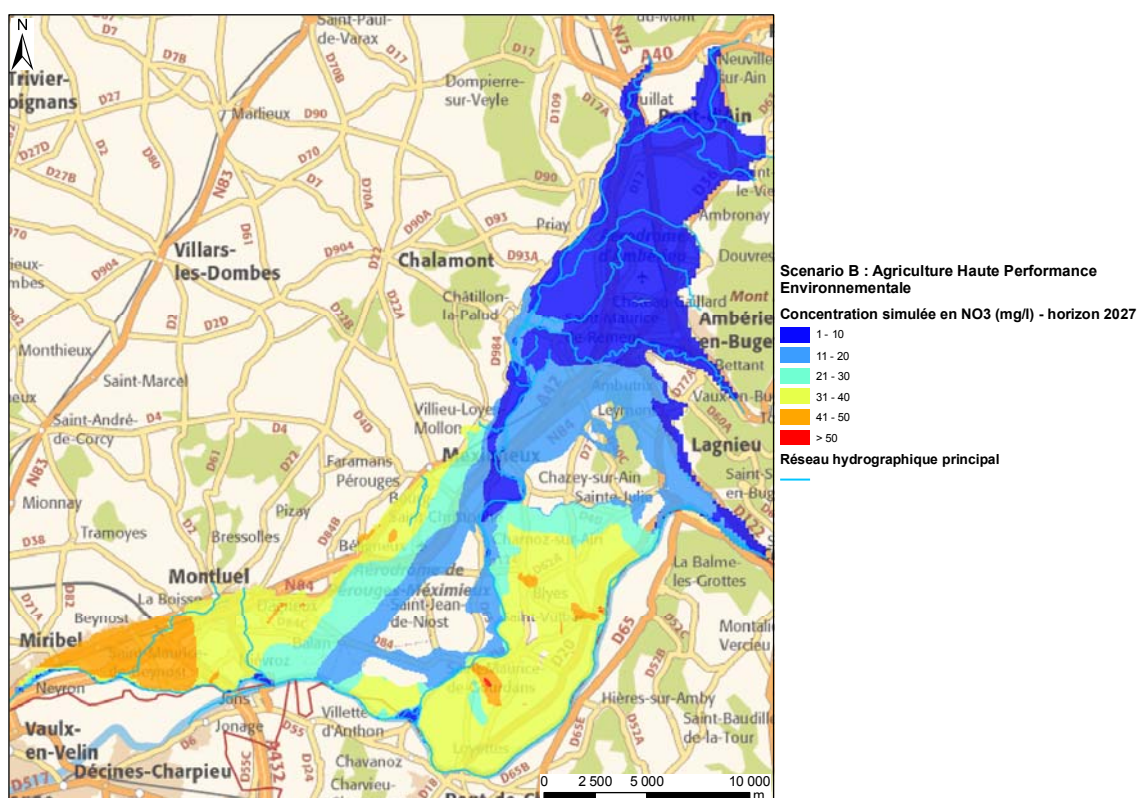


Illustration 14 : Distribution simulée de la concentration en nitrates dans la nappe alluviale à l'horizon 2027 selon le scénario B agriculture à haute performance environnementale

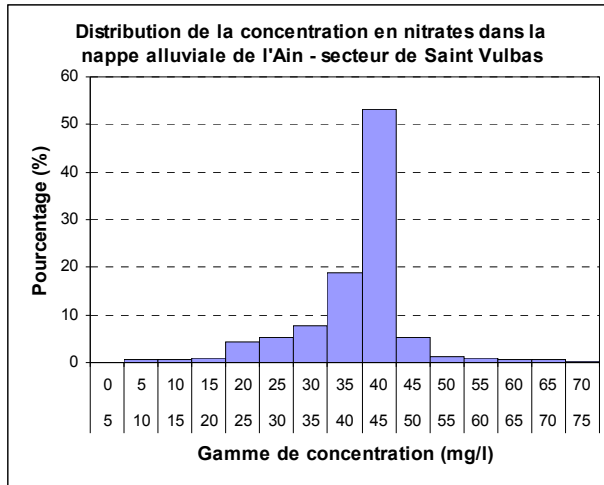
2.4.5. Synthèse des scénarios

L'étude de l'évolution des concentrations de nitrates dans les eaux souterraines de la plaine de l'Ain pour les différents scénarios mis en œuvre a permis d'analyser les réponses de la nappe face à des pressions agricoles diverses :

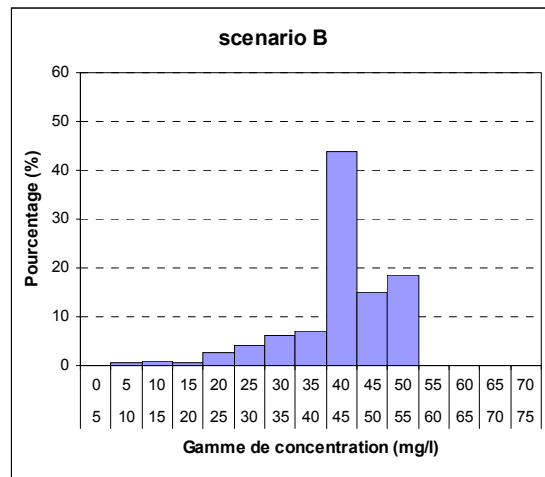
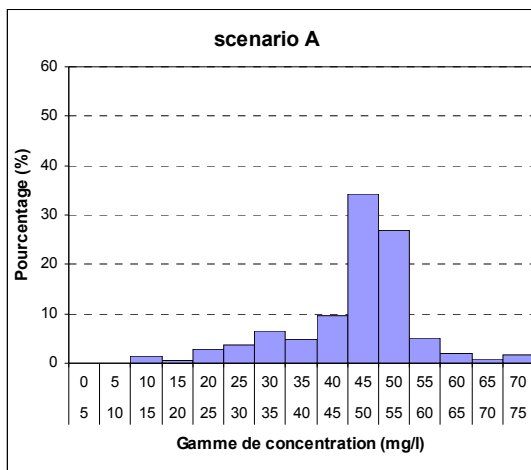
- le scénario 0 (arrêt des cultures), bien que purement hypothétique, montre que l'amorce de la diminution des concentrations en nitrates se fait rapidement (1 à 4 ans) après l'arrêt des cultures. Cette décroissance est toutefois plus ou moins rapide suivant les secteurs de la plaine et la vidange des stocks de solutés contenus dans les sols de la zone non saturée peut nécessiter plusieurs années;
- les scénarios A (agriculture ultra-compétitive) et C (continuité) amènent à une augmentation des concentrations en nitrates dans la nappe, avec des zones particulièrement impactées par les apports azotés comme le secteur de Saint-Vulbas entre Ain et Rhône, où l'ensemble de la nappe présente une concentration supérieure au seuil de 50 mg.l^{-1} ;
- le scénario B (haute performance environnementale) conduit à des teneurs en nitrates dans la nappe inférieures à 50 mg.l^{-1} à l'horizon 2027 sur l'ensemble de la nappe.

Pour le secteur de Saint-Vulbas (secteur 3 – voir Illustration 3), secteur situé au sud-est de la plaine et ayant les plus forts enjeux de reconquête de la qualité des eaux pour les nitrates sont illustrés ci-après (Illustration 15) les résultats obtenus pour les différents scénarios aux différentes échéances de la directive cadre européenne sur l'eau (2015, 2021, 2027) et les résultats estimés pour l'année 2009.

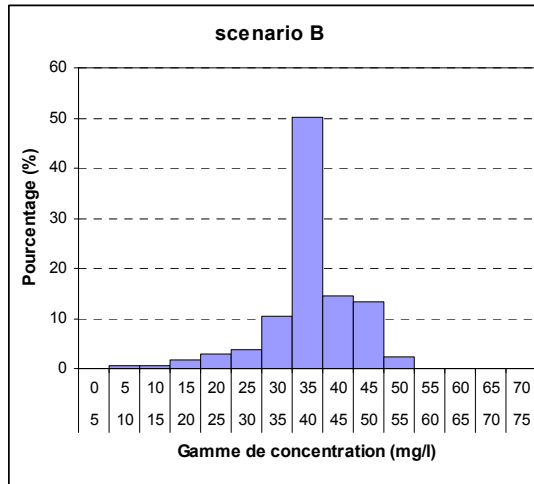
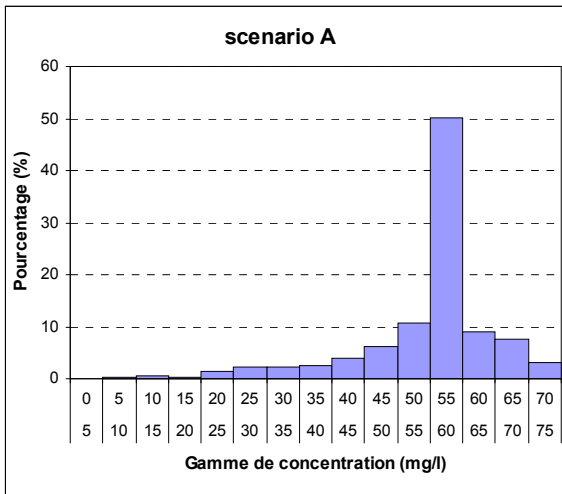
Résultats obtenus pour 2009



Résultats obtenus pour l'échéance 2015



Résultats obtenus pour l'échéance 2021



Résultats obtenus pour l'échéance 2027

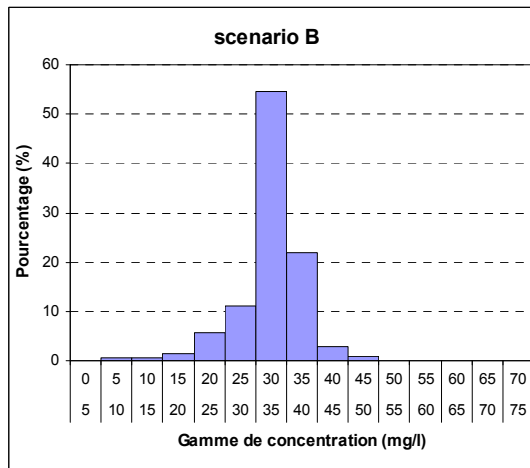
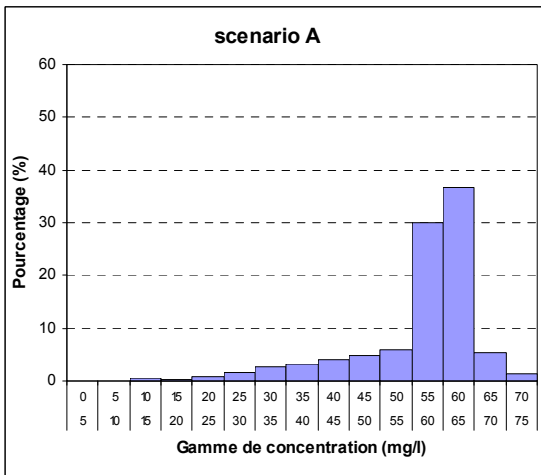


Illustration 15 : Evolution de la distribution de concentrations en nitrates dans la nappe alluviale de l'Ain – Secteur de Saint Vulbas

3. Synthèse des apports des outils géochimiques

3.1. RAPPEL DES MOYENS MIS EN ŒUVRE ET CONTEXTE

Les outils géochimiques, concentrations des éléments dissous majeurs, des isotopes stables de la molécule d'eau ($\delta^2\text{H}$ et $\delta^{18}\text{O}$) et gaz dissous (CFC-11, CFC-12, CFC-113 et SF_6) ont été utilisés dans la cadre de cette étude afin de permettre une meilleur compréhension des flux d'eau et de solutés au sein de l'aquifère. Les données acquises en juillet 2008 et juillet 2009 ont été décrites dans le rapport 2009 de l'étude (Gourcy *et al.*, 2010). Ne sont repris dans ce document que certains éléments permettant l'amélioration du modèle hydrologique conceptuel.

Les deux campagnes de prélèvement correspondent à une même période hydrologique de baisse des eaux.

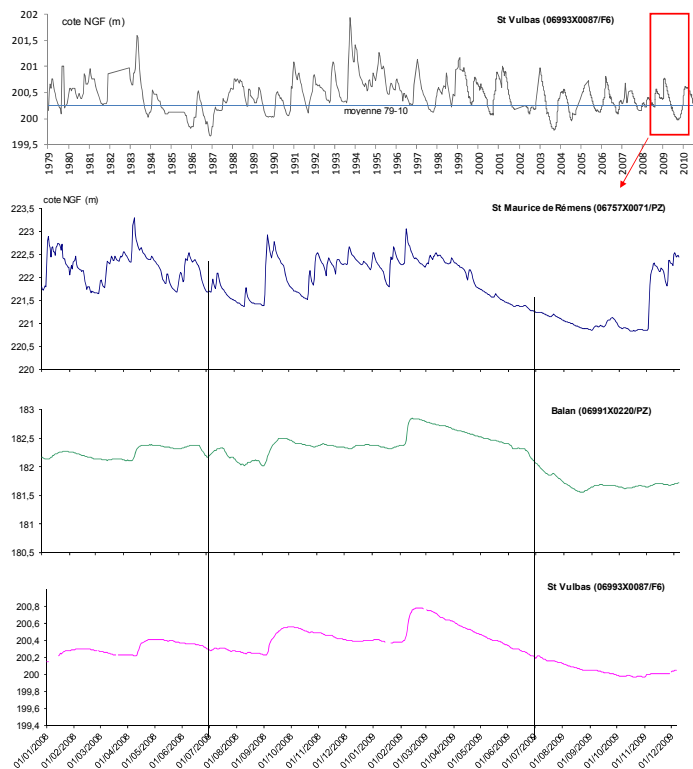


Illustration 16 : Hauteurs d'eau dans la nappe de la plaine de l'Ain mesurées sur quelques piézomètres lors des deux campagnes de prélèvements de juillet 2008 et juillet 2009

On constate en 2009 une forte baisse des niveaux d'eau alors que pour l'année 2008 la baisse était moins accentuée et plus courte. Ces deux années correspondent à des

Les eaux étant bicarbonatées calciques, une relation Ca vs HCO_3 permet de mettre en évidence une dissolution des roches calcaires (Illustration 18).

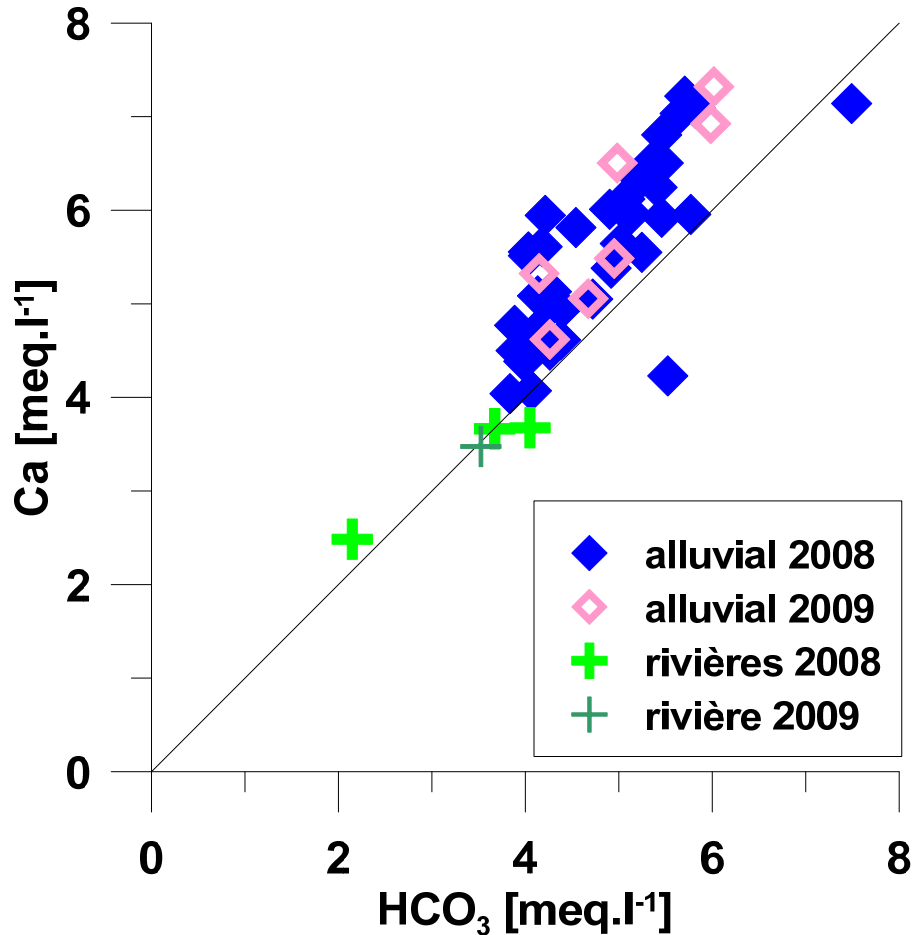


Illustration 18 : Relation Ca vs HCO_3 pour les eaux collectées sur la plaine de l'Ain en 2008 et 2009

Dans l'illustration 19 sont présentées sous la forme de diagrammes binaires les concentrations en sodium en fonction des concentrations en chlorures mesurées lors des campagnes de prélèvement de juillet 2008 et juillet 2009. La droite de dilution de l'eau de mer, correspondant aux concentrations en éléments dissous apportés uniquement par l'eau de pluie (influencée par les aérosols marins), est représentée comme référence à partir des données synthétisées par Berner et Berner (1987). Sodium et chlorures semblent majoritairement d'origine aérosols marins transportés par les eaux de pluie. Saint-Vulbas/Chêne présente un enrichissement en sodium (Illustration 19). Sur ce graphique le point de Sainte-Julie/centre riches en chlorure de sodium n'a pas été pris en compte.

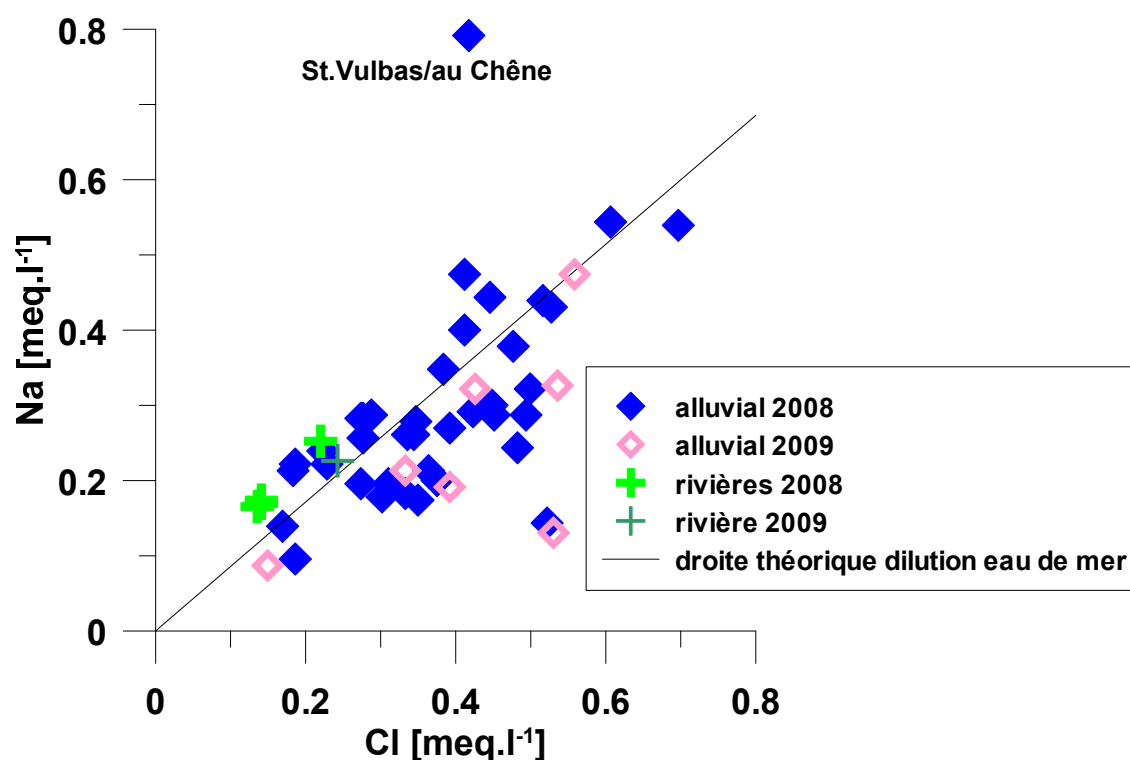


Illustration 19 : Relation Na vs Cl pour les eaux collectées sur la plaine de l'Ain en juillet 2008 et juillet 2009

Du point de vue des produits azotés, le diagramme NO₃ vs Cl permet d'obtenir une première estimation de la variabilité des apports anthropiques (Illustration 20). D'une manière générale, un enrichissement fort en nitrates et faible en chlorures est indicateur d'apports azotés d'origine agricole (engrais organiques et minéraux) et/ou urbaine (eaux usées). Les eaux usées peuvent également apporter des nitrates au système hydrologique et souvent plus de chlorures, de sodium ou de bore. Les eaux de Blyes/source de Gua, Saint-Maurice-du-Gourdans/Source Sarrazine ou Loyettes/Brotteaux sont principalement influencées par des apports azotés d'origine organique (agricole ou urbaine). Les eaux de Chazey-sur-Ain / Sous Violet et Fromentaux semblent influencées pour partie par des apports de type domestique. Il est également possible que, au niveau de ces forages, des conditions réductrices ou semi-réductrices aient permis une diminution des concentrations en nitrates par dénitrification.

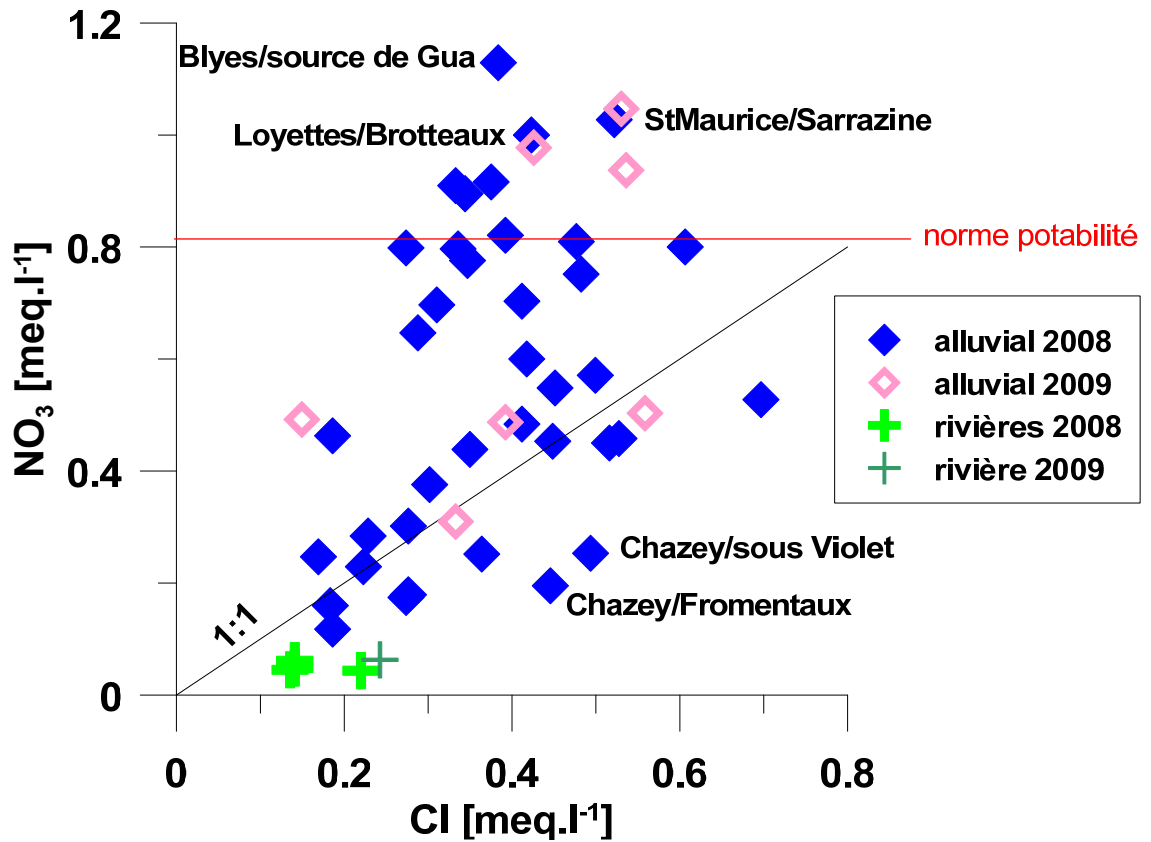


Illustration 20 : Relation NO₃ vs Cl pour les eaux collectées sur la plaine de l'Ain en juillet 2008 et juillet 2009

3.3. PARAMETRES INDICATEURS DE L'EVOLUTION DES EAUX DANS LE SYSTEME

3.3.1. Evolution spatiale des paramètres physico-chimiques

Une étude de l'évolution des concentrations en divers éléments chimiques et en isotopes stables de la molécule d'eau le long de divers profils est-ouest et nord-sud avait montré (Gourcy *et al.*, 2008) :

- un net enrichissement des concentrations en nitrates, sulfates et chlorures le long des lignes de flux en rive droite de la plaine de l'Ain selon un profil nord-sud alors que l'évolution est moins visible en rive gauche où les concentrations en nitrates sont plus élevées,
- un enrichissement en bicarbonates et silice le long des lignes de flux pour le profil nord-sud indiquant un échange eau-roche plus important.

L'évolution de la relation Ca/Na peut aussi être un indicateur des interactions eau-roche. Un enrichissement en sodium (par rapport au calcium) est en effet possible du

fait d'un échange cationique, fréquent lorsqu'on est en présence d'argiles. Dans un système de dépôts hétérogènes du point de vue de l'origine des matériaux et de leur composition géochimique (dépôt des Alpes et du Jura) et de recharge de type exponentiel (les pluies rechargent directement la nappe sur toute sa superficie) les variations du rapport Ca/Na (Illustration 21) ne peuvent être directement corrélées à un temps d'interaction roche-eau et donc indirectement à un temps de résidence dans les eaux. Sur l'illustration 21, les eaux de la source Sarrazine sont enrichies en magnésium sans doute du fait de la lithologie différente des eaux captées à ce point.

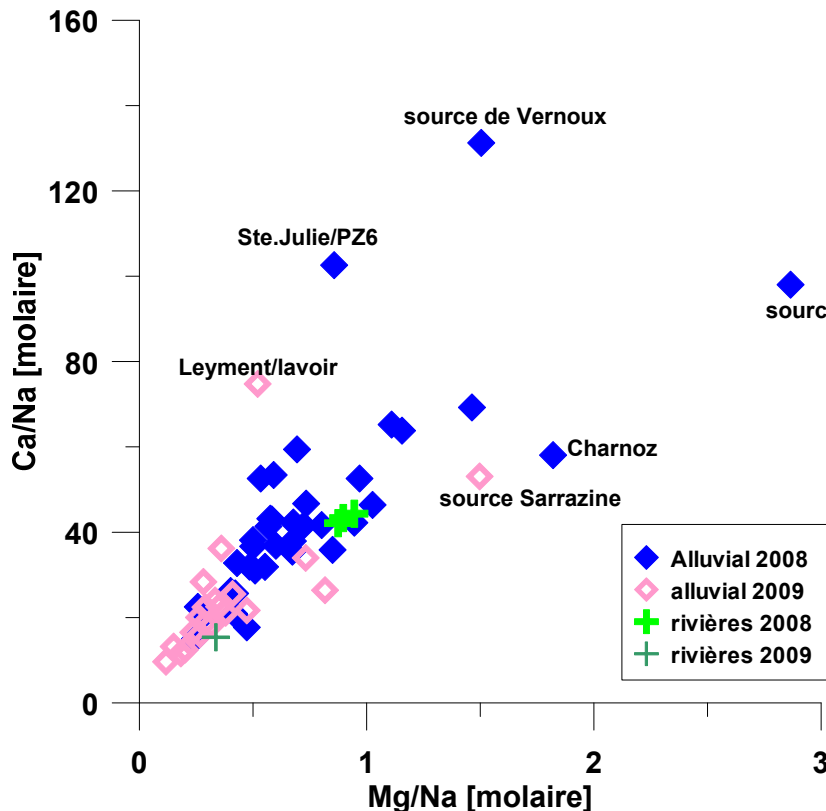


Illustration 21 : Relation Ca/Na (molaire) vs Mg/Na (molaire) pour les eaux collectées sur la plaine de l'Ain en juillet 2008 et juillet 2009

L'enrichissement en nitrates, sulfates, chlorures et bicarbonates observé est dû à des apports anthropiques sur la plaine de l'Ain le long des lignes de flux. La zone d'exutoire de l'aquifère, de Sainte-Julie à Loyettes, est ainsi la plus contaminée.

3.3.2. Répartition des concentrations en nitrates dans la partie sud de l'aquifère de la plaine de l'Ain

Du fait de la faible variation des concentrations en éléments dissous entre 2008 et 2009 (Illustration 17), les données des points échantillonnés en 2008 et en 2009 ont été portées sur une même carte de distribution spatiale des concentrations en nitrates. Lorsque les points ont été analysés en 2008 et 2009, c'est la valeur 2008 qui est

reportée sur la carte du fait du plus grand nombre de données disponible pour cette année. La distribution spatiale des nitrates dans la plaine de l'Ain indique des concentrations globalement plus élevées en rive gauche et en aval de la nappe (Illustration 22). Les eaux souterraines sont moins impactées par les apports azotés sur le secteur allant de Leyment à Chazey/Ain. Par contre, en aval de la plaine, au sud de Blyes et rive gauche de la rivière Ain, seuls deux points d'eau (sur 22) montrent une concentration en nitrates inférieure à 37,5 mg.l⁻¹. La source du lavoir et le puits « Au Chêne » à Saint-Vulbas ont des concentrations respectivement de 30 et 37,2 mg.l⁻¹. En 2008-2009, 15 points d'eau ont une concentration en nitrates supérieure à la limite de potabilité sur l'ensemble du secteur d'étude (partie sud de la plaine de l'Ain).

Ces deux campagnes de mesure (2008 et 2009) incluant un nombre relativement élevé de points de prélèvement permet d'avoir une bonne vision, à un moment donné, de la qualité des eaux souterraines. Ceci est important notamment pour la vérification des données de sortie du modèle couplé de transport des nitrates. Sur l'illustration 23, sont indiquées les concentrations moyennes en nitrates sur la période récente (2006-2011) mesurées au minimum deux fois dans le cadre des réseaux d'observations des eaux souterraines de la plaine de l'Ain (réseaux gérés par l'Agence de l'eau, l'ARS, le Conseil Général et l'ASIA). On observe qu'en utilisant uniquement les données des réseaux de suivi de la qualité des eaux souterraines (Illustration 23), la connaissance globale de l'état qualitatif de la masse d'eau est biaisée notamment du fait de la faible densité de points de suivi sur le secteur sud-est. La plaine de l'Ain est un cas d'étude particulier du fait de nombreux points d'accès à l'eau souterraine et de la densité des points d'eau faisant l'objet d'une mesure de la qualité de manière régulière.

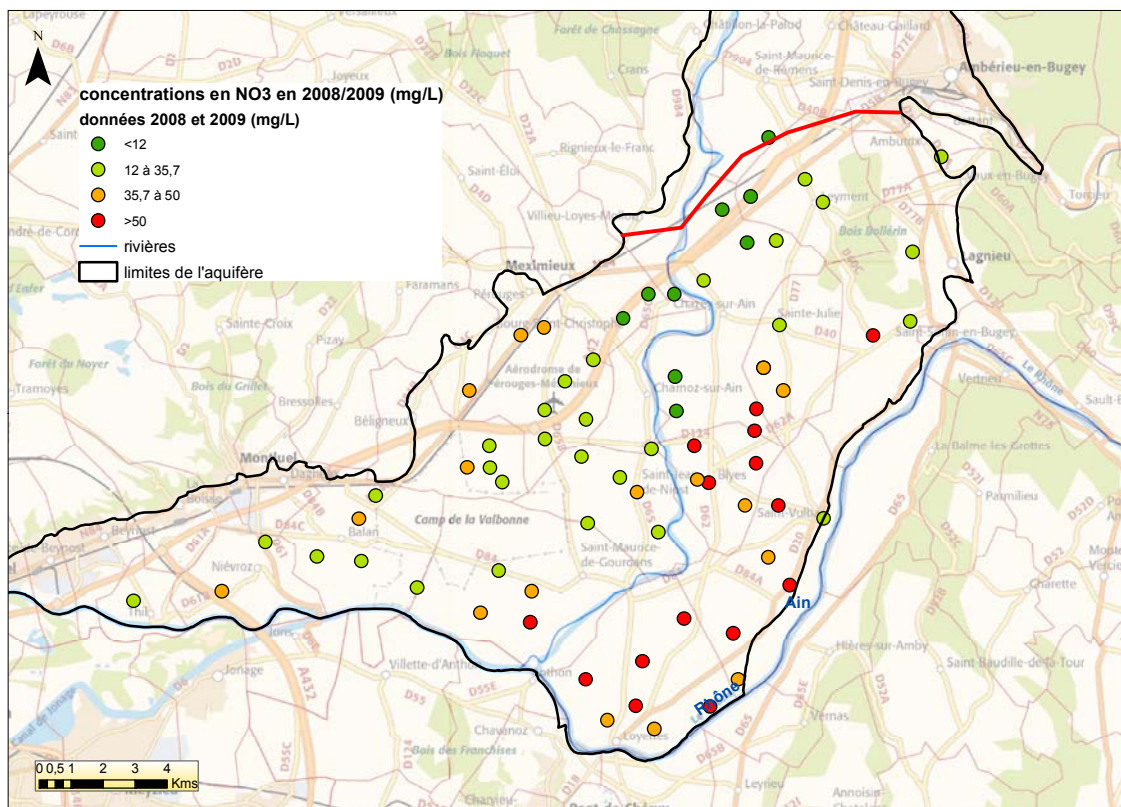


Illustration 22 : Carte des concentrations en nitrates des eaux souterraines mesurées en 2008 et 2009

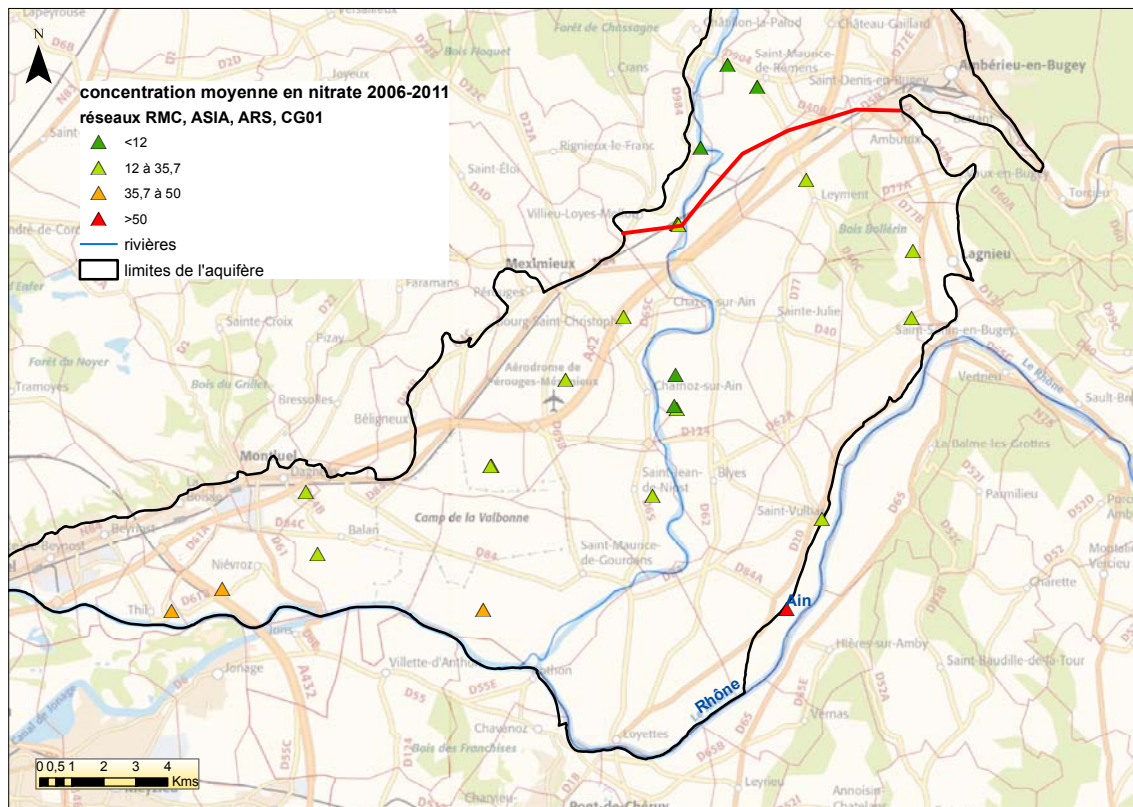


Illustration 23 : Carte des concentrations en nitrates des eaux souterraines mesurées dans le cadre d'un réseau de suivi de 2006 à 2011

Il est également important de prendre en compte, dans la mesure du possible, la variation temporelle des concentrations en nitrates. Pour les points d'eau appartenant à un réseau de suivi, on dispose, au maximum, de 4 prélèvements d'eau par an (réseau opérationnel géré par l'AERMC et CG01). Les évolutions à long terme sont donc observables si le suivi est assuré plusieurs années de suite. Au contraire, les variations saisonnières seront difficilement appréhendées. Le suivi mensuel et bimensuel réalisé sur deux points d'eau de juillet 2009 à octobre 2011 dans le cadre de la présente étude permet d'observer qu'il existe une variabilité des concentrations en nitrates certaines années de plus de 20 mg.l⁻¹ (Illustration 24). Les plus fortes concentrations de NO₃ sont observées en fin d'été – début d'automne (septembre - octobre). La remontée des eaux (observée sur le piézomètre de Saint-Vulbas 06993X0087/F6) permet une diminution des concentrations en nitrates au niveau de la source de Gua à Blyes (Illustration 25). Au forage de Loyettes les variations de concentrations sont très faibles (10 mg.l⁻¹) et non saisonnières. Ce forage est utilisé intensément d'avril à aout pour l'irrigation du maïs. Le pompage peut influencer le comportement des éléments dissous.

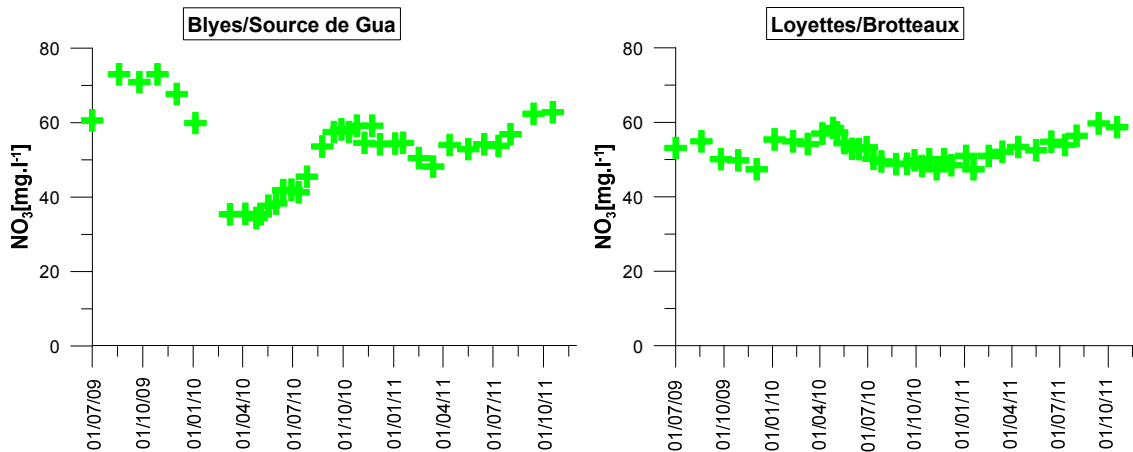


Illustration 24 : Evolution temporelle des concentrations en nitrates aux points de Blyes/Source de Gua et Loyettes/Les Brotteaux de juillet 2009 à octobre 2011

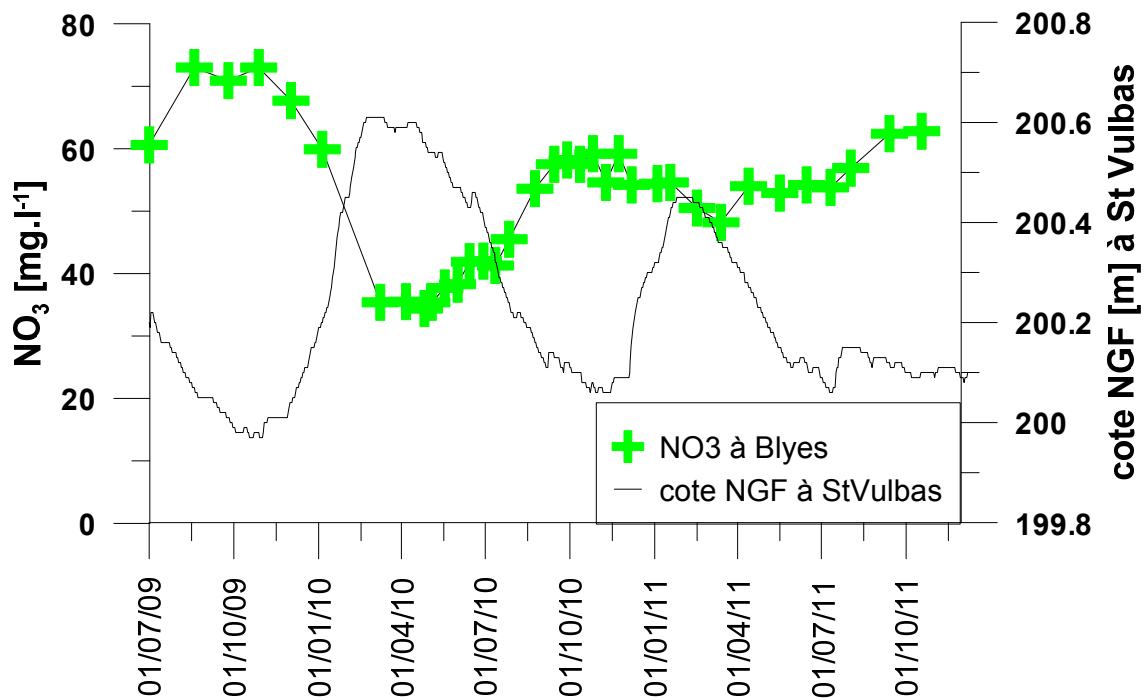


Illustration 25 : Evolution temporelle des concentrations en nitrates au point de Blyes/Source de Gua et du niveau d'eau à Saint-Vulbas de juillet 2009 à octobre 2011

3.3.3. Les outils de datation des eaux

En plus des éléments chimiques dissous ayant montré leur limite dans leur utilisation pour estimer les flux (direction et temps de transfert), certains outils de datation ont été utilisés. Une description des méthodes utilisées est disponible dans le rapport Gourcy *et al.* (2008) ainsi que les résultats des datations des eaux collectées en 2008. Les données 2009 sont disponibles dans le rapport Gourcy *et al.* (2010).

En ne retenant que le modèle exponentiel comme valide pour conceptualiser la recharge de l'aquifère alluvial, ce qui correspond aux paramètres du modèle hydrodynamique établi, il est possible d'estimer les âges apparents pour 75% des eaux prélevées. Un des facteurs impliquant une erreur relativement importante (de 1 à 3 ans) dans l'estimation des âges apparents est la température moyenne de recharge. Ainsi, il convient de tenir compte de cette incertitude lors de l'étude du temps moyen de résidence (en années).

Les eaux au piézomètre de Blyes présentent un temps moyen de résidence de l'ordre de 56 ans. La coupe technique de ce piézomètre n'est pas disponible mais il est fort possible que ce point capte des eaux issues, au moins pour partie, de la moraine à circulation lente. Ce point n'est donc pas représentatif des eaux de l'aquifère alluvial.

Pour les autres points d'eau de l'aquifère alluvial, le temps moyen de résidence (TMR) des eaux dans l'aquifère varie de 1 à 18 ans pour une moyenne de 8 ans.

Vingt-six pourcent des points d'eau présentent un temps moyen de résidence (TMR) inférieur ou égal à 4 ans (Illustration 26), soit relativement court. Par contre, 39% des eaux de l'aquifère fluvio-glaciaire ont un TMR compris entre 9 et 18 ans, soit une circulation des eaux relativement lente pour ce type d'aquifère.

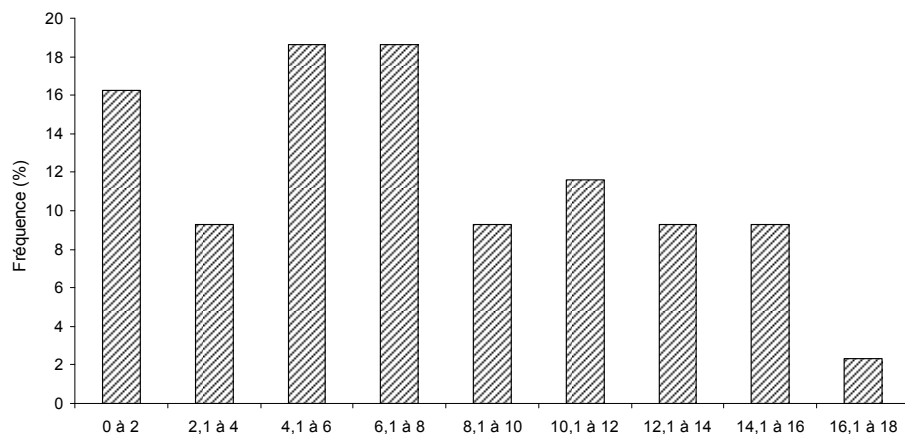


Illustration 26 : Distribution des fréquences des temps de résidence des eaux dans l'aquifère alluvial de la plaine de l'Ain

On ne constate pas de corrélation entre la concentration en nitrates et le temps moyen de résidence des eaux (Illustration 27) du fait d'une utilisation ancienne et régulière de

fertilisants azotés dans la plaine de l'Ain et d'une grande hétérogénéité des perméabilités sur le secteur étudié.

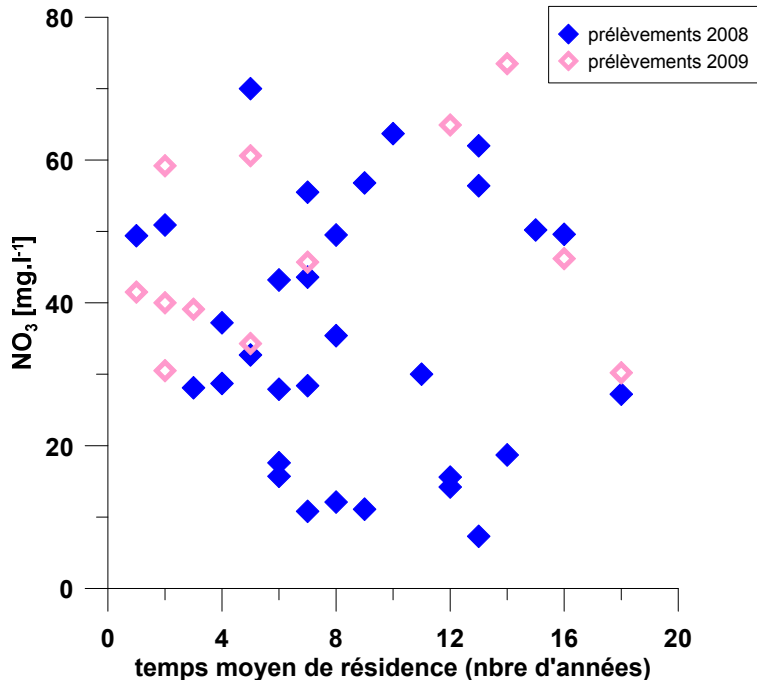


Illustration 27 : Concentrations en nitrates vs temps moyen de résidence des eaux dans l'aquifère alluvial de la plaine de l'Ain

Les TMR varient spatialement sur le site d'étude sans sectorisation particulière (Illustration 28). La variation du temps moyen de résidence des eaux est principalement due aux variations locales des caractéristiques de l'aquifère alluvial (perméabilité des formations) avec une possible variation selon la profondeur des points d'eau échantillonnés s'il existe une certaine stratification au sein de l'aquifère. Des essais de traçages ont montré que les vitesses de propagation sont très hétérogènes, en relation avec la nature des matériaux géologiques constituant la formation aquifère (cailloutis fluvio-glaciaires, alluvions fluviales, formations glaciaires).

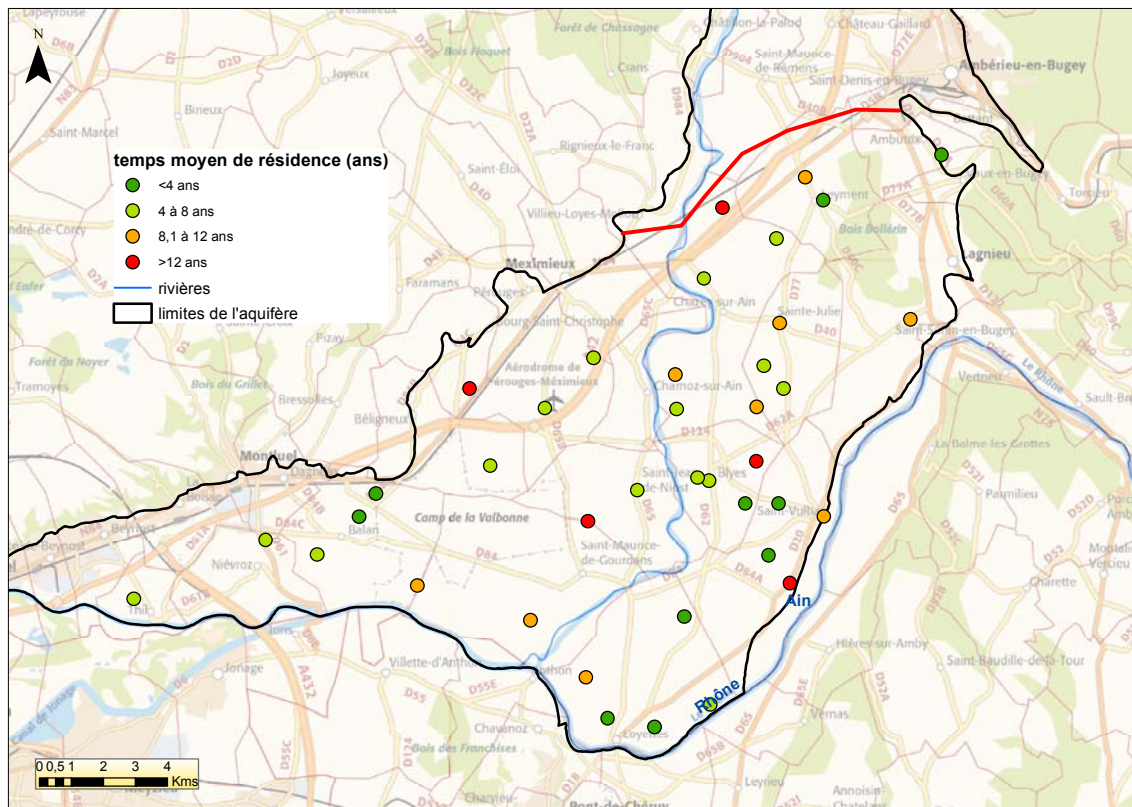


Illustration 28 : Carte des temps moyen de résidence estimés à l'aide du modèle exponentiel sur les prélèvements d'eaux de l'aquifère alluvial effectués en 2008 et 2009

4. Produits phytosanitaires dans la plaine de l'Ain

4.1. LES PROCESSUS GOUVERNANT LE DEVENIR DES PRODUITS PHYTOSANITAIRES ETUDIÉS DANS CETTE ETUDE

Le devenir des phytosanitaires est lié à leurs propriétés physico-chimiques ainsi qu'à celles du milieu récepteur (sol, climat). Les mécanismes gouvernant leur devenir sont nombreux et complexes (prélèvement par les plantes, volatilisation, photolyse, hydrolyse, biodégradation, sorption, formation de résidus liés ...). Ces mécanismes peuvent être étudiés spécifiquement en conditions contrôlées de laboratoire. Ainsi, par grande famille chimique, il est possible de décrire l'importance de chaque processus et d'en déterminer les paramètres clés. Un rappel sur les grands processus schématisés dans l'illustration 29 et les facteurs influant ceux-ci est brièvement présenté ici.

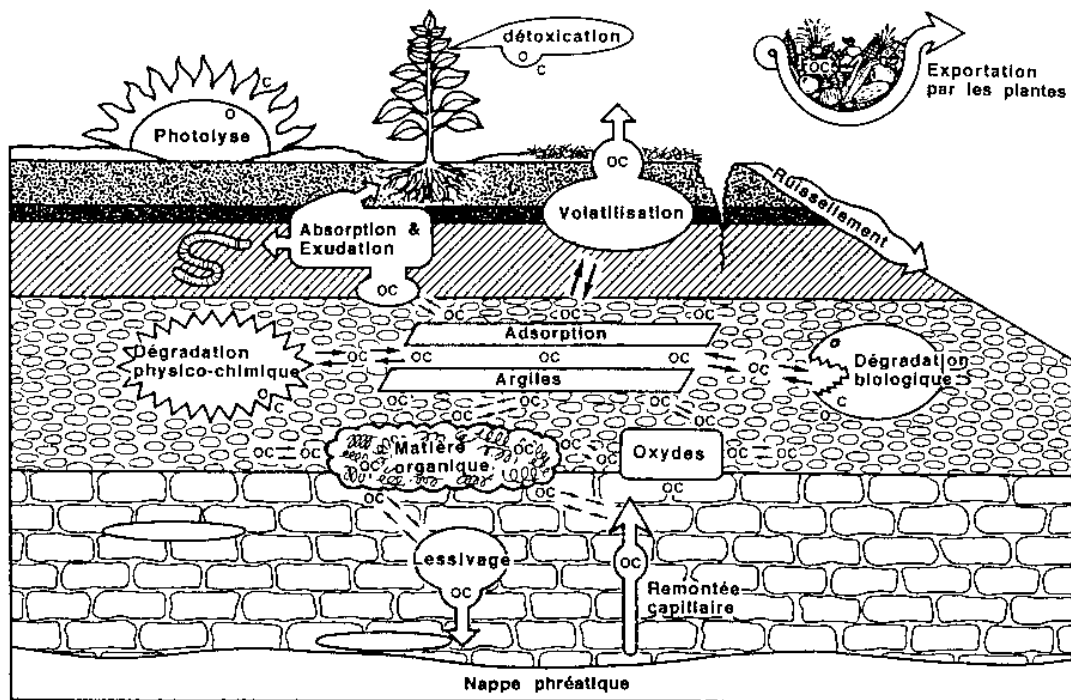


Illustration 29 : Devenir des pesticides dans l'environnement (d'après Weber et Miller, 1989)

4.1.1. Phénomènes de dégradation

Ce terme englobe les phénomènes de biodégradation et de transformations chimiques. La grande diversité de voies de dégradation peut engendrer la libération dans l'environnement d'un grand nombre de produits de dégradation différents.

La biodégradation conduit à une disparition des produits phytosanitaires parents (matière active) sous l'action des micro-organismes du sol (souvent des bactéries et des champignons) et à la formation de métabolites. Cette dégradation est souvent lente juste après l'application du produit puis son taux augmente parallèlement à l'augmentation de la population des micro-organismes susceptibles de dégrader le pesticide. Le temps de demi-vie d'une molécule ($T_{1/2}$ ou DT_{50}), correspondant à la durée nécessaire pour que 50 % de la quantité appliquée soit dégradée, fournit une indication sur la vitesse de dégradation. Cette valeur peut varier de quelques jours à plusieurs mois ou années selon la molécule (solubilité, formulation, molécule de synthèse) et les conditions environnementales (population bactérienne, concentration initiale de produit, type de sol, humidité, température, pH, etc.).

Dans les premiers centimètres de sol qui sont généralement riches en micro-organismes, la dégradation biotique peut être extrêmement importante et conduire à la réduction significative de la quantité de pesticide susceptible de migrer vers les eaux souterraines. La composition de la microflore est très variable d'un sol à un autre selon la nature même des sols, le pH, la teneur en carbone organique et en argile, ce qui peut expliquer des taux de dégradation d'un pesticide donné très différents selon les sols.

Cette vitesse de dégradation peut également être accélérée lorsque le produit est appliqué régulièrement, du fait de l'adaptation de la population microbienne du sol.

En plus de la dégradation biotique considérée comme le processus majeur de dégradation, des processus de dégradation abiotiques, peuvent prendre naissance dans les divers compartiments du sol et jusqu'à l'aquifère. Pour mémoire, on citera la photodégradation qui englobe les processus de photolyse et de phototransformation, l'hydrolyse, les réactions d'oxydo-réduction, la déhydrohalogénéation.

4.1.2. Phénomènes de rétention

La rétention est un processus qui contribue à immobiliser, de façon plus ou moins durable les molécules phytosanitaires et/ou leurs produits de dégradation. Calvet *et al.* (2005) distinguent la rétention physico-chimique qui se déroule à l'interface liquide/solide de la rétention biologique (biosorption due à des interactions physiques avec les parois des microorganismes du sol et des racines ou absorption par un organisme vivant).

L'adsorption des phytosanitaires est le phénomène le plus fréquemment observé et aussi le mieux connu. L'adsorption a été définie par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) comme « l'enrichissement d'une ou plusieurs espèces chimiques sur une interface ». Le cas le plus fréquent d'adsorption pour les

phytosanitaires correspond à l'adsorption sur une phase solide à partir d'une phase liquide. Les interactions peuvent être plus ou moins fortes. La structure du sol et la diffusion moléculaire ont une influence sur les cinétiques de ces phénomènes car elles conditionnent l'accessibilité aux sites d'adsorption.

Le processus inverse de l'adsorption, la désorption, n'est pas toujours totalement réversible, des processus d'hystérésis étant fréquemment observés. Les processus d'adsorption et de désorption ne sont pas des processus instantanés. Généralement l'adsorption est plus rapide que la désorption, en partie à cause des phénomènes de fixation chimique.

De nombreux facteurs influencent l'adsorption. Tout d'abord les propriétés de la molécule adsorbée, telles que sa structure, sa solubilité, son coefficient de partition eau/solvant organique (K_{ow}), sa taille et sa forme. Les propriétés de l'adsorbant jouent également un rôle dans la cinétique d'adsorption, via les constituants minéraux (argiles, oxydes, etc.) et organiques qui le composent. La matière organique joue ainsi généralement un rôle prépondérant notamment pour les molécules neutres. Dans une moindre mesure, les taux d'argiles, d'oxydes et d'hydroxydes de fer et de manganèse peuvent aussi jouer sur les quantités adsorbées notamment dans le cas de sols peu riches en matière organique. Enfin, des facteurs externes interviennent également et influent sur l'adsorption. La composition ionique de la phase liquide est importante parce qu'elle joue sur le pH de la solution et que les ions minéraux en solution peuvent entrer en concurrence avec les phytosanitaires chargés.

Au cours des dernières décennies, l'utilisation de molécules marquées radioactivement a permis de mettre en évidence l'immobilisation d'une fraction non extractible de produits phytosanitaire dans les sols, fraction comportant non seulement la molécule mère mais aussi ses produits de dégradation. Le vieillissement des résidus dans le sol provoque une diminution de leur disponibilité, notamment pour repasser sous forme dissoute. En revanche, leur transport à l'état adsorbé peut être favorisé. La formation de résidus liés dans le sol contribue donc, au moins temporairement, à réduire le risque de transfert d'une substance vers les eaux souterraines.

On retiendra que dans les sols et pour la plupart des molécules, les processus de sorption et de dégradation sont prépondérants. Ce sont donc ces 2 processus majeurs, susceptibles de réduire la quantité de pesticides migrant vers les nappes, qui sont spécifiquement étudiés dans ce projet en conditions contrôlées de laboratoire.

4.2. EXPERIMENTATIONS EN LABORATOIRE : MODE OPERATOIRE ET PRELEVEMENTS

4.2.1. Détermination des conditions opératoires

a) Choix des molécules et usages

Au niveau de la plaine de l'Ain, le maïs étant une culture dominante, le comité de pilotage a jugé qu'il était pertinent de travailler sur le S-métolachlore, un herbicide largement utilisé dans le secteur sur cette culture. Au niveau des eaux souterraines, les quelques mesures effectuées pour cette substance ont montré qu'elle est parfois détectée. D'autre part, un suivi à un pas de temps bimensuel et mensuel réalisé sur 2 points d'eau dans le cadre de cette étude montre la présence du métolachlore et de ses deux principaux produits de dégradation ESA métolachlore et l'OXA métolachlore.

Historiquement, l'atrazine était le principal herbicide utilisé sur le maïs jusqu'à son interdiction d'usage à fin 2003. Il s'agit d'une molécule pour laquelle les études sont beaucoup plus nombreuses et donc globalement mieux connue que le S-métolachlore. Il en est de même pour son principal produit de dégradation la dééthylatrazine (DEA).

Afin de disposer d'éléments de réflexion quant à l'évolution probable de la qualité de la nappe de la plaine de l'Ain, il a été décidé de travailler sur ces 5 molécules (atrazine, DEA, S-métolachlore, ESA métolachlore et OXA métolachlore). De la même façon, le S-métolachlore ayant remplacé récemment (depuis 2005) le métolachlore, une comparaison du comportement des 2 molécules a été entreprise. Il convient de rappeler que pour le métolachlore, une interdiction d'usage existe depuis le 30/12/2003 (publication au Journal Officiel du 18/08/02). Le S-métolachlore a été inscrit dans l'annexe I de la Directive 91/414/EEC concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques avec une inclusion jusqu'au 31/03/2015. Le passage d'une substance à une autre a été motivé par une plus grande efficacité herbicide du S-métolachlore comparée au métolachlore. Il s'agit en fait d'une modification des proportions des différents isomères, au nombre de 4, dans le produit commercialisé (Illustration 30). Il faut également préciser que les techniques analytiques classiquement mises en œuvre ne permettent pas de discriminer les différents isomères, autrement dit le dosage du « métolachlore » ou du « S-métolachlore » revient en fait à doser les mêmes substances sans distinction possible. Seule la mise en œuvre de technique spécifique (colonne chirale) permet l'identifier des 4 isomères ; cette technique n'a pas pu être utilisée dans cette étude.

30 August 2004

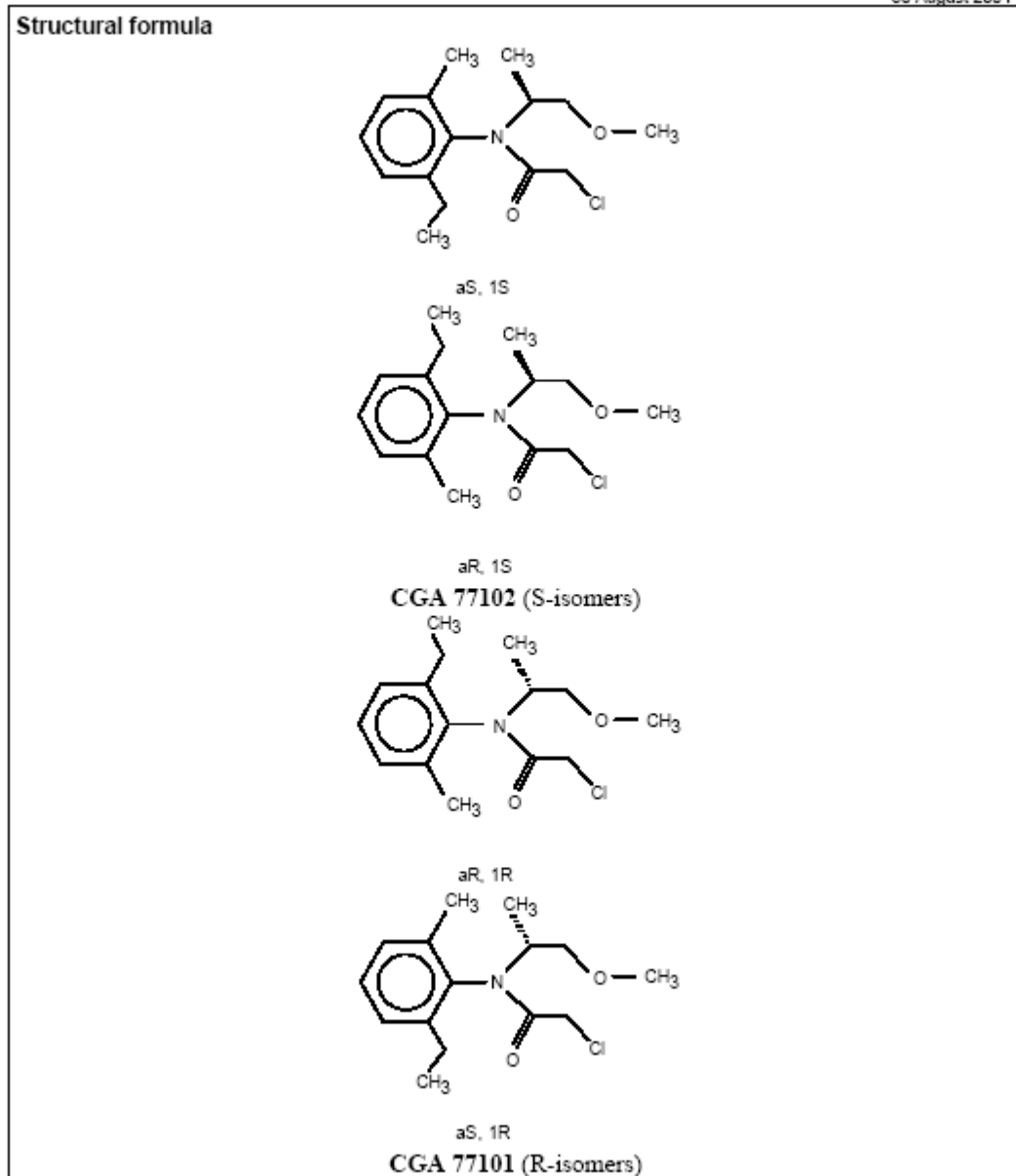


Illustration 30 : Présentation des 4 isomères du métolachlore (d'après l'annexe 1 du dossier SANCO/1426/2001).

Le S-métolachlore est un mélange des isomères S dans une proportion de 80 à 100% et des isomères R dans une proportion de 20 à 0 %.

b) Caractéristiques des molécules étudiées

L'utilisation de molécules marquées au carbone-14 permet de simplifier la procédure analytique (comptage de la radioactivité) tout en garantissant une précision analytique très importante. En effet, elle permet de se passer des étapes d'extraction et d'analyses de sols classiquement réalisées, qui sont lourdes, onéreuses et engendrent une incertitude analytique plus importante pouvant dépasser 10%.

Les molécules marquées ¹⁴C de métolachlore, S-métolachlore, ESA métolachlore et OXA métolachlore ont été gracieusement fournies par SYNGENTA. L'atrazine et la dééthylatrazine marquées ont été acquises auprès du laboratoire Izotop, alors que les molécules froides (non radioactives) l'ont été auprès du laboratoire Sigma Aldrich.

4.2.2. Choix des solides étudiés

Sur la base des cartes des sols établies par la Chambre d'Agriculture de l'Ain et de l'occupation des sols, différents points de prélèvements ont été sélectionnés afin de prendre en compte la variabilité des types de sols et d'obtenir des données pour les sols les plus représentés sur la zone d'étude (Illustration 31). Le comité de pilotage a également souhaité que des solides plus profonds (quelques mètres) que l'horizon de sol superficiel soient étudiés. En effet, s'il est connu que la dégradation se produit essentiellement dans les horizons les plus superficiels, les plus riches en micro-organismes, il est important de caractériser le comportement des substances au-delà de ces horizons pour mieux évaluer le risque de lessivage vers les eaux souterraines.

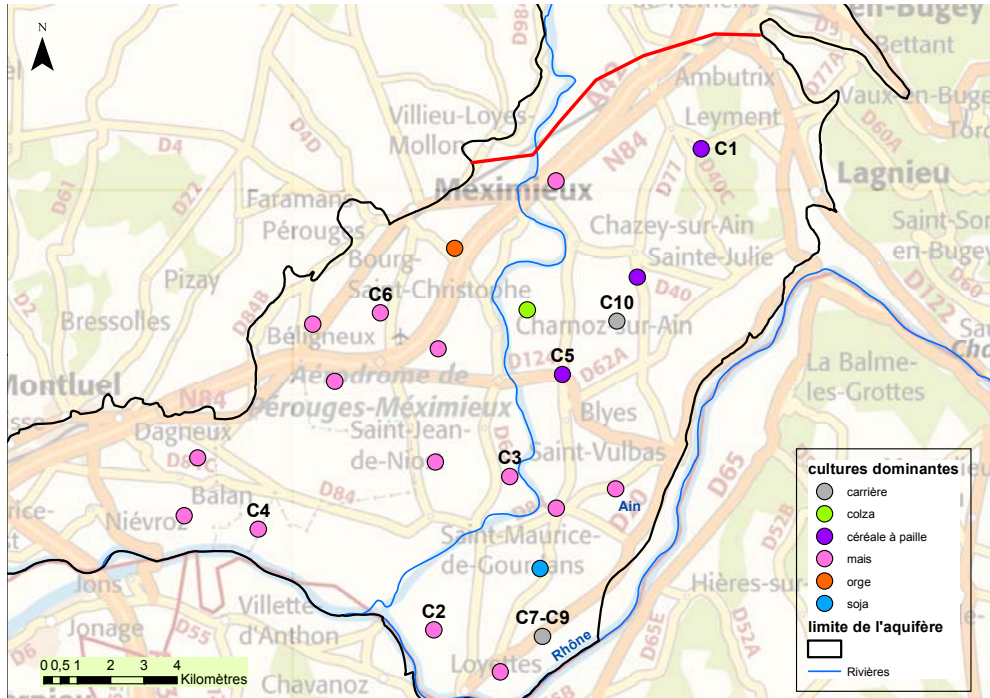


Illustration 31 : Carte des points de prélèvements des solides avec indication des sols utilisés pour l'étude pesticides

4.2.3. Prélèvement des sols

Les prélèvements de sols ont été effectués en juillet 2009. La date de prélèvement a été choisie de manière à être la plus éloignée possible de la dernière application de S-métolachlore. En effet, s'agissant essentiellement d'une monoculture de maïs, une application annuelle est très probable à l'échelle des parcelles agricoles. Afin de travailler avec des solides ayant les plus faibles concentrations en produits pour ne pas biaiser le dopage par la molécule marquée au ^{14}C , cette option a donc été retenue.

Les prélèvements de sols agricoles ont été réalisés à la tarière à main de gros diamètre. L'horizon 0-20 cm a été prélevé. Il correspond à l'horizon travaillé, dans lequel on peut donc considérer que le sol est homogénéisé. Pour préparer chaque échantillon représentatif de l'hétérogénéité éventuelle des sols, 5 prélèvements par parcelles ont été réalisés et les matériaux ont été mélangés de façon à constituer un échantillon moyen.

Pour les solides plus profonds (4 échantillons) pouvant correspondre à des profondeurs de 570 cm depuis la surface du sol, les prélèvements ont été effectués à la faveur de 2 carrières. Les sols ont été conditionnés dans des bocaux en verres fermés hermétiquement et conservés à 4°C avant expérimentation.

Au total, ce sont 6 horizons de surface et 4 solides plus profonds qui ont été étudiés.

4.2.4. Choix des conditions de température et d'humidité

Le comité de pilotage a été consulté de façon à déterminer les conditions expérimentales de température et d'humidité. N'ayant pas connaissance d'expérimentations antérieures permettant de disposer de données réelles de terrain, les conditions retenues ont été choisies de façon à être proches des protocoles standardisés, utilisés notamment lors de l'homologation des produits phytosanitaires. Ainsi, la température a été fixée à 20°C. Pour les solides plus profonds, ce choix peut être discuté et est sans doute un peu élevé mais il permet de comparer des résultats obtenus pour les différents solides. On pourra garder à l'esprit que les résultats obtenus pour ces horizons sont peut-être un peu surestimés (plus de dégradation à température élevée) puisque dans ces gammes de température, les microorganismes sont d'autant plus actifs que la température est élevée.

Pour l'humidité des sols pour les expérimentations de minéralisation, les valeurs retenues sont choisies de façon à être proches des teneurs en eau au point pF2 (norme OECD 307). Sur la base de l'analyse de la granulométrie et de données bibliographiques, la teneur en eau à cette succion a été estimée. A nouveau dans un souci d'interprétation plus aisée des résultats, une même valeur a été fixée pour des grands ensembles de sols.

4.2.5. Caractéristiques des sols

Des analyses granulométriques et physiques des sols ont été réalisées au laboratoire SAS, basé à Ardon (Loiret). Les résultats sont portés dans les Illustration 32 et Illustration 34.

Code étude	Provenance	Occupation du sol	Profondeur (cm)
C1	Leyment/Charvey	blé	0-20 cm
C2	Loyettes/Brotteaux	maïs	0-20 cm
C3	St. Jean de Niost / Donchères	maïs	0-20 cm
C4	St Maurice de Gourdans/Content	maïs	0-20 cm
C5	Blyes/vie de l'Hôpital	blé	0-20 cm
C6	Pérouges/station	maïs	0-20 cm
C7	Carrière Loyettes	carrière	60
C8	Carrière Loyettes	carrière	180
C9	Carrière Loyettes	carrière	250
C10	Carrière Sainte-Julie	carrière	570

Illustration 32 : Présentation des échantillons des 10 solides étudiés

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
<u>paramètre</u>										
Argile (%)	16,7	7,1	14,7	9,8	18,7	17,8	11,6	2,3	2,1	2,7
Limons fins (%)	20,1	4,8	10,6	10,4	17,4	17,6	13,2	1,5	1,1	1,4
Limons grossiers (%)	20,6	8	10,2	14,5	22,1	20,1	19	0,5	2	4
Sables fins (%)	15,8	4,7	4,3	33,5	18,3	16,6	7,2	1,4	3,1	1,4
Sables grossiers (%)	23,3	9,2	4,2	8,3	17,3	23,1	14,8	12,4	5,2	14,6
CEC* (meq/100g)	10,1	8,1	12,9	6,1	12,1	11,3	14,5	2	2	2
Carbone organique (%)	1,48	2,03	1,94	1,16	1,82	1,59	2,35	0,41	0,41	0,41
Matière organique (%)	2,5	3,5	3,3	2	3,1	2,7	4	0,7	0,7	0,7
pH eau	6,8	8,2	8,2	8,2	7,8	7,7	8,3	9,1	9,1	9,3
pH KCl	6,5	7,9	7,8	7,9	7,4	7,3	7,8	8,9	8,9	9,1
CaCO ₃	0,8	62,7	52,6	21,4	3	2	30,3	81,6	86,5	75,9
Teneur en eau (g.100g ⁻¹)	20	20	20	20	20	20	20	9	9	9

* CEC : capacité d'échange cationique

Illustration 33 : Granulométrie et caractérisation physico-chimique des 10 solides étudiés (teneur en eau retenue pour les expérimentations de dégradation à 20°C)

Les 10 solides retenus ont volontairement été choisis pour couvrir une large gamme de situations rencontrées sur la plaine. Ainsi, les teneurs organiques varient de valeurs assez classiques pour des sols agricoles (environ 2%) à des teneurs très faibles, plus caractéristiques des horizons profonds. La Capacité d'Echanges Cationiques (CEC) fluctue de 2 à 15 meq/100g. Les sols sont légèrement basiques à légèrement acides. Les fractions granulométriques montrent des sols plus ou moins argileux ou sableux. Enfin, les teneurs en CaCO₃ sont extrêmement contrastées.

4.3. LES PROCESSUS DE SORPTION

4.3.1. Principes généraux sur la sorption

La méthode d'adsorption retenue permet de décrire l'adsorption à l'interface liquide/solide. Le principe en est le suivant :

une solution contenant le pesticide étudié à une concentration connue est mise en contact avec une quantité de sol connue. L'adsorption du soluté sur le solide se traduit par une diminution de la concentration en solution. La quantité adsorbée peut théoriquement être mesurée sur le solide mais dans la pratique et notamment dans le cas de l'utilisation de molécules marquées au ¹⁴C, la quantité adsorbée est déduite de la quantité présente en solution. La séparation des phases solide et liquide s'effectue par centrifugation.

Le processus d'adsorption est complexe et peut se dérouler sur des durées plus ou moins longues. L'adsorption prend fin quand la quantité de substance adsorbée ne croît plus même si la durée de contact croît. Il est donc nécessaire dans une première étape de déterminer le temps de contact pour que l'équilibre soit atteint. La première étape dans l'étude de l'adsorption consiste donc à réaliser des cinétiques de sorption.

Dans un deuxième temps, lorsque le temps nécessaire à l'équilibration est déterminé, des isothermes de sorption sont réalisées. Les isothermes d'adsorption représentent à une température donnée la variation de la quantité de pesticide adsorbé sur le solide en fonction de la concentration à l'équilibre dans la phase liquide.

A partir des isothermes de sorption, est déterminé le coefficient de partage ou de distribution K_d correspondant au ratio entre la quantité adsorbée par unité de masse de solide et la concentration à l'équilibre dans la phase liquide.

Le formalisme de Freundlich est très classiquement utilisé pour décrire l'adsorption des pesticides. Il s'exprime de la manière suivante :

$$C_s = K_f C_e^{nF}$$

avec C_s : concentration adsorbée

C_e : concentration à l'équilibre dans la solution

K_f : coefficient de Freundlich (constante de sorption)

nF : coefficient caractéristique de la sorption

L'adsorption étant fortement liée à la teneur en matière organique pour la plupart des molécules neutres, le coefficient K_{oc} a été introduit de manière à normaliser la sorption par rapport à la teneur en carbone organique du sol et permettre ainsi la comparaison entre les résultats obtenus sur plusieurs sols. Bien que ce coefficient doive être utilisé avec précaution car la sorption n'est pas liée uniquement au taux de carbone organique mais aussi par exemple à sa nature, l'usage du K_{oc} est très répandu. Il s'exprime de la manière suivante :

$$K_{oc} = K_d/f_{oc}$$

avec $f_{oc} = C_{org}/100$

4.3.2. Isothermes de sorption : résultats bruts

Préalablement à la réalisation des isothermes de sorption, des essais de cinétique ont donc été effectués. L'objectif est de faire varier le temps de mise en contact sol/solution et de voir à partir de quel moment l'adsorption n'augmente plus significativement même si le temps de contact augmente. A l'issue de ces tests, le temps de contact de 24h a été retenu, ce qui correspond à une condition expérimentale tout à fait classique.

Les isothermes d'adsorption (20°C) sont déterminées sur cinq points avec des teneurs initiales dans le liquide de 0,02 ; 0,1 ; 0,25 ; 0,5 et 1 mg/L. Le rapport liquide/solide choisi est de 2 à savoir 2,5 g de sol et 5 g de solution. Les solutions des molécules étudiées sont préparées dans du $CaCl_2$ 0,01M pour éviter la floculation lors de l'agitation.

Pour l'OXA métolachlore, l'ESA métolachlore et le S-métolachlore, molécules pour lesquelles peu de données sont disponibles dans la littérature, les expérimentations ont été réalisées en triplicat. Pour les 3 autres molécules, un seul réplicat a été effectué pour chacune des concentrations testées et les 10 solides étudiés. En effet, toutes les études antérieures réalisées par nos soins ou d'autres auteurs ont montré la grande reproductibilité de l'expérimentation pour ces molécules ; cela permet donc de simplifier le protocole.

Pour chacune des molécules étudiées, les isothermes de sorption sont représentées pour les 10 solides étudiés (Illustration 34).

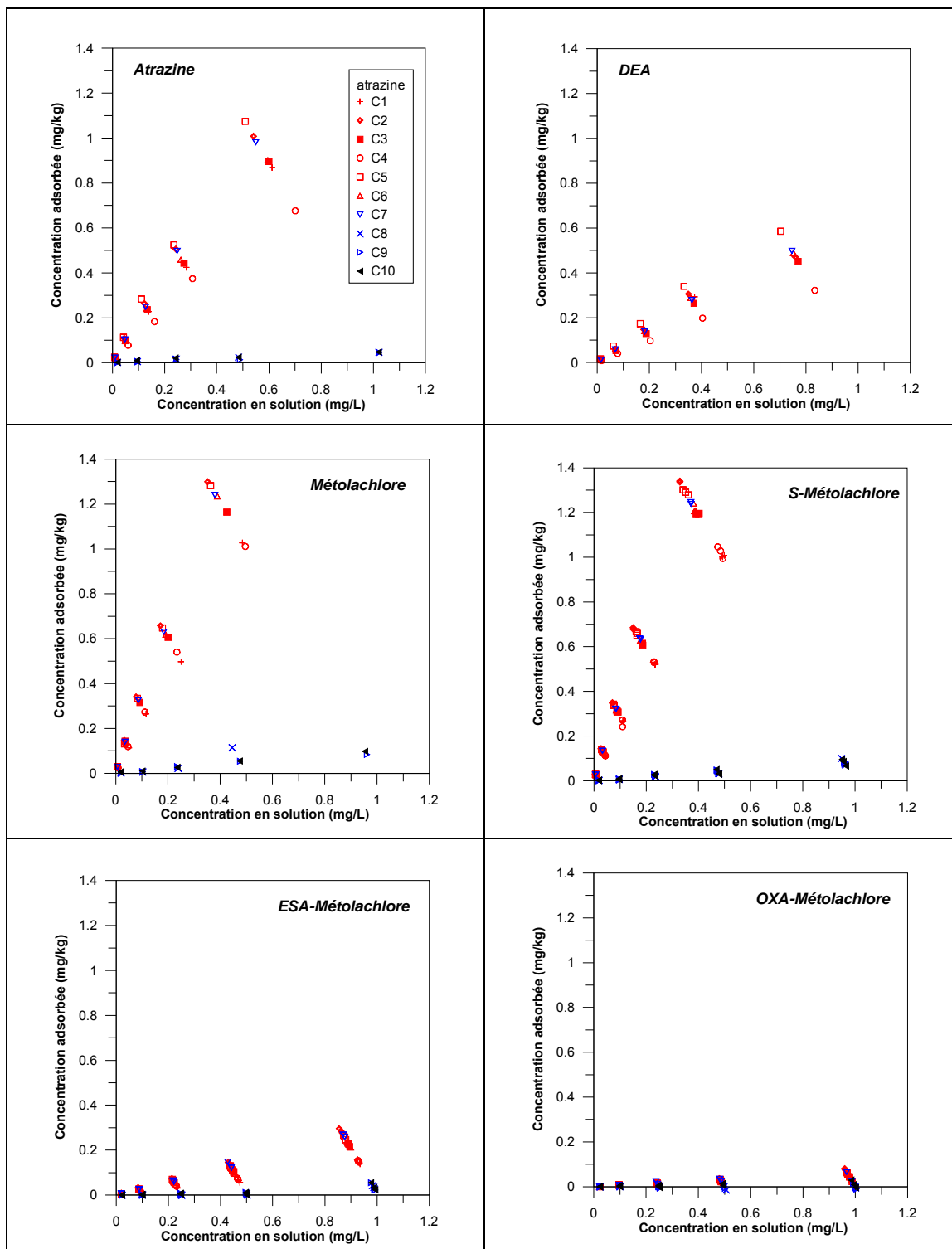


Illustration 34 : Isothermes de sorption de l'atrazine , la dééthylatrazine (DEA), le métolachlore, le S-métolachlore, l'ESA métolachlore et l'OXA métolachlore sur les 10 solides (20°C, 24h de contact)

C1= Leyment/charvey 0-50 cm, C2 = Loyettes/Brotteaux ; C3 = StJean de Niost/jonchères ; C4 = St Maurice de Gourdans/Content ; C5 = Blyes/vie de l'Hôpital ; C6 = Pérouges/station ; C7 = Carrière Loyette 60 cm ; C8 = Carrière Loyette 180 cm C9 = Carrière Loyette 250 cm ; C10 = Carrière Loyette 570 cm.

L'illustration 34 montre clairement des différences de sorption importantes entre les différents solides pour une même molécule mais aussi pour un solide donné entre les différentes molécules. Ainsi globalement, le métolachlore et le S-métolachlore apparaissent comme les molécules les plus adsorbées devant l'atrazine, la DEA, l'ESA métolachlore et l'OXA métolachlore. Les différences de sorption entre le métolachlore et le S-métolachlore semblent très limitées.

Pour toutes les molécules, la sorption apparaît beaucoup plus faible dans les 3 solides profonds (C8 à C10 de 1,8 à 5,7m) que dans les sols de surface. Il n'a d'ailleurs pas été possible de mesurer une sorption pour ces horizons profonds dans le cas de la DEA (radioactivité appliquée retrouvée dans le surnageant après 24h de contact).

4.3.3. Détermination des constantes de sorption

Les isothermes d'adsorption mesurées en laboratoire ont été ajustées selon la loi de Freundlich ce qui permet de déterminer la constante de sorption de Freundlich K_f (Illustration 35) mais aussi le coefficient K_{oc} normalisé par rapport à la teneur en carbone organique (Illustration 36).

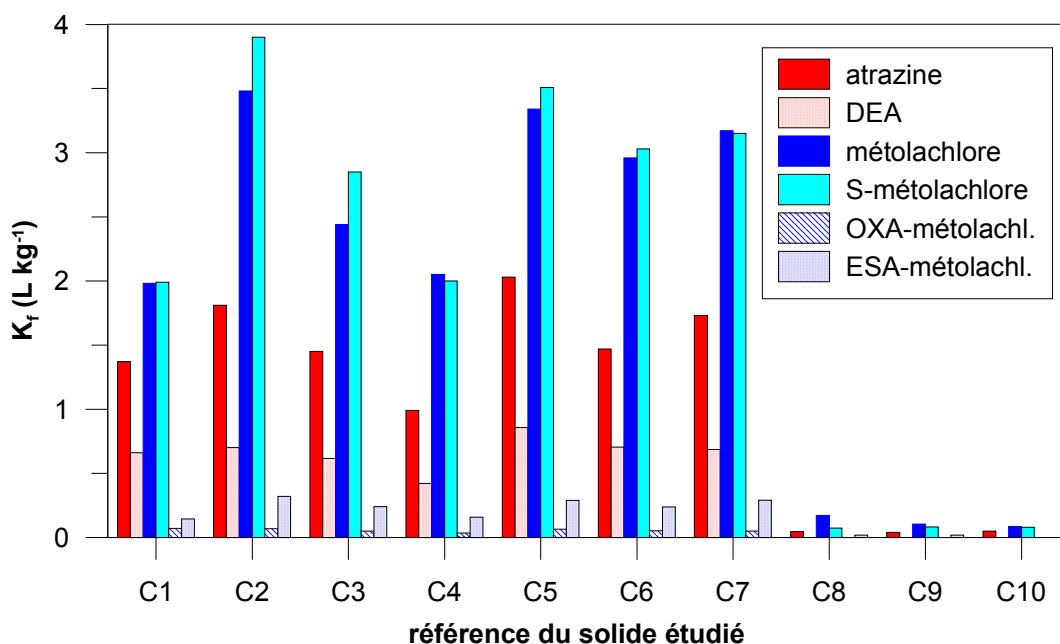


Illustration 35 : Comparaison des valeurs de K_f obtenues pour les différents solides et les différentes molécules étudiées.

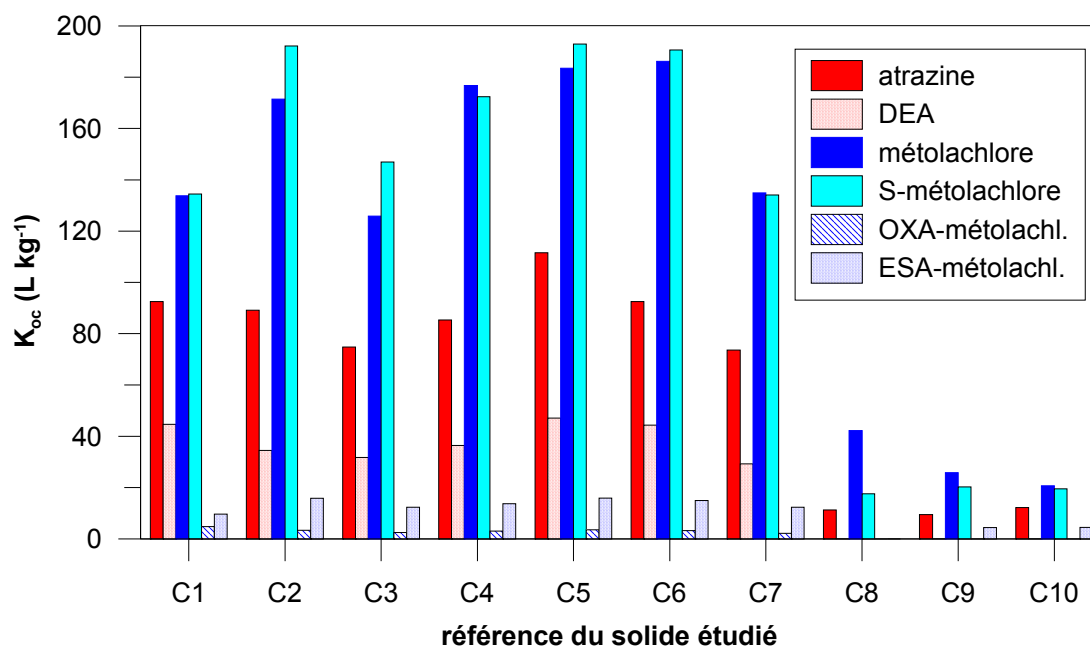


Illustration 36 : Comparaison des valeurs de K_{oc} obtenues pour les différents solides et les différentes molécules étudiées.

Les Illustration 35 et Illustration 36 permettent de visualiser l'ensemble des résultats obtenus pour les 10 solides étudiés et les différentes molécules. Elles permettent de distinguer clairement le comportement des substances dans les horizons de surface (C1 à C6) et subsurface (C7) et dans des horizons beaucoup plus profonds (C8 à C10). Cette différence est particulièrement visible avec la détermination du K_f . Ainsi, le K_f apparaît nettement plus faible dans les horizons profonds en lien très probable avec les faibles teneurs en carbone organique. De façon à permettre une comparaison plus directe entre les solides, les K_{oc} ont été calculés. Malgré cette correction, les horizons plus profonds se distinguent nettement des horizons de surface avec une adsorption plus limitée.

Pour les horizons de surface, l'ordre de sorption est toujours

métolachlore \approx S-métolachlore > atrazine > DEA > ESA métolachlore > OXA métolachlore.

Pour les horizons plus profonds, la sorption du métolachlore est encore supérieure à celle de l'atrazine mais moindre que pour les horizons de surface. Pour les autres substances, il est un peu plus difficile de se prononcer car la sorption est extrêmement limitée.

Le K_{oc} étant normé par rapport à la teneur en carbone organique, ces résultats suggèrent donc qu'un autre facteur intervient dans le processus de sorption. Les argiles étant réputées comme importantes dans la sorption des molécules non ioniques, cette forte disparité des K_{oc} pourrait être une conséquence des très faibles

teneurs en argile des horizons profonds. Goldreich et al. (2011) ont ainsi montré que les teneurs en argiles et en oxydes des sols pouvaient impacter l'adsorption mais aussi que la nature des argiles était importante.

Pour les horizons de surface (C1 à C6), les valeurs moyennes des K_{oc} sont de 91 (+/- 12), 163 (+/- 26), 172 (+/- 25) et 40 (+/- 6) pour l'atrazine, le métolachlore, le S-métolachlore et la DEA, respectivement. Ces valeurs sont en accord avec les données de la littérature qui ont été reportées dans la base footprint (100, 200 et 72, respectivement). Cette base de données ne dispose pas d'information sur l'ESA et l'OXA.

4.4. LES PROCESSUS DE DEGRADATION

4.4.1. La mise en place de l'expérimentation

La dégradation des pesticides peut résulter de processus biologiques ou chimiques. Elle conduit à la formation de métabolites encore appelés produits de dégradation. Le stade ultime de la dégradation qui conduit à la libération de CO_2 est appelé minéralisation.

Grâce à l'utilisation de molécules marquées ^{14}C , il est possible de suivre la minéralisation des pesticides par suivi de l'émission de $^{14}CO_2$.

La comparaison de la minéralisation mesurée dans des sols bruts, non stériles et celle obtenue pour un sol stérile, débarrassé des microorganismes, permet de voir dans quelle mesure la dégradation est liée ou non à l'activité biologique du sol. La stérilisation du sol a été réalisée par irradiation ce qui permet, a priori, d'éliminer la totalité de la microflore endogène du sol. La comparaison de la minéralisation en sols stériles et non stériles a été effectuée uniquement pour l'atrazine et le S-métolachlore.

L'expérimentation se déroule schématiquement de la manière suivante : 40 g de sol brut (humide) sont placés dans un cristalliseur et dopés avec une solution contenant un mélange de la molécule étudiée sous forme marquée et non marquée (dite froide). Afin de se rapprocher des conditions existantes in situ, la teneur appliquée en pesticide est plus importante dans les horizons de surface que dans les horizons profonds (20 et 9%, respectivement).

Le sol est placé dans un bocal qui sera fermé hermétiquement et qui contient un flacon d'eau destiné à maintenir une humidité constante et un flacon de soude destiné à piéger le CO_2 libéré lors de la minéralisation. Les échantillons sont ensuite placés dans des enceintes thermostatées à la température retenue de 20°C. A un pas de temps donné, ajusté au fur et à mesure de l'obtention de résultats, les pièges à soude sont remplacés pour comptage de la radioactivité libérée et pesée des cristalliseurs de sol pour vérifier que la teneur en eau est bien constante.

Les échantillons sont traités en triplicat pour l'atrazine et le S-métolachlore, sols non stériles. Pour les autres cas, un seul réplicat a été considéré. Le suivi de la

minéralisation a duré 281 jours. Les courbes de minéralisation sont établies sur la base de 15 mesures de $^{14}\text{CO}_2$.

4.4.2. Suivi de la minéralisation : résultats bruts et identification du processus de dégradation

L'objectif de l'expérimentation est de suivre la minéralisation des molécules. Dans le cas présent, c'est le suivi de l'émission de CO_2 qui permet de caractériser la minéralisation. Le CO_2 produit est piégé dans la soude et l'utilisation des molécules marquées au ^{14}C permet de suivre aisément cette production puisqu'il s'agit d'en mesurer l'activité ^{14}C à pas de temps fixés.

Sur l'illustration 37 est représentée en fonction du temps, la quantité de CO_2 radioactif libéré correspondant à la quantité de pesticide minéralisé exprimé en pourcentage de la quantité initiale appliquée.

a) Identification du processus de dégradation pour l'atrazine et le S-métolachlore

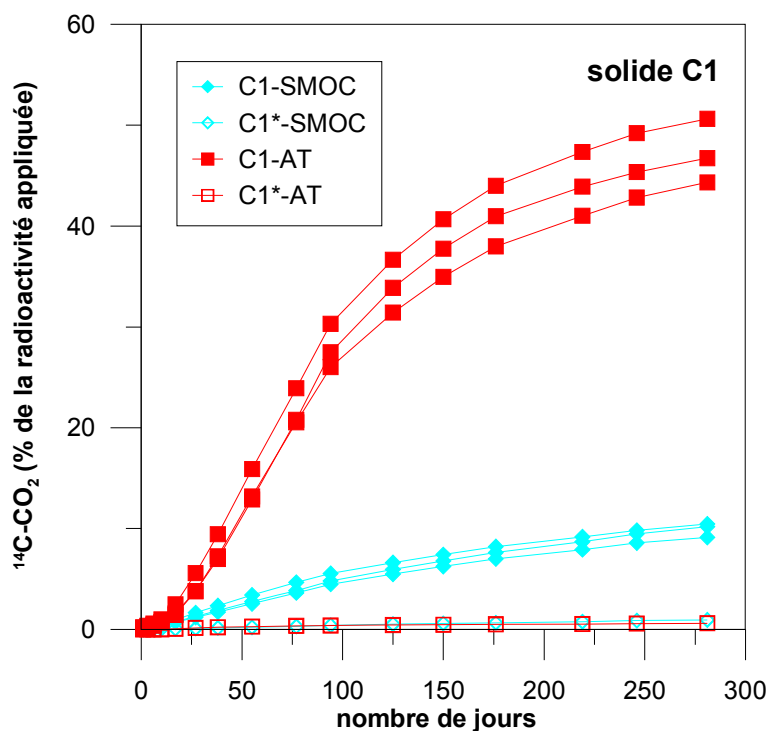


Illustration 37 : Suivi de la minéralisation de l'atrazine (AT) et du S-Métolachlore (SMOC) dans le solide 1 en conditions stériles(*) et non stériles

L'illustration 37 présente à titre d'exemple les cinétiques de minéralisation de l'atrazine et du S-métolachlore obtenues pour le solide 1 en conditions stériles et non stériles

(triplicats). Les résultats obtenus pour les autres solides ne sont pas présentés en détail ; les observations sont similaires. Pour tous les solides, la minéralisation de l'atrazine et du S-métolachlore est nulle à sub-nulle en conditions de sols stériles, l'émission de $^{14}\text{CO}_2$ pouvant probablement correspondre à la dégradation des impuretés de la solution de dopage. En revanche, en conditions non stériles une minéralisation est clairement observée. Pour ces deux substances, la minéralisation est favorisée par la présence des micro-organismes dans les solides soulignant ainsi l'importance du processus biotique.

L'allure des courbes de minéralisation dans les sols non stériles (de type logarithmique ou de sigmoïde) est également conforme à l'hypothèse d'une dégradation biotique.

b) Quantités totales minéralisées à la fin de l'expérimentation

Dans les illustrations ci-dessous sont présentées les quantités minéralisées après 281 jours sauf indication de date spécifique lorsque les cinétiques ont été interrompues plus prématurément (problème technique).

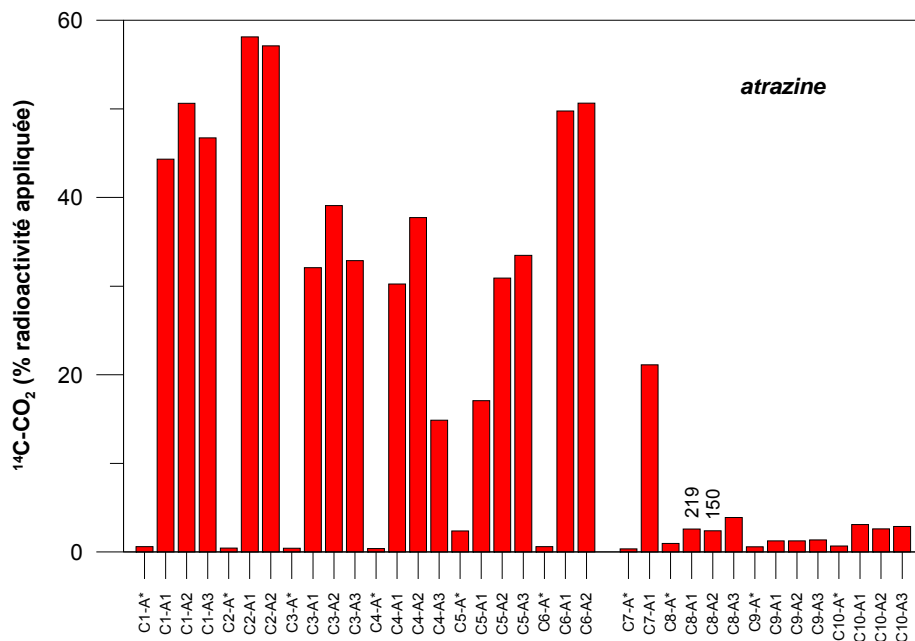


Illustration 38 : Quantités d'atrazine minéralisée après 281 j (sauf indication de délai autre – texte au dessus de l'histogramme) pour les 10 solides étudiés en conditions de sols stériles (*) ou non stériles

L'illustration 38 présente les quantités d'atrazine minéralisée à l'issue de l'expérimentation pour les différents solides en conditions stériles (marqué d'un astérisque) ou non stériles. Comme précisé précédemment la minéralisation est négligeable en conditions stériles, quel que soit le solide étudié. En revanche pour les

solides non stériles, la minéralisation dépasse 30 % pour les horizons de surface pour atteindre presque 60 % dans certains cas. Pour les horizons profonds (C8 à C10), en revanche, la minéralisation est limitée (moins de 5%). L'horizon C7 de subsurface apparaît comme une situation intermédiaire (un peu plus de 20% de minéralisation).

Pour un horizon donné, les deux ou trois répétitions selon les cas, peuvent présenter une quantité minéralisée assez variable (C4 – C5) ou au contraire très similaire (C1-C2-C3-C6-C8-C9-C10). Dans la mesure où les expérimentations sont conduites sur des sols bruts, il est probable que le caractère caillouteux de certains sols puisse expliquer tout ou partie de cette variabilité de minéralisation.

Pour les différents horizons de surface (C1 à C6), la gamme de valeurs mesurée est assez importante. La minéralisation est tributaire de nombreux facteurs comme les historiques de pratique culturale. En effet, il est admis que des traitements répétés par la substance étudiée ou des molécules de la même famille chimique peuvent conduire à une adaptation des micro-organismes du sol accélérant ainsi la dégradation. N'ayant pas d'informations détaillées sur les pratiques historiques ou sur l'identification des populations de micro-organismes, il n'est pas possible d'explorer plus avant les raisons de ces différences.

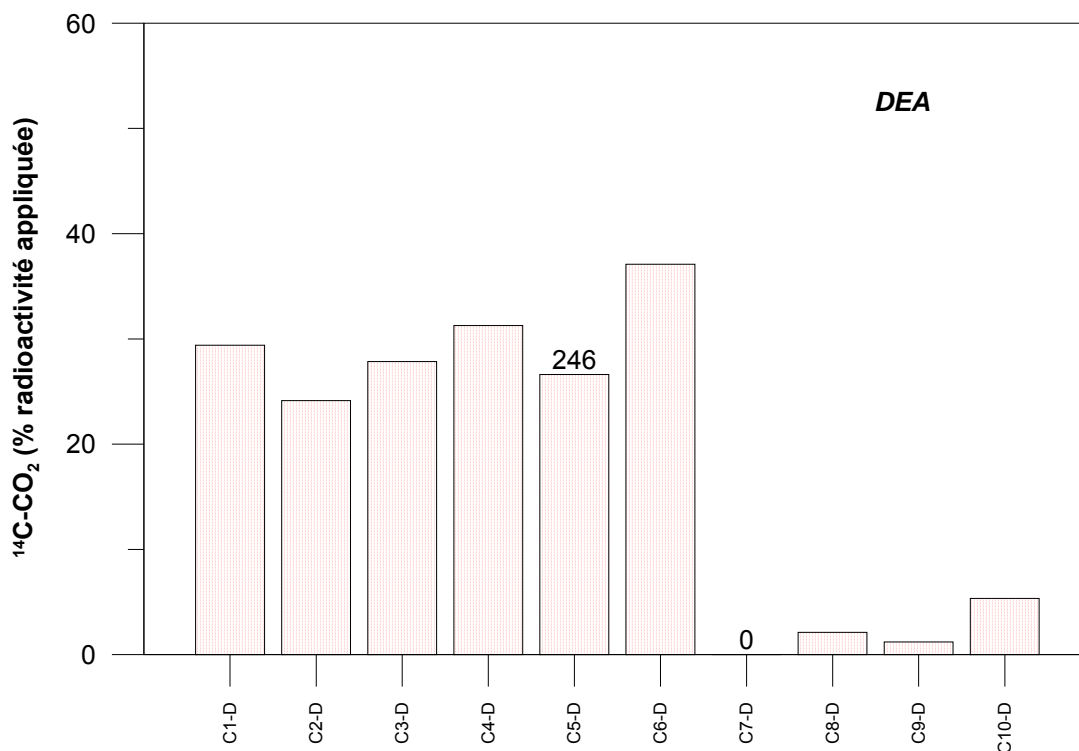


Illustration 39 : Quantités de dééthylatrazine (DEA) minéralisée après 281 j (sauf indication de délai autre – texte au dessus de l’histogramme) pour les 10 solides étudiés en conditions de sols non stériles

En ce qui concerne la dééthylatrazine (Illustration 39), les horizons de surface révèlent tous une minéralisation supérieure à 20% alors qu'elle reste inférieure à 5,5% pour les horizons profonds. Malheureusement, l'horizon de subsurface n'a pu être étudié (pas assez de solide). Comme pour l'atrazine, il n'est pas possible compte-tenu des données disponibles de chercher à expliquer dans le détail les écarts observés entre les 6 horizons de surface. A l'exception du solide C10, pour un solide donné en conditions non stériles, les quantités minéralisées de DEA sont inférieures ou égales aux quantités minéralisées d'atrazine.

Pour le S-métolachlore (Illustration 40), la minéralisation est négligeable en conditions stériles. En conditions non stériles, les triplicats semblent présenter une meilleure reproductibilité que pour l'atrazine, à l'exception de l'horizon C6 où les écarts sont plus conséquents. Bien que la minéralisation soit plus importante dans les horizons de surface que dans les horizons profonds, la minéralisation est relativement limitée (environ 10%) dans le solide C1 et n'excède pas 30%. L'absence d'informations sur les parcelles échantillonnées ne permet pas de savoir si des applications répétées de métolachlore et/ou S-métolachlore ont été réalisées (ou d'une autre molécule de type chloroacétanilide). En revanche, les mesures de sorption sur les différents solides montrent une plus forte adsorption du S-métolachlore vs atrazine pour les solides de surface. Cette plus grande sorption peut expliquer la plus faible quantité minéralisée, la substance absorbée étant alors plus difficile dégradable.

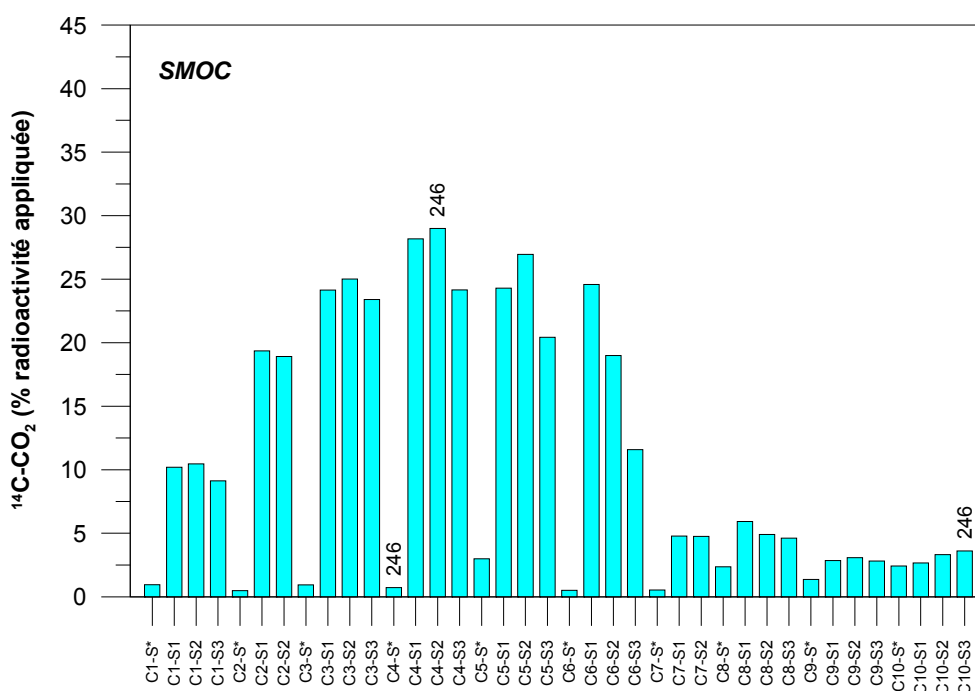


Illustration 40 : Quantités de S-métolachlore (SMOC) minéralisé après 281 j (sauf indication de délai autre – texte au dessus de l'histogramme) pour les 10 solides étudiés en conditions de sols stériles (*) ou non stériles

L'OXA métolachlore est généralement minéralisé à plus de 30% pour les horizons de surface à l'exception du solide C1 (environ 15%) et peu dans les horizons profonds (moins de 5% - Illustration 41). Même si l'expérimentation a été interrompue à 17 jours pour le solide C7, il est aisé de penser que la quantité minéralisée dans cet horizon de subsurface aurait été intermédiaire.

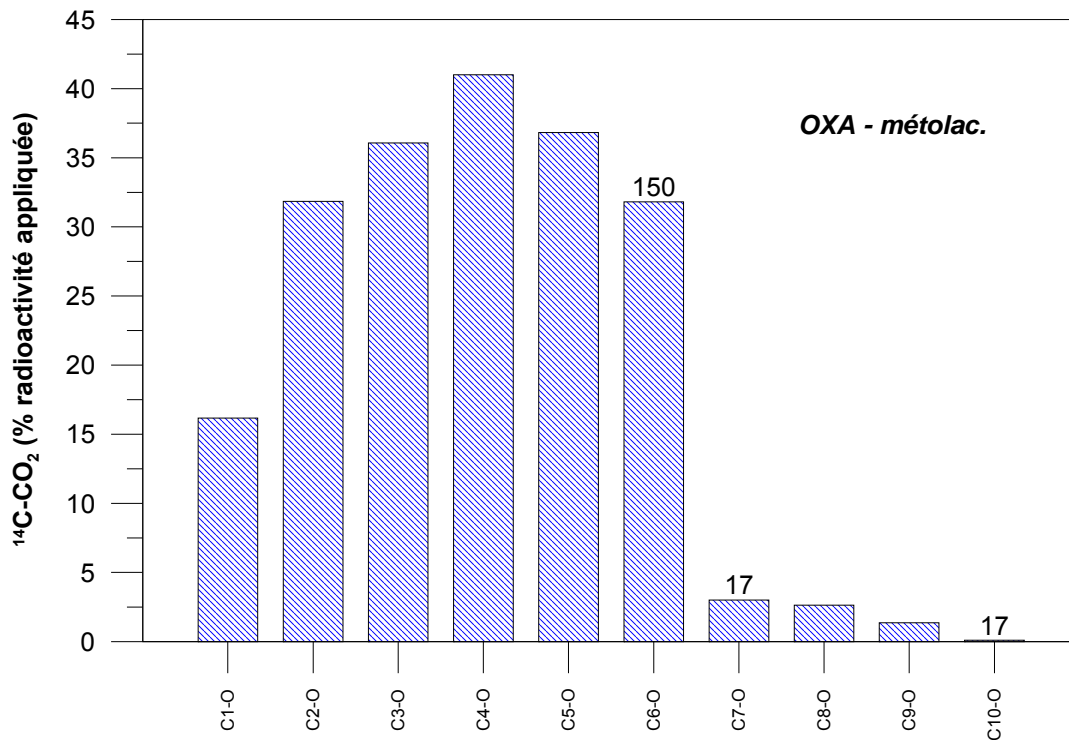


Illustration 41 : Quantités OXA-métolachlore minéralisé après 281 j (sauf indication de délai autre – texte au dessus de l'histogramme) pour les 10 solides étudiés en conditions de sols non stériles

Pour l'ESA métolachlore, une variabilité plus importante des quantités minéralisée est observée pour les 6 solides de surface (gamme de valeurs entre 7 et 32 %) et une diminution importante de cette quantité minéralisée est démontrée pour les horizons profonds (Illustration 42).

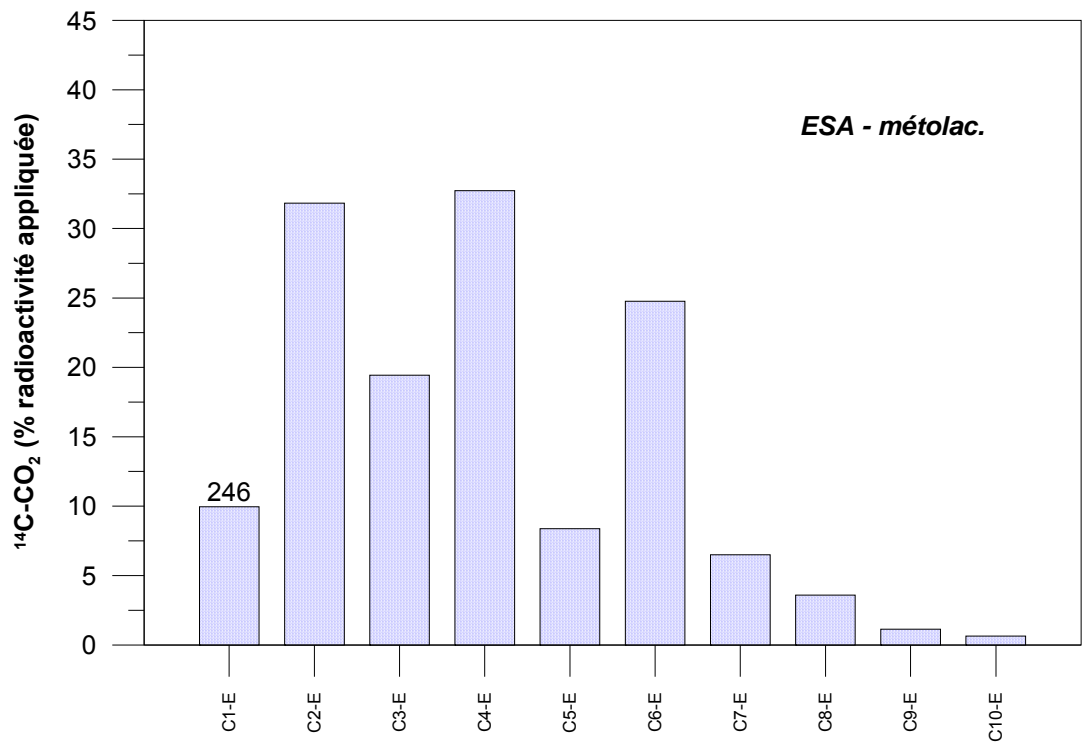


Illustration 42 : Quantités ESA-métolachlore minéralisé après 281 j (sauf indication de délai autre – texte au dessus de l'histogramme) pour les 10 solides étudiés en conditions de sols non stériles

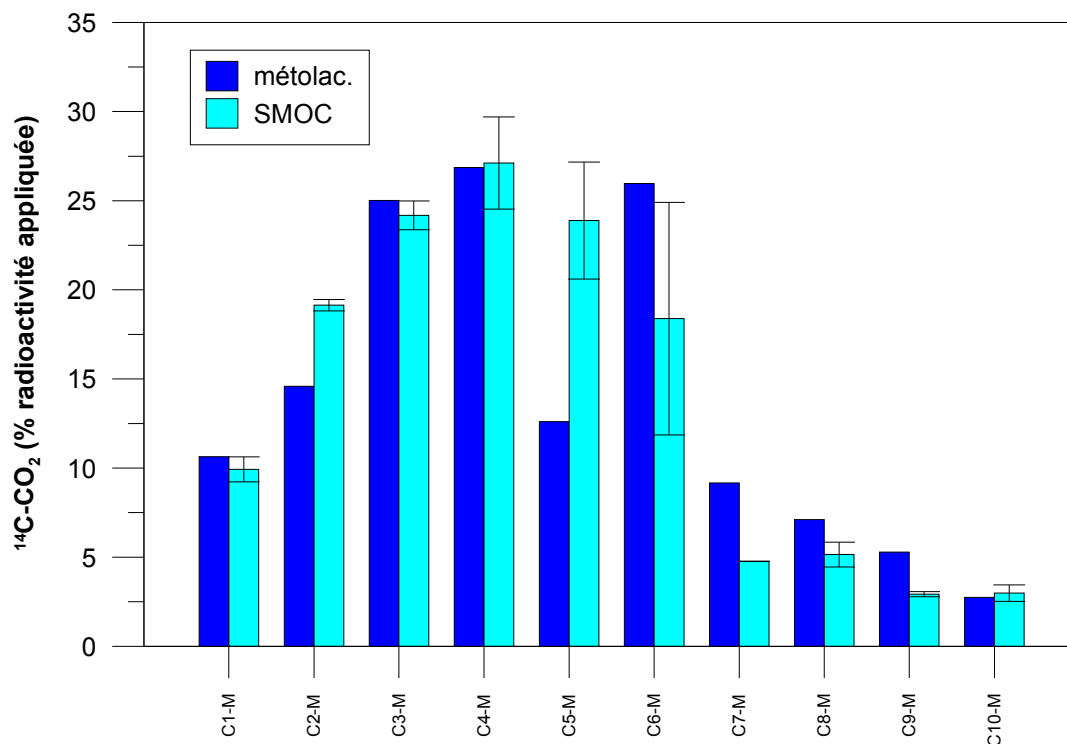


Illustration 43 : Comparaison des quantités totales minéralisées après 281 j pour le métolachlore (métolac.) et le S-métolachlore (SMOC – moyenne et écart-type des réplicats) dans les 10 solides étudiés.

L'illustration 43 permet de comparer les quantités totales de métolachlore et de S-métolachlore à la fin de l'expérimentation. Pour le S-métolachlore sont reportées les moyennes et les écarts-types obtenus pour les réplicats alors qu'un seul échantillon a été traité pour le métolachlore. Pour les solides (C1, C3, C4, C10), les résultats obtenus pour les deux situations sont comparables. Les écarts observés pour les autres solides montrent une minéralisation plus importante du métolachlore (C6, C7, C8, C9) vs le S-métolachlore et une minéralisation plus importante du S-métolachlore pour le solide C5. Compte-tenu du nombre limité de solides étudiés et de l'absence de triplicats pour le métolachlore, il est délicat de discuter plus à fond des résultats. On peut toutefois retenir que les quantités minéralisées de métolachlore et de S-métolachlore, si elle ne sont pas totalement identiques, sont toutefois très comparables pour un solide donné et que la variabilité de la minéralisation d'un solide à un autre est plus importante que la variabilité potentielle entre les 2 molécules mères.

4.5. RISQUE A PRIORI DE LESSIVAGE DES SUBSTANCES ET CONTAMINATION DES EAUX SOUTERRAINES

4.5.1. Bilan des expérimentations de laboratoire

Compte-tenu du type d'expérimentations réalisées (suivi de la minéralisation par comptage du $^{14}\text{CO}_2$), il n'est pas possible de comparer directement les résultats obtenus ici avec la détermination des DT50 (temps de demi-vie) obtenus par suivi de la diminution de la concentration de la molécule étudiée. En effet, compte-tenu de la position des carbones-14 sur la partie la plus stable de la molécule, la minéralisation implique la dégradation totale de cette molécule. En revanche, le suivi dans le temps de la concentration dans le sol, permet de décrire une dégradation, même incomplète de la molécule. Il est donc clair que les résultats obtenus par ces deux types d'expérimentation peuvent différer fortement.

Il est donc proposé ici de discuter des résultats obtenus avec ceux de Krutz *et al.* (2006), qui ont également travaillé sur le suivi de la minéralisation du métolachlore et de ses métabolites ESA et OXA marqués sur le cycle. Les auteurs cherchant à caractériser l'impact des bandes enherbées sur le transfert des substances, ont travaillé sur un sol cultivé et un sol prélevé sous bandes enherbées. Les expérimentations ont été menées pendant 62 jours à 25°C, donc à une température légèrement supérieure à nos conditions expérimentales. Ils ont montré que le métolachlore était minéralisé à hauteur de 26,4 et 17,6 % de la quantité initiale pour le sol sous bande enherbée et pour le sol cultivé respectivement. Pour les sols de surface, à l'exception du solide C1 (9,9 %), nos résultats compris entre 18,4 et 27,1 % (moyenne pour chaque solide) apparaissent donc tout à fait comparables même si la durée totale du suivi est très différente (281 jours vs. 60 jours et que dans la présente étude, la valeur présentée est la valeur mesurée alors que dans l'étude de Krutz *et al.*, la valeur annoncée est une valeur estimée après ajustement d'une cinétique de minéralisation). Ces valeurs sont supérieures à celles rappelées par Krutz *et al.* (2006) obtenues par d'autres auteurs.

Pour les horizons profonds, aucune valeur n'a été trouvée dans la littérature qui permettrait une comparaison.

Krutz *et al.*, (2006) ont également montré que la minéralisation du métolachlore et de ses dérivés ESA et OXA suit un processus biotique (pas de minéralisation significative dans les sols stériles).

Enfin, Krutz *et al.* (2006) ont obtenu des quantités minéralisées de 27,5 et 8,2% pour l'ESA métolachlore et de 43,6 et 29,8 % pour l'OXA métolachlore. Dans la présente étude, les gammes de valeurs sont de 8,4 à 32,7 % pour l'ESA métolachlore et 16,2 à 41% pour l'OXA métolachlore. Si les gammes de valeurs trouvées dans le cas présent sont un peu plus larges que les valeurs obtenues pour les 2 sols étudiés par Krutz *et al.* (2006), la présente étude montre aussi que la minéralisation de l'OXA métolachlore est toujours supérieure à celle de l'ESA métolachlore pour un solide donné (à l'exception de C dont les valeurs sont identiques). Pour les horizons profonds, à nouveau aucune autre valeur n'a été trouvée dans la littérature.

Pour la sorption dans les horizons de surface, elle décroît dans l'ordre suivant : **métolachlore ≈ S-métolachlore > atrazine > DEA > ESA métolachlore > OXA métolachlore.**

Compte-tenu de la probable compétition entre les processus de sorption et de dégradation, il est difficile de juger a priori du plus grand risque de lessivage vers les eaux souterraines d'une molécule comparativement à une autre. Il est toutefois clair que la sorption et la dégradation étant très limitées dans les horizons profonds (C8 à C10) pour toutes les substances, celles qui auront dépassé les horizons de sols superficiels risquent de migrer vers les eaux souterraines sans que le flux ne soit très significativement diminué. En revanche, un effet retard entre l'eau et la substance pourrait être enregistré du fait des processus de sorption. Ainsi, les métabolites apparaissent avec une mobilité plus importante en termes de vitesse que les molécules mères.

Pour les horizons de surface, la dééthylatrazine étant moins minéralisée que l'atrazine et les constantes de sorption k_f étant également inférieures, une plus grande mobilité de la dééthylatrazine vs atrazine apparaît très probable ce qui pourrait alors expliquer les plus fortes teneurs en dééthylatrazine vs atrazine observées dans les eaux souterraines. A cela s'ajoute l'absence d'application d'atrazine depuis 2003 qui est un élément supplémentaire pouvant expliquer la prédominance de dééthylatrazine par rapport à la molécule mère.

Pour le métolachlore et ses dérivés, la quantité minéralisée est variable d'un horizon de surface à un autre probablement en fonction des historiques de pratiques agricoles (traitements répétés ou non) et de l'adsorption observée, les molécules adsorbées pouvant être moins biodégradables (problème accessibilité). Pour les 2 métabolites, la minéralisation de l'ESA métolachlore est plus limitée (quantité totale minéralisée) que celle de l'OXA métolachlore dans certains solides. Compte-tenu de plus de la faible sorption des dérivés ESA et OXA vs le métolachlore ou le S-métolachlore, il n'est pas surprenant de détecter la présence de ses métabolites dans les eaux souterraines à des teneurs pouvant être supérieures à celles de la molécule mère. Bien que l'ESA soit légèrement plus adsorbée que l'OXA, la plus grande minéralisation de l'OXA peut expliquer une présence en quantités plus importantes d'ESA vs OXA dans les eaux souterraines. De plus, dans le dossier d'homologation du S-métolachlore, il est précisé que l'ESA métolachlore est produit à hauteur de 12,4 % de la molécule mère contre 10,9 % pour l'OXA métolachlore. Une apparition en quantité plus importante d'ESA vs OXA ainsi qu'une minéralisation plus limitée de l'ESA pourrait expliquer une présence plus importante dans les eaux souterraines.

La comparaison entre les deux herbicides (atrazine/métolachlore) et entre leurs métabolites est délicate dans la mesure où les usages sont différents et notamment les doses appliquées. On peut toutefois souligner que les métabolites du métolachlore sont moins adsorbés que la dééthylatrazine sur les horizons de surface étudiés ici. De plus, l'ESA semble moins minéralisé dans certains horizons de sols que la dééthylatrazine ce qui peut laisser penser, si les quantités initiales de ces 2 substances étaient équivalentes, que l'ESA pourrait présenter des teneurs supérieures à celles de la dééthylatrazine dans les eaux souterraines. Toutefois, comme indiqué, le fait que les

usages des molécules sont différents (dates d'homologation différentes, quantités appliquées différentes) et que la dééthylatrazine est produite à hauteur de 21 % de la molécule mère (donc en quantités plus importantes que l'ESA métolachlore) la comparaison est difficile et délicate sur la seule base des expérimentations menées dans la présente étude.

4.5.2. Qualité des eaux souterraines de la plaine de l'Ain

Un suivi de quelques molécules phytosanitaires et de certains de leurs produits de dégradation a été réalisé à une fréquence mensuelle entre juillet 2009 et octobre 2011. Les deux points choisis, les Brotteaux à Loyettes et la source de Gua à Blyes ont montré lors de la campagne 2008 la présence de DEA et de métolachlore. La source du Gua est l'origine du ru de Gua qui coule toute l'année. La source draine le secteur nord et nord-est du village de Blyes occupé par des cultures de maïs (rotation en blé tendre sur une parcelle en 2008). Le point des Brotteaux est un puits pour l'irrigation du maïs de 7 m de profondeur et une altitude de 190 m, point légèrement en contrebas du champ. Il est situé au nord est de Loyettes entre Rhône et Ain. Les terres du secteur sont cultivées (monoculture de maïs).

Les dernières applications d'atrazine sur la plaine de l'Ain datent de 2003 (et peut-être 2004). Le métolachlore puis le S-métolachlore sont des produits utilisés sur la zone comme désherbants du maïs essentiellement.

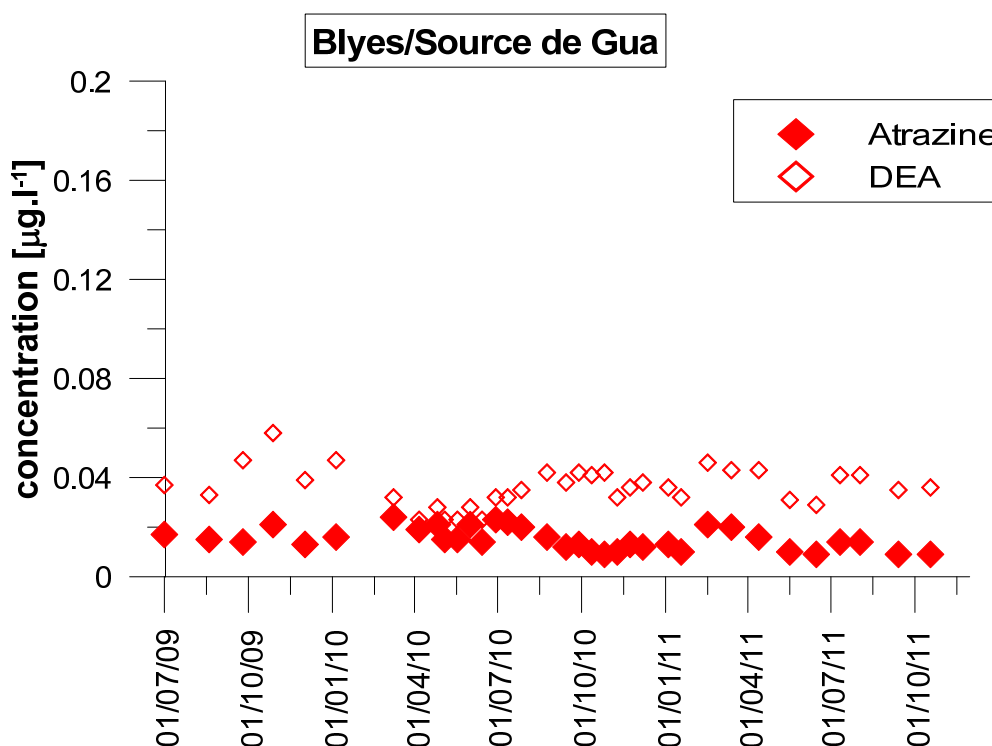


Illustration 44 : Suivi mensuel des concentrations en atrazine et dééthylatrazine (DEA) à la source de Gua (juillet 2009 à octobre 2011)

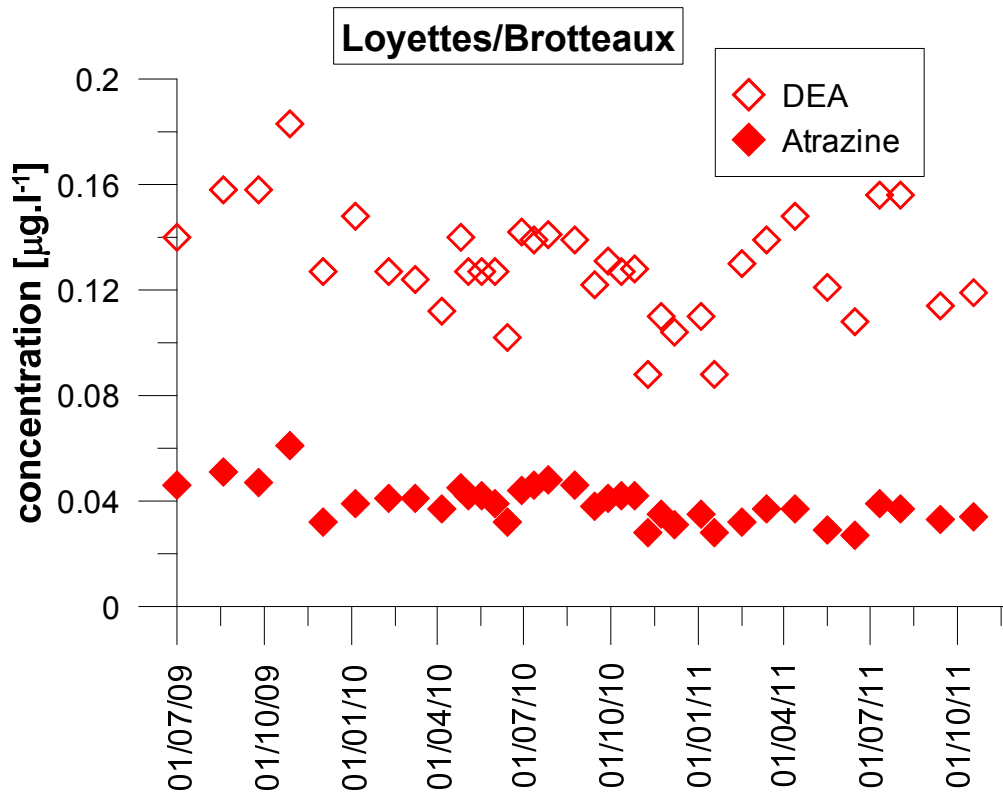


Illustration 45 : Suivi mensuel des concentrations en atrazine et dééthylatrazine (DEA) au forage Loyette (juillet 2009 à octobre 2011)

Les deux points d'eau montrent une présence systématique d'atrazine et de dééthylatrazine bien que l'usage d'atrazine ne soit plus autorisé depuis 2003 (Illustration 44 et Illustration 45). La détection d'atrazine dans les eaux souterraines plusieurs années après la dernière application a déjà été démontrée lors des suivis de pesticides dans les eaux souterraines de systèmes hydrogéologiques spécifiquement étudiés (par exemple Baran *et al.*, 2007 ; Gutierrez et Baran, 2009) ou encore grâce aux réseaux de surveillance implantés en lien avec la Directive Cadre Européenne sur l'Eau. La DEA est souvent mesurée avec, ces dernières années, des concentrations plus élevées que celles de la molécule mère, l'atrazine. Les résultats de la plaine de l'Ain ne sont donc pas surprenants. On pourra noter que les teneurs enregistrées au niveau du captage de Loyettes sont plus élevées que celles de Gua.

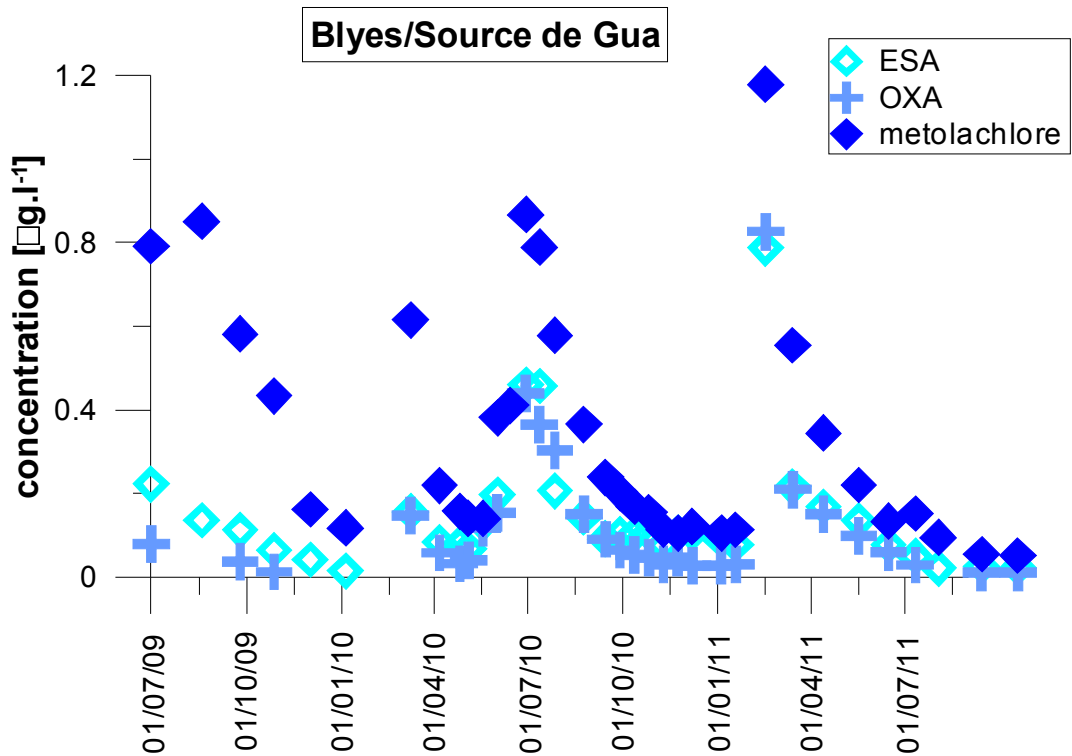


Illustration 46 : Suivi mensuel des concentrations en métolachlore et ses dérivés ESA et OXA à la source de Gua (juillet 2009 à octobre 2011)

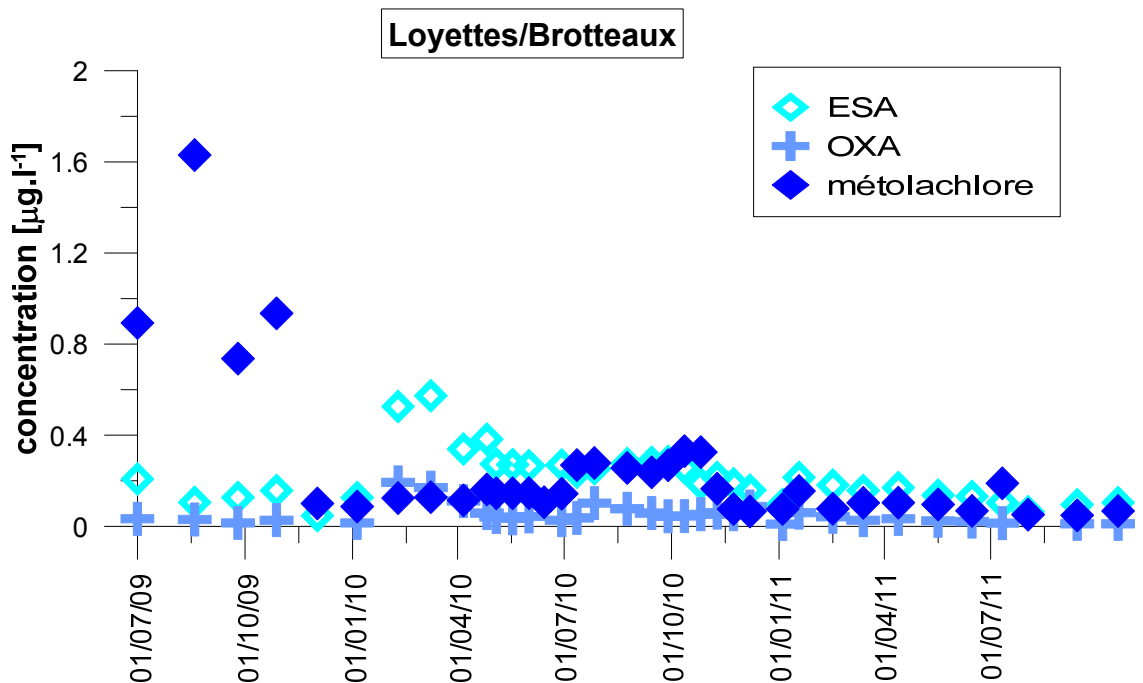


Illustration 47 : Suivi mensuel des concentrations en métolachlore et ses dérivés ESA et OXA au forage Loyette (juillet 2009 à octobre 2011)

En ce qui concerne le métolachlore et ses dérivés (Illustration 46 et Illustration 47), les teneurs sont globalement plus élevées que celles relatives à l'atrazine et à la DEA. Au niveau de la source de Gua, les teneurs en métolachlore fluctuent de façon importante avec 3 pics bien distincts. Deux pics d'une durée de plusieurs mois montrent leur maximum pendant les mois de juillet-août. Ces pics sont probablement à rattacher aux applications agricoles des mois d'avril/mai. Le troisième pic centré sur le mois de mars et d'une durée un peu plus réduite, pourrait correspondre à une remobilisation de la substance en lien avec la recharge. En effet, aucune application n'est attendue pendant l'hiver.

De façon relativement surprenante par rapport aux observations faites par d'autres auteurs dans les eaux souterraines, les teneurs en métolachlore sont toujours supérieures à celles des dérivés ESA et OXA, qui présentent eux des concentrations très similaires. Les fluctuations entre les trois substances sont comparables.

Pour le captage de Loyettes, l'évolution des teneurs en métolachlore est assez différente. En effet, un pic important a été observé au début du suivi puis les concentrations semblent plus stables. Une augmentation des teneurs est toutefois notable entre juillet et octobre 2010 sans toutefois correspondre à un pic aussi bien marqué que dans le cas de la source du Gua. A nouveau, la détection du métolachlore à des teneurs supérieures à celles de ses dérivés (sauf pour l'OXA depuis 2011) est un peu inhabituelle. En revanche, de façon plus conforme aux observations faites par d'autres auteurs, les teneurs en ESA métolachlore sont généralement supérieures aux teneurs en OXA métolachlore.

5. Conclusions

Afin de modéliser les concentrations en nitrates dans la plaine de l'Ain et de simuler l'évolution future de la qualité de la nappe, un modèle de transport a été mis en place, couplant un modèle de transfert de nitrates dans la zone non-saturée depuis la surface jusqu'à la nappe (BICHE) et un modèle hydrodynamique de nappe (MARTHE).

Après calage préalable indépendant de ces deux modèles, ils ont été couplés pour simuler dans un premier temps la concentration observée de 1975 à 2009 dans la plaine de l'Ain. Le calage a mis en évidence que les ordres de grandeur des concentrations sont globalement bien reproduits et que la distribution des nitrates dans la plaine est concordante avec la réalité. Ainsi on peut considérer que le modèle conceptuel du transfert des nitrates sur le secteur d'étude a été correctement élaboré.

Il est important de noter que l'approche numérique couplée montre des limites pour une application à une échelle plus précise de temps (variations saisonnières) ou spatiale (forage/forage) du fait de la disponibilité des données nécessaires à la modélisation et de l'hétérogénéité lithologique (et donc dynamique) de l'aquifère. Le modèle hydrodynamique est bien calé malgré une incertitude concernant les apports par les coteaux. La modélisation des transferts de nitrates présente des niveaux d'incertitudes additionnels comme la non prise en compte d'une éventuelle dénitrification, les difficultés pour estimer les apports en fertilisants il y a quelques dizaines d'années, la globalisation des caractéristiques des sols et comportement du nitrate,... Pour la méthode utilisée, plus les chroniques de concentrations en nitrates dans les eaux souterraines sont de bonne qualité, longues et nombreuses, plus les incertitudes de modélisation seront réduites. Ainsi, sur le secteur de Loyettes et Saint-Vulbas, il existe peu de chroniques de qualité. Mais l'intérêt de l'approche est de bien simuler les tendances d'évolution et les réactions du système à un changement (hydrologique ou de pratiques culturales).

Ainsi les résultats globalement satisfaisants obtenus lors du calage permettent l'utilisation du modèle pour simuler des scénarios tendanciels d'évolution de pratiques agricoles et leurs impacts sur la qualité de la nappe. Le rapport CALIPSEAU-ECO (Hérivaux *et al.*, 2011) discutera ces résultats en termes d'efficacité et de coût de ces scénarios.

Quatre scénarios sont réalisés avec le modèle couplé pour simuler la concentration en nitrates dans la nappe alluviale jusqu'en 2030. Deux scénarios hypothétiques (arrêt des cultures et continuité des pratiques actuelles) ont permis d'évaluer l'inertie de la nappe et la réversibilité de la contamination en nitrates :

- si les applications en fertilisants s'arrêtent, la concentration en nitrates diminue après 1 à 3 ans dans la nappe, avec un taux de décroissance plus ou moins élevé selon les secteurs. Un retour à une concentration initiale ou stable peut nécessiter sur certains secteurs plus d'une dizaine d'années ;

- si les pratiques actuelles restent inchangées, la concentration en nitrate atteint un palier ou augmente légèrement dans certains secteurs, atteignant sur certains secteurs des valeurs supérieures à 50 mg.l⁻¹.

Deux scénarios tendanciels ont fait l'objet d'une démarche approfondie (projet CALIPSEAU-ECO), se basant sur une analyse des pratiques agricoles historiques, existantes et les évolutions potentielles, en relation avec plusieurs experts du secteur. Deux tendances possibles se dégagent : une agriculture ultra-compétitive (scénario A) au dépend de contraintes environnementales, et une agriculture raisonnée (scénario B), respectant des normes sanitaires et environnementales strictes. La simulation de ces scénarios à l'aide du modèle couplé conduit aux constatations suivantes :

- le scénario A suit le plus souvent l'évolution discutée pour le scénario C avec une lente augmentation des concentrations en nitrates et, sur certains secteurs, un palier atteint rapidement vers 2016. Sous la zone de Saint-Vulbas, entre Ain et Rhône, la nappe est plus particulièrement concentrée en nitrates, avec certains forages dépassant le seuil de 50 mg.l⁻¹,
- le scénario B prévoit une décroissance lente mais soutenue de la teneur en nitrates dans la nappe, avec une concentration des solutés dans les eaux souterraines qui descend sur la plupart des forages étudiés en-dessous de 40 mg.l⁻¹ dès 2021.

Les eaux de la plaine de l'Ain montrent un chimisme relativement homogène. On note toutefois une augmentation des concentrations en nitrates le long des lignes de flux de l'amont vers l'aval principalement sur le secteur de Loyettes. Les apports anthropiques et un enrichissement relatif en nitrates de Sainte-Julie à Loyettes se reflètent également par une augmentation des sulfates et des chlorures en rive gauche de la rivière Ain. Ces apports masquent en partie l'évolution naturelle des paramètres chimiques. Les eaux de l'aquifère sont relativement anciennes pour un aquifère de ce type avec 26% des eaux de moins de 4 ans de temps moyen de résidence, 35% des eaux de 5 à 8 ans et 39% des eaux de 9 à 16 ans. Les outils de la chimie classique comme les outils de datation montrent une variabilité spatiale qui peut être imputée aux variations des types de sols, des caractéristiques de l'aquifère (perméabilités notamment) et des diverses pressions exercées sur la ressource en eau.

Deux types de travaux ont été effectués en laboratoire afin de cerner les processus de sorption et de dégradation de quelques phytosanitaires dans la plaine de l'Ain. Du fait des pratiques actuelles et passées dans la plaine, il a été jugé pertinent de travailler sur le S-métolachlore, un herbicide largement utilisé dans le secteur sur cette culture et ses deux principaux produits de dégradation, l'ESA métolachlore et l'OXA métolachlore. De même l'atrazine et un de ses produits de dégradation, la déséthylatrazine ont été pris en compte.

Dix points de prélèvements ont été retenus afin de prendre en compte la variabilité des types de sols et d'obtenir des données pour les sols les plus représentés sur la zone d'étude. Des solides plus profonds que l'horizon de sol superficiel ont également été étudiés.

Pour les horizons de surface, l'ordre de sorption est toujours :

Métolachlore ≈ S-métolachlore > atrazine > DEA > ESA métolachlore > OXA métolachlore.

Pour les horizons plus profonds la sorption du métolachlore est encore supérieure à celle de l'atrazine mais nettement moindre que pour les horizons de surface.

Pour les différents horizons de surface, la gamme de valeurs de la minéralisation mesurée est assez importante car tributaire de nombreux facteurs comme les historiques de pratiques culturales.

Compte-tenu de la probable compétition entre les processus de sorption et de dégradation, il est difficile de juger a priori du plus grand risque de lessivage vers les eaux souterraines d'une molécule comparativement à une autre. Il est toutefois clair que la sorption et la dégradation étant très limitées dans les horizons profonds étudiés ici (C8 à C10) pour toutes les substances, les substances qui auront dépassé les horizons de sols superficiels risquent de migrer vers les eaux souterraines sans que le flux ne soit très significativement diminué. En revanche, un effet retard entre le temps de transfert de l'eau et celui de la substance pourrait être enregistré du fait des processus de sorption. De plus, les expérimentations ont montré que les métabolites apparaissent avec une mobilité plus importante en termes de vitesse que les molécules mères.

Un suivi de quelques molécules phytosanitaires et de certains de leurs produits de dégradation a été réalisé dans les eaux souterraines à une fréquence mensuelle entre juillet 2009 et octobre 2011. Les deux points d'eau, Brotteaux à Loyettes et la source de Gua à Blyes, montrent une présence systématique d'atrazine et de dééthylatrazine bien que l'usage d'atrazine ne soit plus autorisé depuis 2003. En ce qui concerne le métolachlore et ses dérivés, les teneurs sont globalement plus élevées que celles relatives à l'atrazine et à la DEA. Au niveau de la source de Gua, les teneurs en métolachlore fluctuent de façon importante avec 3 pics bien distincts. Pour le captage de Loyettes, l'évolution des teneurs en métolachlore est assez différente. En effet, un pic important a été observé au début du suivi puis les concentrations semblent plus stables.

Au niveau de la plaine de l'Ain, une contamination des eaux souterraines par quelques produits phytosanitaires est observée. Compte-tenu du fonctionnement hydrodynamique du site et des propriétés intrinsèques des molécules, la contamination résulte à la fois des pratiques anciennes et des pratiques plus actuelles. Outre la présence des molécules mères (substances actives), la détection des produits de dégradation est à mentionner. Au vu du nombre limité d'expérimentations menées en laboratoire et le monitoring assez réduit (moins de 2 années, seulement 2 points d'eau), il n'est pas possible de décrire plus précisément l'état de contamination de la nappe vis-à-vis des produits phytosanitaires (variations spatiales et temporelles) ni de présumer de son évolution à court et moyen terme.

Une étude hydrogéologique complète, intégrant les paramètres dynamiques et qualitatifs de l'état de la masse d'eau et nécessitant un grand nombre de données agricoles et des chroniques de suivi de la qualité et hauteurs des eaux a permis de construire un modèle de transfert des nitrates des sols vers la nappe tenant compte d'une certaine variabilité spatiale des pratiques agricoles et des caractéristiques hydrogéologiques. Le modèle, une fois calibré par l'utilisation des chroniques d'évolution des nitrates dans les eaux souterraines, de la connaissance de la variabilité spatiale des concentrations et des paramètres dynamiques, peut être utilisé pour simuler divers scénarios d'évolution de la qualité de la ressource. L'estimation de l'efficacité en termes de diminution des concentrations en nitrates suite à des changements de pratiques agricoles localisées à des « secteurs homogènes » de quelques dizaines de km² est réalisable tout en prenant compte de l'incertitude du modèle.

La démarche scientifique proposée pour cette étude peut être reproduite pour d'autres contextes hydrogéologiques à l'exception des systèmes fracturés et karstiques. Dans ces contextes, il conviendrait d'utiliser d'autres modèles de transfert de nitrates dans les sols et vers la nappe. Les deux modèles utilisés (constituant maintenant un modèle couplé unique) sont également bien adaptés à l'échelle de travail, la masse d'eau ou l'aquifère choisis et dans l'objectif de l'évaluation des changements de tendances et la réactivité des eaux souterraines à la mise en place de programmes de mesures.

6. Bibliographie

Baran N., Mouvet C., Négrel P. (2007) - Hydrodynamic and geochemical constraints on pesticide concentrations in the groundwater of an agricultural catchment (Brévilles, France). *Environmental Pollution*, 148:729-738

Berner E.K., Berner R.A. (1987) - The Global water cycle. *Geochemistry and environment*- Prentice-Hall. 397 p.

Calvet R., Barriuso E., Bedos C., Benoit P., Charnay M.P., Coquet Y. (2005) - Les pesticides dans le sol. Conséquences agronomiques et environnementales. Ed. France Agricole. ISBN 2-85557-119-7. 637p.

Chery L. (2006) - Guide technique qualité naturelle des eaux souterraines : Méthode de caractérisation des états de référence des aquifères français. BRGM Edition.

FOOTPRINT (2010) - The FOOTPRINT Pesticide Properties DataBase. Database collated by the University of Hertfordshire as part of the EU-funded FOOTPRINT project (FP6-SSP-022704). <http://www.eu-footprint.org/ppdb.html>.

Goldreich O., Goldwasser Y., Mishaël Y.G. (2011) - Effet of soil wetting and drying cycles on metolachlor fate in soil applied as commercial or controlled-release formulation. *J. Agric. Food Chem.* 59: 654-653.

Gourcy L., Buscarlet E., Thiery D., Surdyk N., Baran N. (2010) - Caractérisation de l'inertie des systèmes aquifères vis-à vis des apports diffus d'origine agricole – Rapport de phase 2 – Rapport BRGM/RP-57945-FR.

Gourcy L., Surdyk N., Thiery D., Winckel A., Cary L., Amaraoui N. (2008) - Caractérisation de l'inertie des systèmes aquifères vis-à vis des apports diffus d'origine agricole – Rapport de phase 1. Rapport BRGM/RP-56694-FR

Gutierrez A., Baran N. (2009) - Long-term transfer of diffuse pollution at catchment scale: respective roles of soil, and the unsaturated and saturated zones (Brévilles, France). *Journal of Hydrology*, 369 : 381-391.

Hérivaux C., Surdyk N. (2010) Acceptabilité socio-économique de mesures visant à restaurer le bon état de la nappe de l'Ain. Etape 1 : Construction de scénarios d'évolution de l'agriculture. Rapport BRGM/RP-57957-FR.

Hérivaux C., Surdyk N., Buscarlet E., Asfirane F. (2011) - Evaluation économique de programmes d'actions visant à restaurer le bon état de la nappe de l'Ain. Rapport BRGM/RP-60624-RP.

Horizons (1999) – Etude hydrogéologique sur le périmètre du SAGE de la Basse Vallée de l'Ain. SIVU BVBVA. Chazay/Ain.

Krutz L.J., Gentry T.J., Senseman S.A., Pepper I.L., Tierney D.P. (2006) - Mineralisation of atrazine, metolachlor, and their respective metabolites in vegetated filter strip and cultivated soil. *Pest Management Science* 62: 505-514.

SANCO (2004) - Review report for the active substance Smetolachlor SANCO/1426/2001 - rev. 3, 4 October 2004, Document of the European commission. 25p.

Surdyk N., Gutierrez A., Gourcy L., Lamotte C. (2011) - Réduction de l'apport azotée dans les Aires d'Alimentation des Captages AEP de la plaine de Mauguio. Approche par modélisation BICHE. Rapport BRGM/RP-59917-FR.

Thiéry D. (1990) - Modélisation des transferts de nitrate dans un bassin versant : validation du modèle Biche et analyse de sensibilité. Rapport BRGM/RP-30976-FR. 77 p.

Thiéry D. (1995 a) - Modélisation 3D du transport de masse avec le logiciel MARTHE version 5.4. Rapport BRGM R 38149 DR/HYT 95, 171 p.

Thiéry D. (1995 b) - Modélisation des écoulements avec interactions chimiques avec le logiciel MARTHE. Version 5.5, Rapport BRGM R 38463 HYT/DR 95.

Thiéry D. (2004) – Modélisation 3D du transport de masse avec double porosité. Logiciel MARTHE - version 6.4. Rapport BRGM/RP-52811-FR. 41 p.

Weber Jr. W.J., Miller C.T. (1983) - Sorption of hydrophobic compounds by sediments, soils and suspended solids}II. Sorbent evaluation studies. *Water Res.* 17, 1443–1452.

Annexe 1

Présentation du modèle BICHE

BICHE

Bilan CHimique des Eaux

Introduction

Le modèle BICHE (Bilan CHimique des Eaux) est un modèle mathématique de simulation des transferts de nitrates dans un bassin versant. C'est un modèle global qui effectue un bilan (au pas de temps journalier, pentadaire, décadaire ou mensuel) entre les quantités de nitrates apportées (par application et par minéralisation du sol), consommée (par les plantes) et infiltrées (par les pluies efficaces).

C'est un modèle à réservoirs, identique à GARDENIA¹.

Les données nécessaires à l'utilisation du modèle

Le modèle BICHE fait intervenir les paramètres suivant :

- des paramètres hydrologiques (ceux de GARDENIA), au nombre de 8;
- des paramètres chimiques (cinétiques d'échange dans chaque réservoir, capacité en eau immobile dans chaque réservoir..) au nombre de 13.

Les paramètres hydrologiques ont une influence sur les transferts de masse, et donc sur la concentration observée. Par contre, les paramètres chimiques n'ont aucune influence sur les transferts d'eau, donc sur les niveaux et les débits calculés.

La méthode préconisée consiste à réaliser un calage en deux étapes :

- Calage des paramètres hydrologiques sur une série d'observation de débits ou de niveaux aquifères (méthode GARDENIA);
- Les paramètres hydrologiques étant déterminés, calage des paramètres chimiques sur une série d'observations de concentrations mesurées dans un débit à l'exutoire ou dans un niveau piézométrique.

Il apparaît ainsi que pour ajuster le modèle, il faut réaliser deux calages successifs. Il faut donc disposer des données suivantes :

Calage hydrologique

- une série de précipitations,

¹ Pour de plus amples renseignements sur la modélisation en général et la description des modèles utilisés, le lecteur pourra se reporter utilement au rapport de phase 2 (BRGM/RP-57945-FR).

- une série d'évapotranspiration potentielle (ETP)
- une série de débits à l'exutoire du bassin ou de niveaux en un piézomètre.

Ces trois séries doivent être disponibles sur la même période d'observations.

Calage chimique

- une série de précipitations,
- une série d'évapotranspiration potentielle (ETP),
- une série de concentration dans le débit sortant à l'exutoire du bassin dans un piézomètre d'observation sur le bassin,
- une série d'application de nitrates,
- une série de besoins en nitrates des plantes, consommations potentielles,
- une série de minéralisation du sol,
- une série de libération des nitrates par les résidus culturaux.

Ces 7 séries doivent être disponibles sur la même période d'observations.

Les données d'entrée du modèle

Le bassin versant est considéré comme une entité caractérisé pour chaque pas de temps par des données globales suivantes :

Données hydrologiques

- une lame d'eau (mm), une évapotranspiration potentielle (mm)

Données chimiques

- une série d'apports de nitrates par application d'engrais (kg/ha)
- une série de besoins en nitrates des plantes (kg/ha)
- une série de minéralisation du sol (kg/ha)
- une série de libération de nitrates par les résidus culturaux (kg/ha)/

La lame d'eau

La lame d'eau par pas de temps est une moyenne pondérée des précipitations des différentes stations relatives au bassin versant. Il est nécessaire au préalable

d'effectuer une critique des données permettant la reconstruction des données brutes manquantes s'il y en a.

L'évapotranspiration potentielle (ETP)

La valeur utilisée en France est généralement celle qui est calculée par la formule mensuelle de Turc à partir des données d'insolation, de température et éventuellement d'humidité. Toute autre méthode de calcul peut bien entendu être utilisée (Thornthwaite, Penman, etc.).

L'application d'engrais et de fumier

L'engrais est épandu généralement au printemps en une ou deux fois. La valeur épandue peut être déterminée par des enquêtes chez les agriculteurs ayant des champs sur le bassin versant connu ou supposé. Comme pour la pluie, il faut déterminer une « lame de nitrate », c'est-à-dire finalement le nombre de kilogrammes de nitrates épandus sur la totalité du bassin versant, divisé par la superficie du bassin versant.

Si on ne peut obtenir de valeurs exactes, on prendra les valeurs moyennes correspondant au type de culture pratiquée, et on pondèrera par la superficie de ces cultures divisées par la surface totale du bassin versant présumé. Le calage hydrologique permet généralement d'estimer correctement la superficie du bassin versant.

Il convient de ne pas oublier d'exprimer cet épandage en kilogramme de nitrates par hectare, et on se souviendra à ce propos qu'un kilo d'azote correspond approximativement à 4,4 kg de nitrates.

La consommation par les plantes

La consommation en nitrates par les plantes est variable suivant le type de culture et le rendement à l'hectare. Cette consommation est généralement exprimée en kilogramme d'azote ou de nitrate par quintal produit.

La minéralisation par le sol

La minéralisation du sol est due à la transformation des matières organiques (décomposition de débris végétaux) avec production de nitrates. Cette minéralisation du type de sol, et aussi de la température ambiante. Elle ne dépend que très peu des cultures précédentes, car le sol contient une très forte quantité de matières organiques qui peuvent se décomposer pendant de nombreuses années sans qu'il soit réellement appauvri.

Libération par les résidus de culture

A l'automne, vers le mois de septembre, les plantes libèrent généralement une certaine quantité de nitrates qui était fixée dans et autour des racines, ainsi que dans les débris

enfouis. La quantité d'azote libérée est de l'ordre d'une dizaine de kg par hectare, soit environ 44 kg de nitrates par hectare.

Fonctionnement du modèle

Comme le modèle GARDENIA dont il est issu, le modèle BICHE comprend au maximum 4 réservoirs, cependant par l'intermédiaire des paramètres et des options, il est possible d'utiliser un schéma simplifié ne faisant intervenir que 2 ou 3 réservoirs. Le schéma des réservoirs est précisé sur la figure ci-dessous.

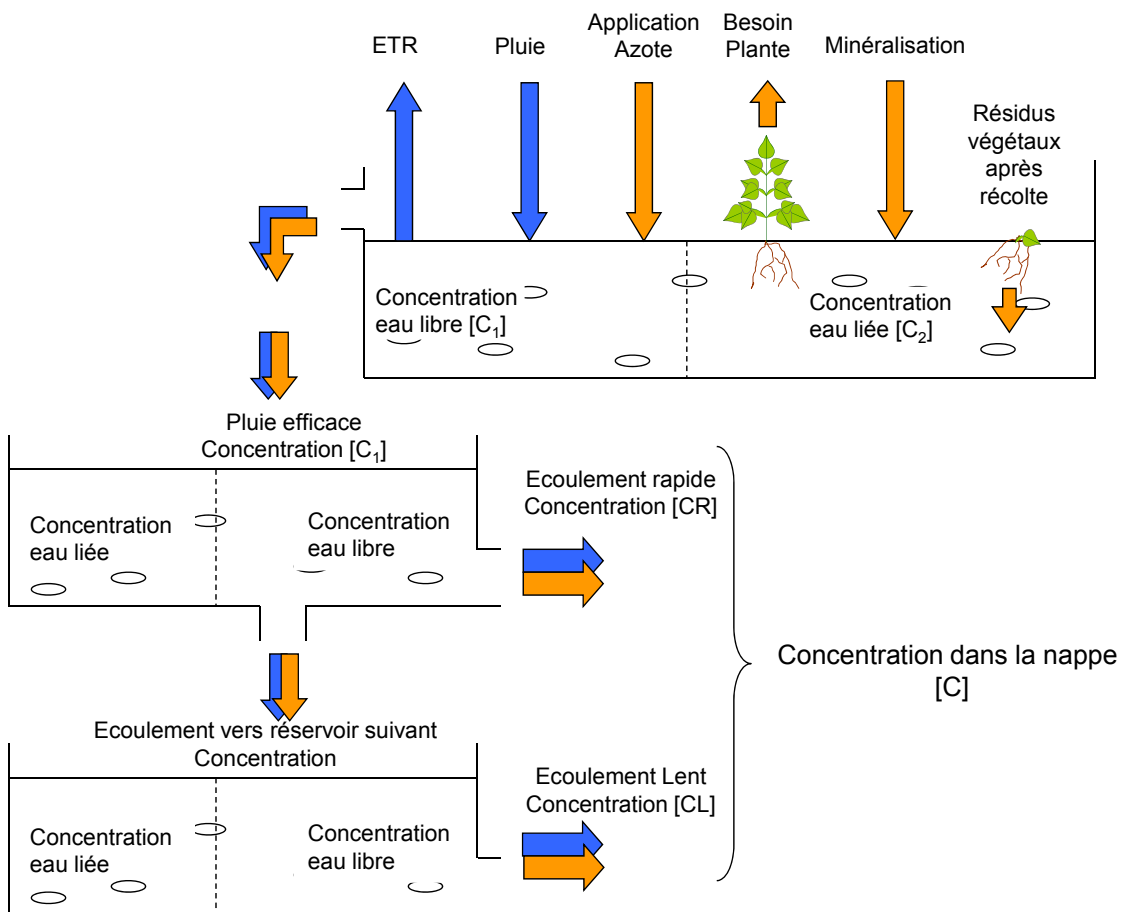


Figure : modèle BICHE : principe du fonctionnement chimique

Fonction « production » et fonction « transfert »

Le calcul comporte deux parties traditionnellement appelées :

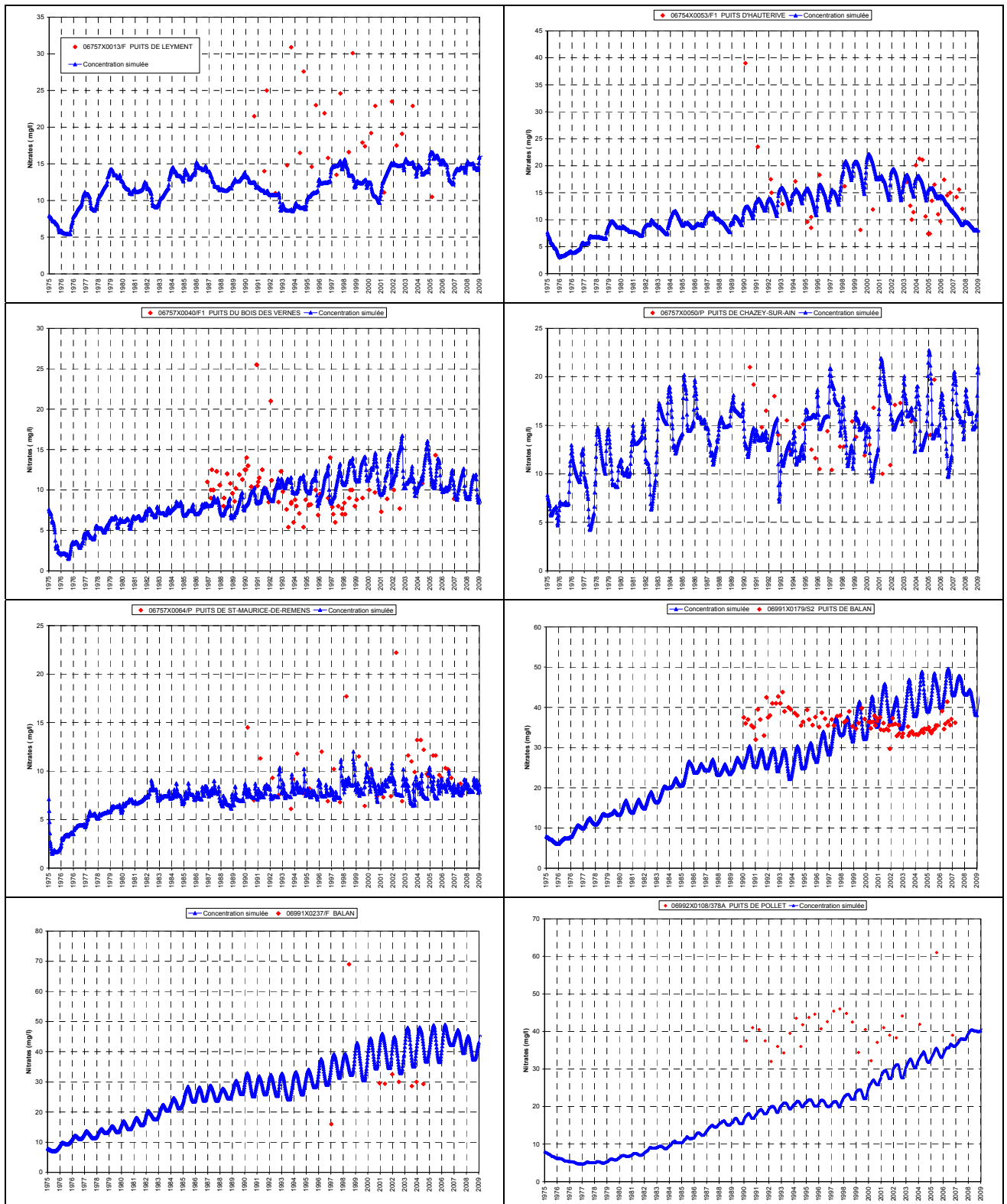
- fonction « production »
- -fonction « transfert »

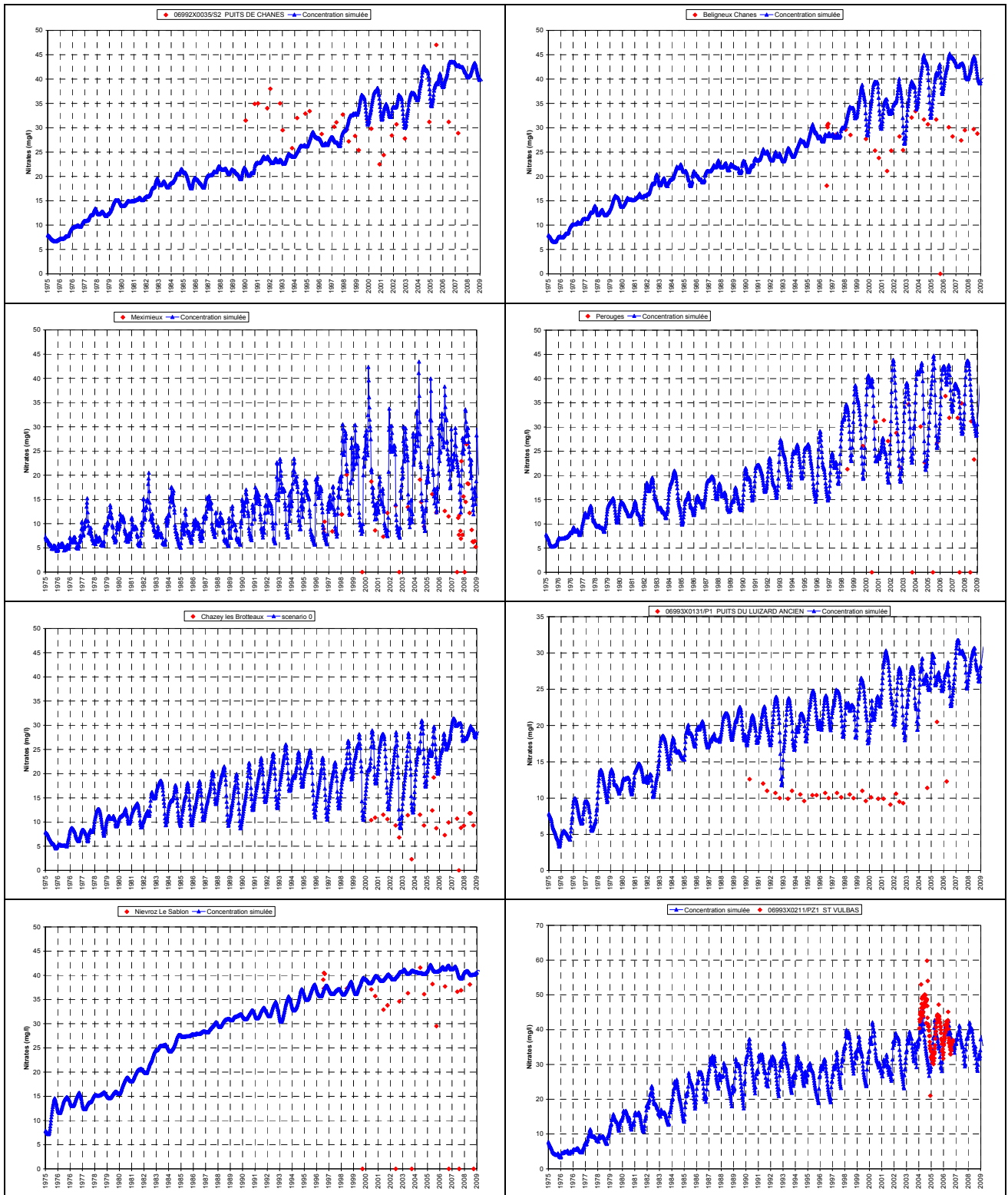
La fonction Production détermine quelle quantité d'eau et de nitrates sera apportée au modèle et quelle quantité sera évaporée (eau), consommée ou s'infiltrera dans les horizons inférieurs pour ressortir plus tard.

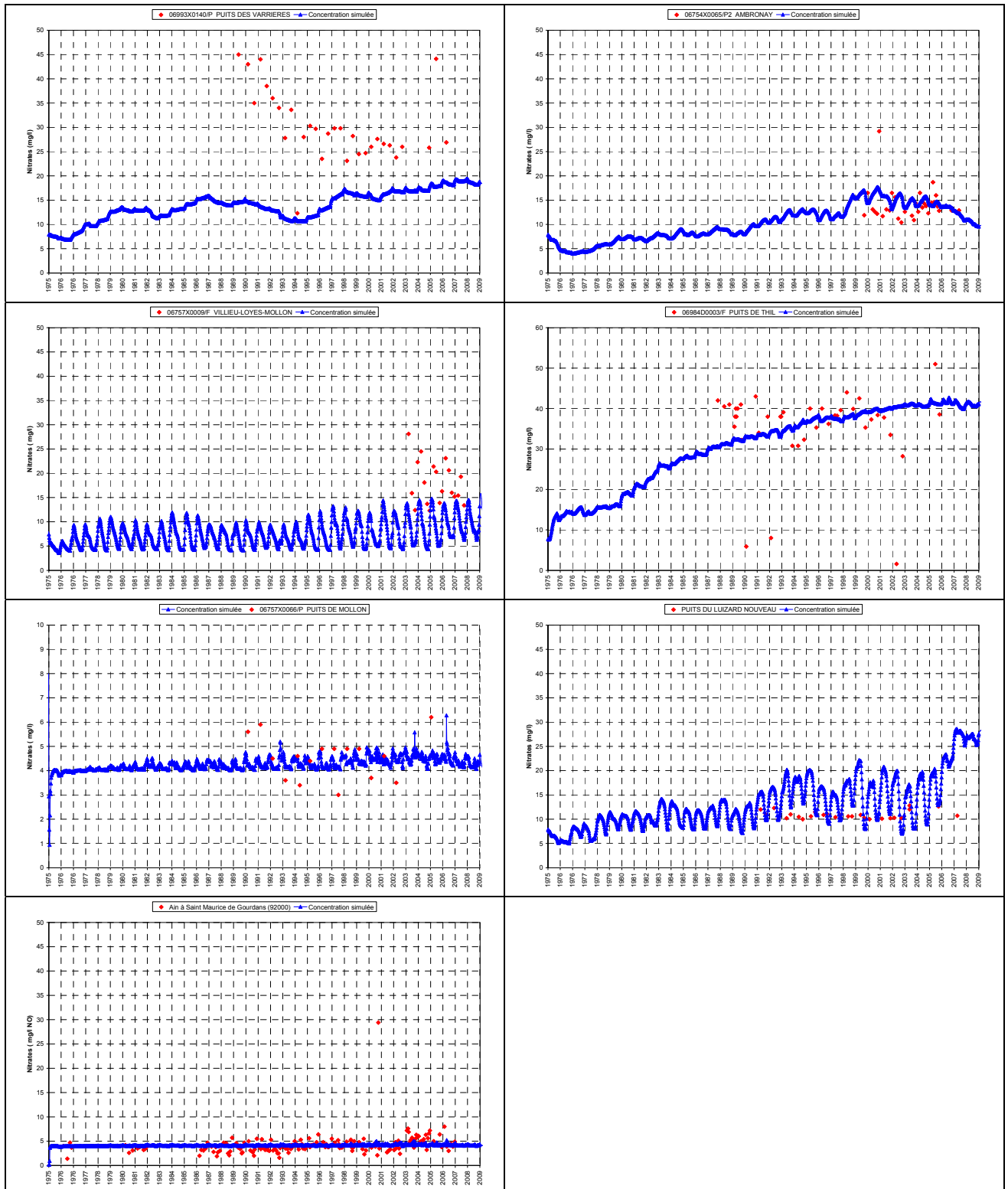
La fonction Transfert détermine à quel moment l'eau et les nitrates qui n'ont pas été consommés, ressortiront à l'exutoire du bassin ou arriveront à la nappe. Le transfert s'effectue par passage à travers les 2 ou 3 réservoirs inférieurs du modèle et par fixation ou libération de nitrates dans l'eau liée des réservoirs.

Annexe 2

Comparaisons des concentrations mesurées et simulées dans la nappe alluviale



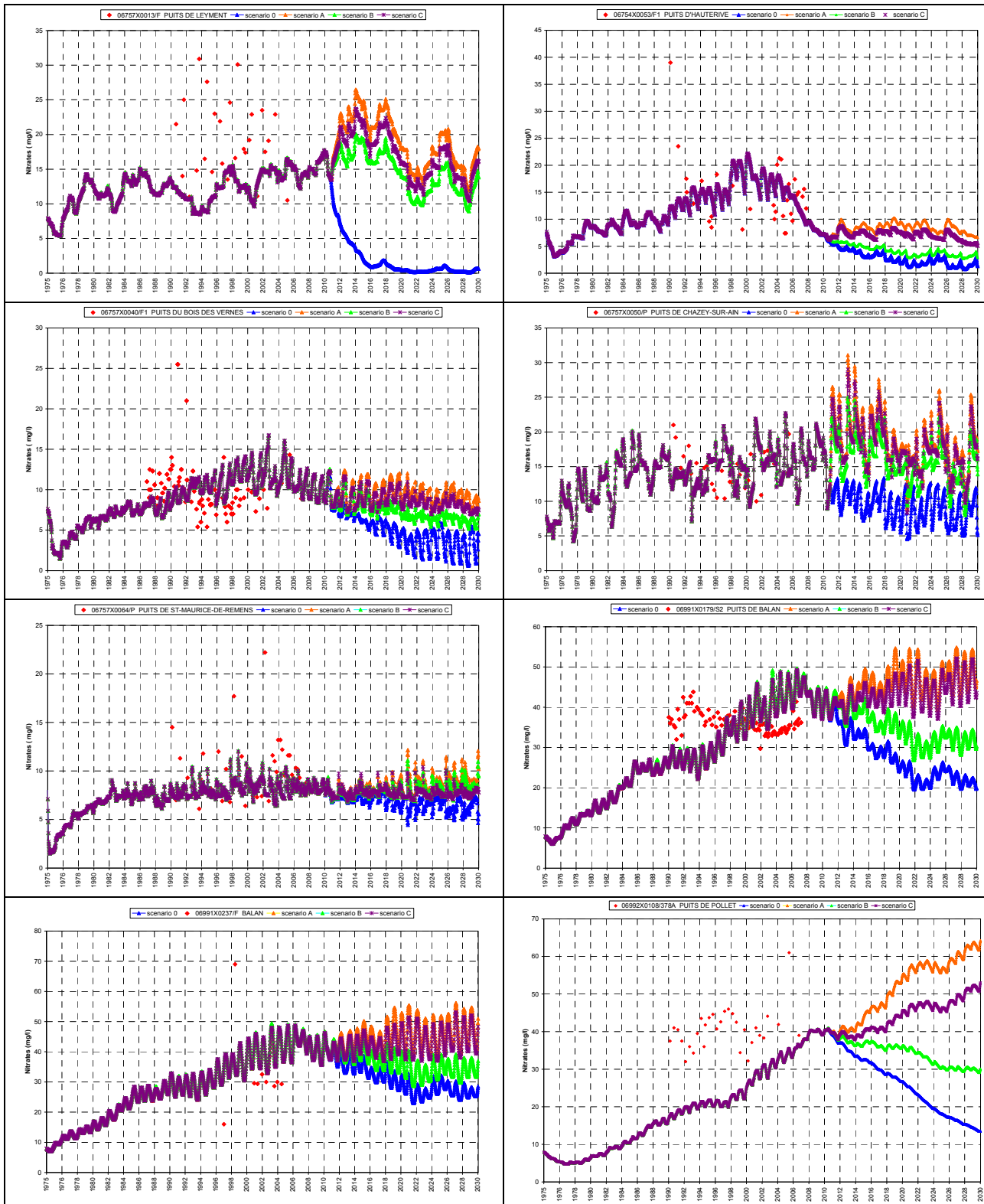




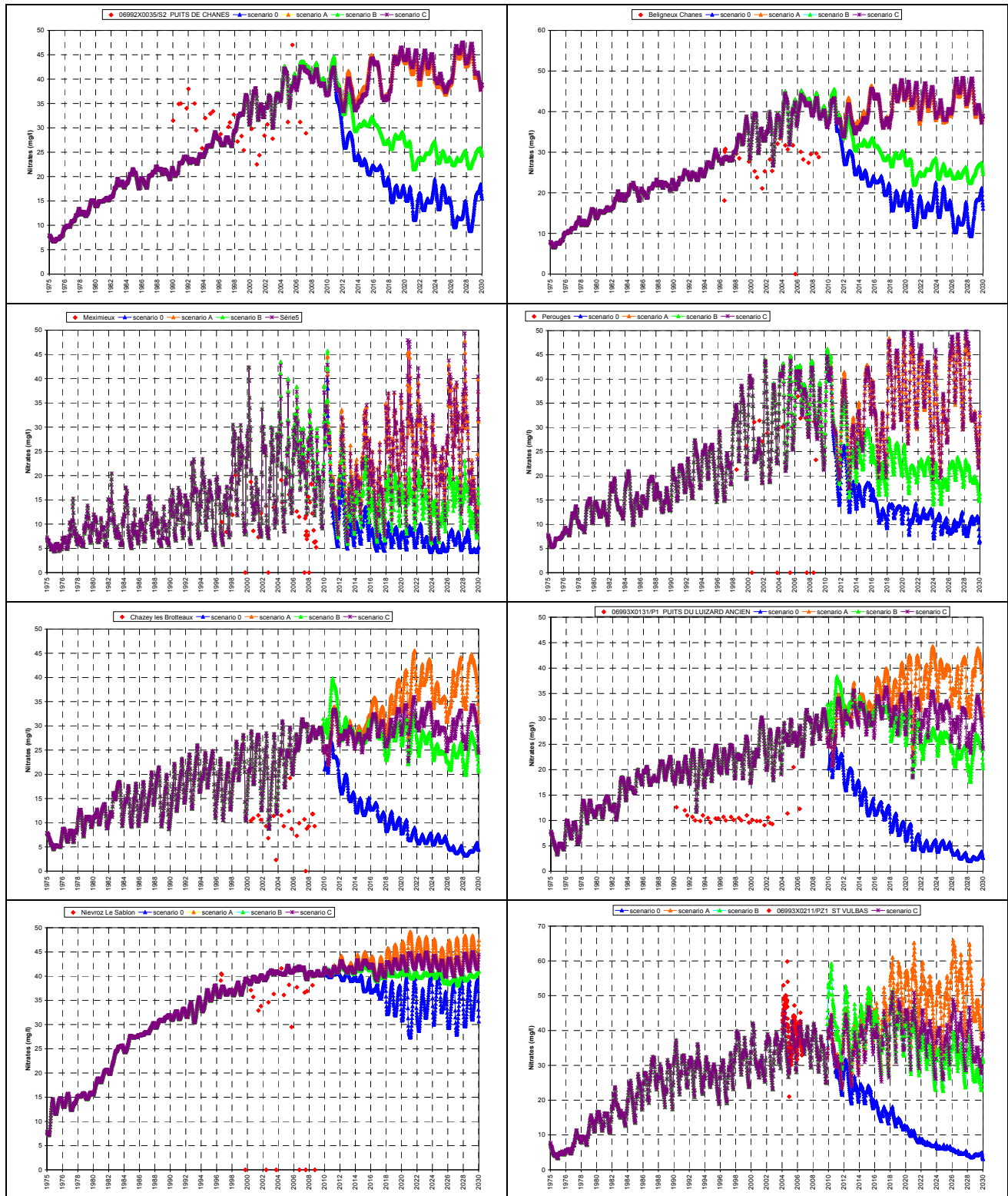
Annexe 3

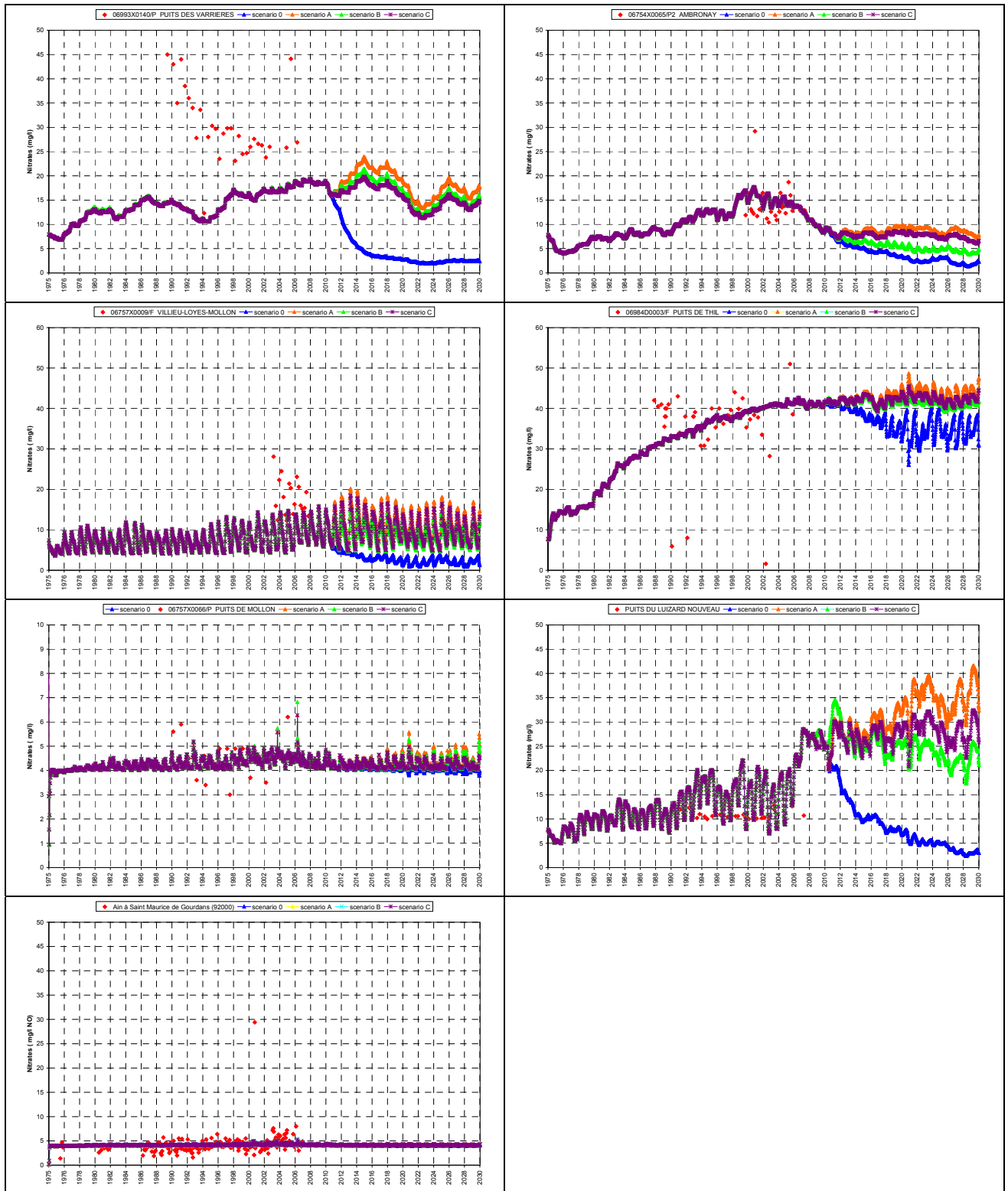
Comparaisons des concentrations mesurées et simulées dans la nappe alluviale

Caractérisation de l'inertie des systèmes aquifères vis-à-vis des pollutions diffuses



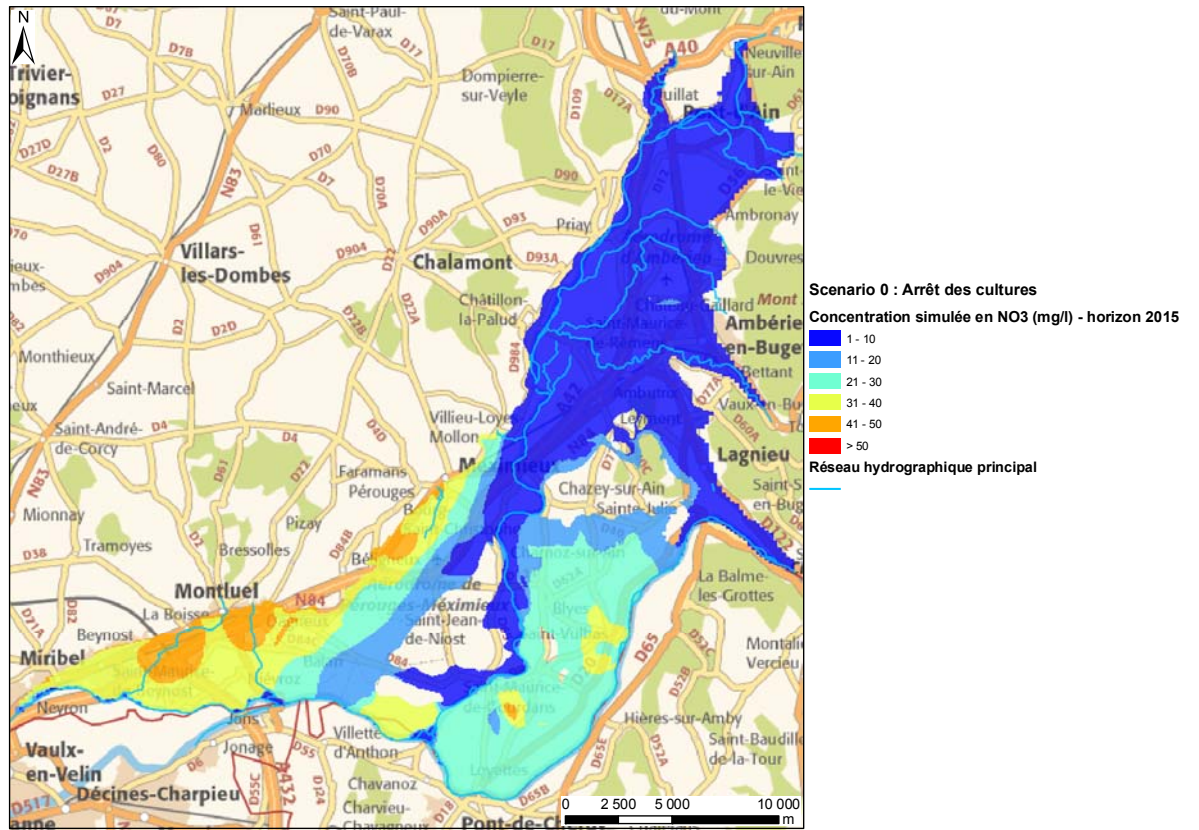
Caractérisation de l'inertie des systèmes aquifères vis-à-vis des pollutions diffuses

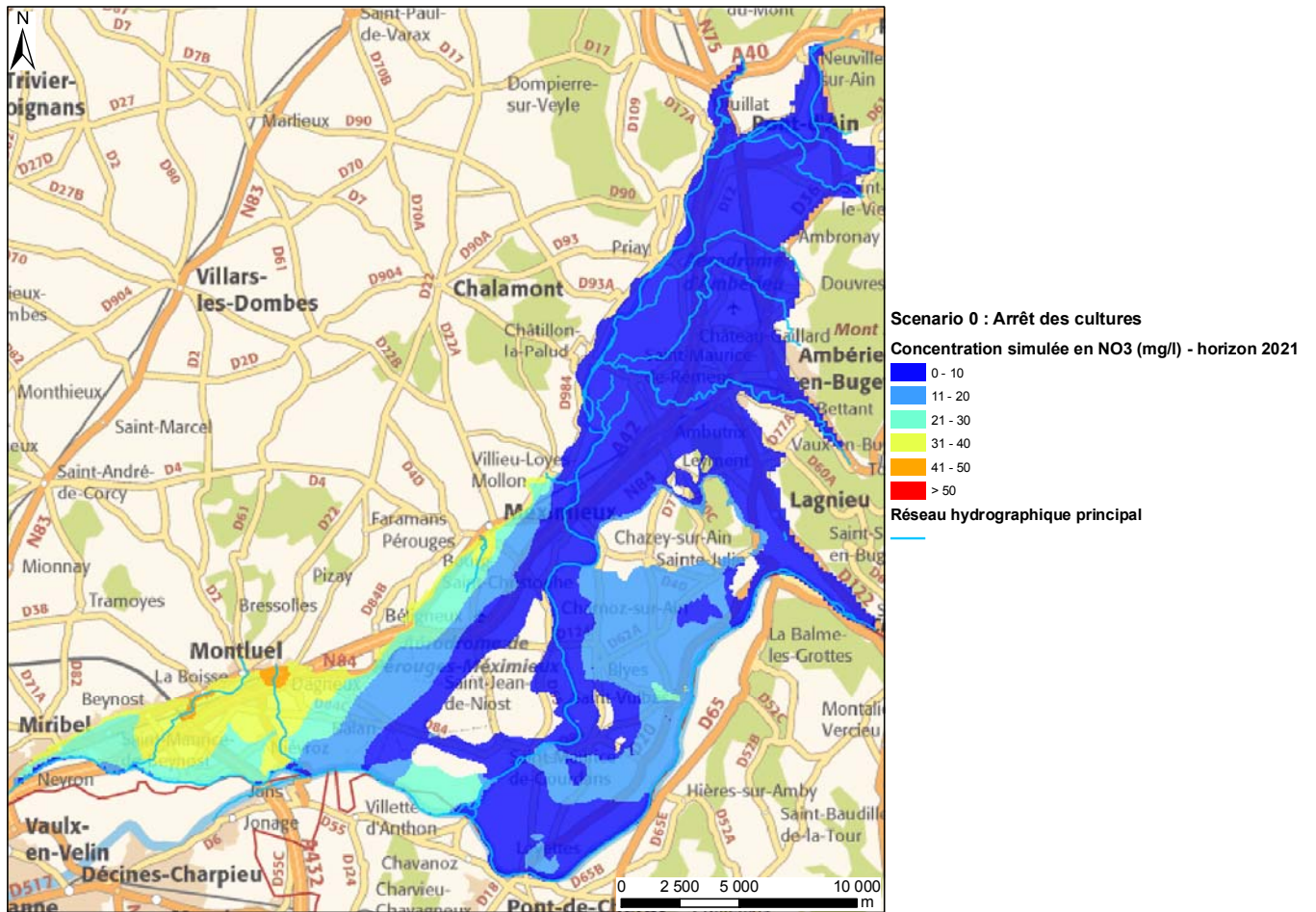


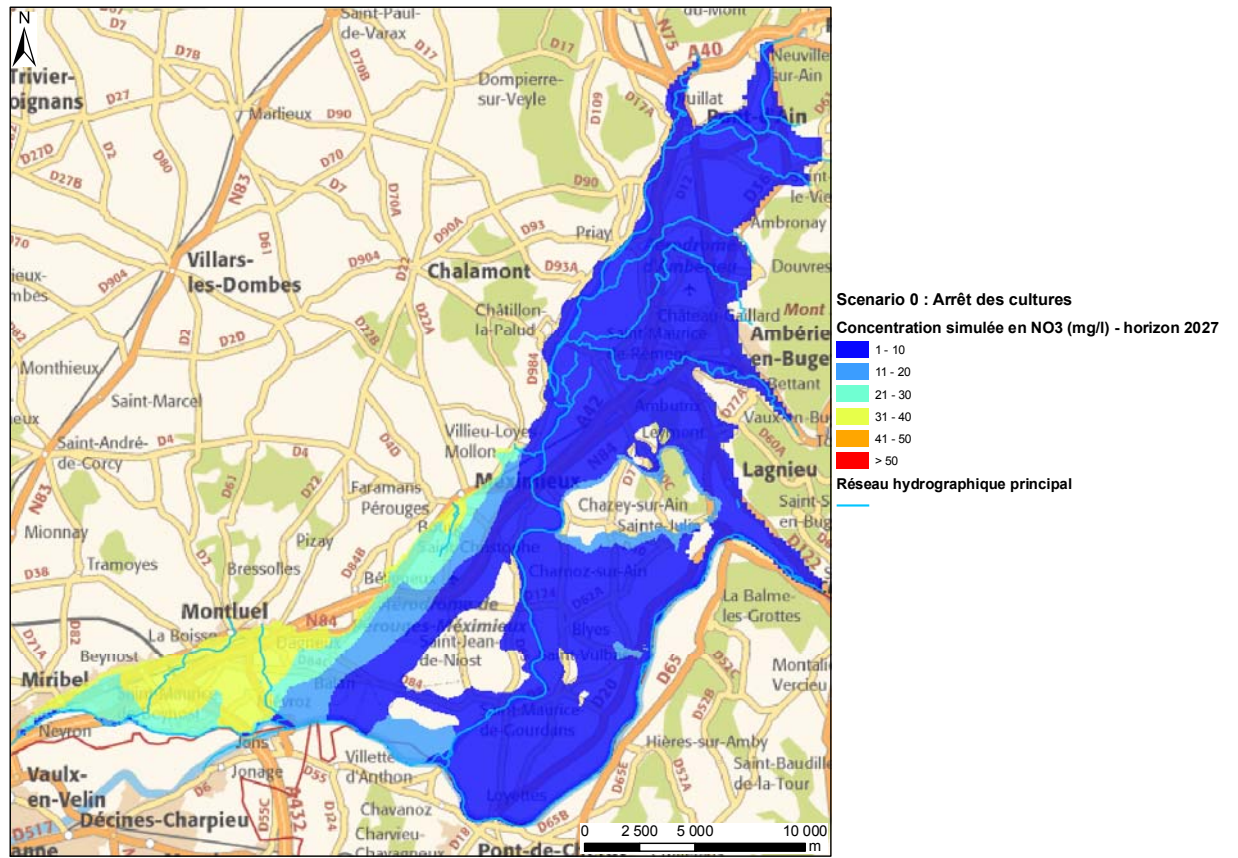


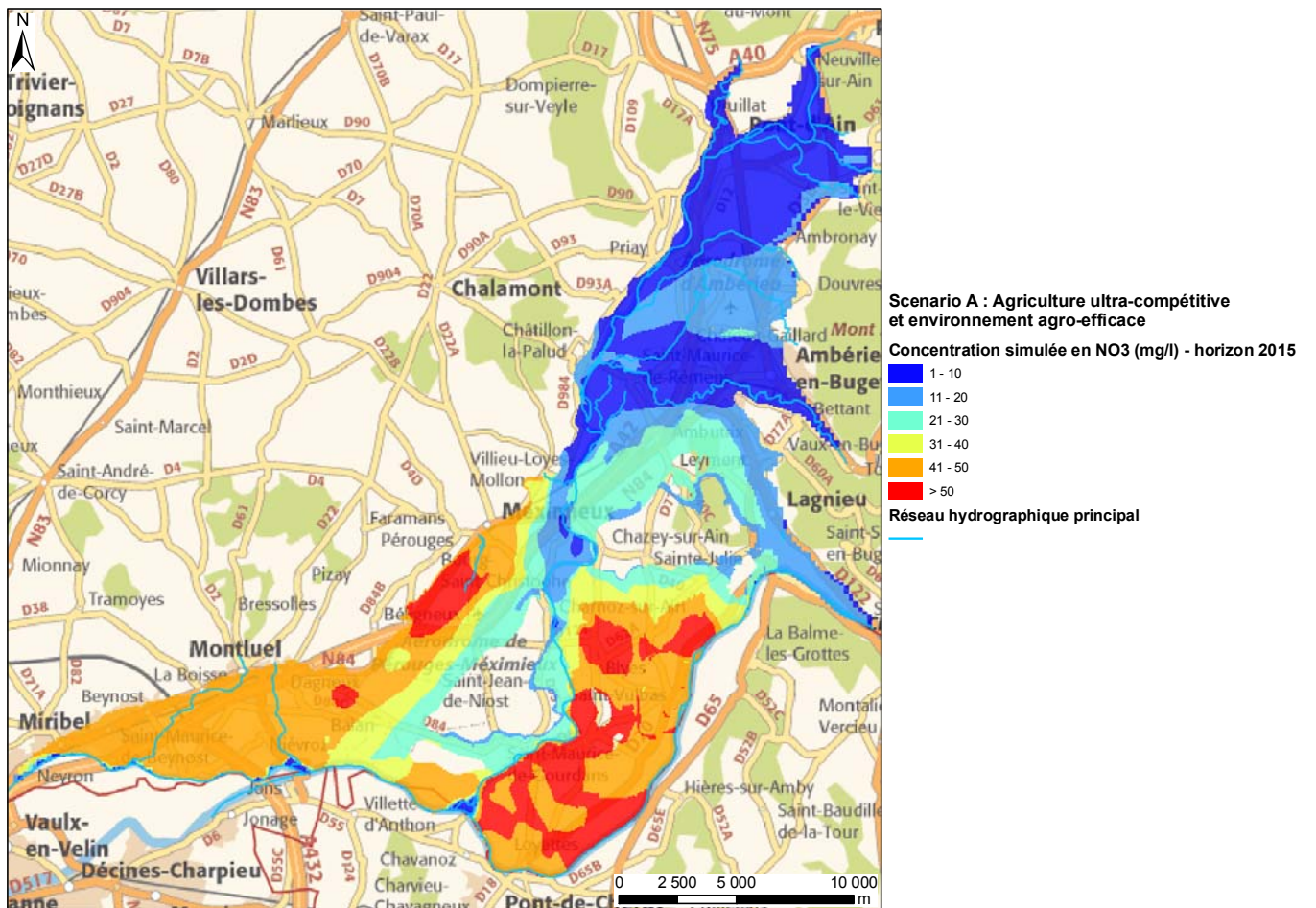
Annexe 4

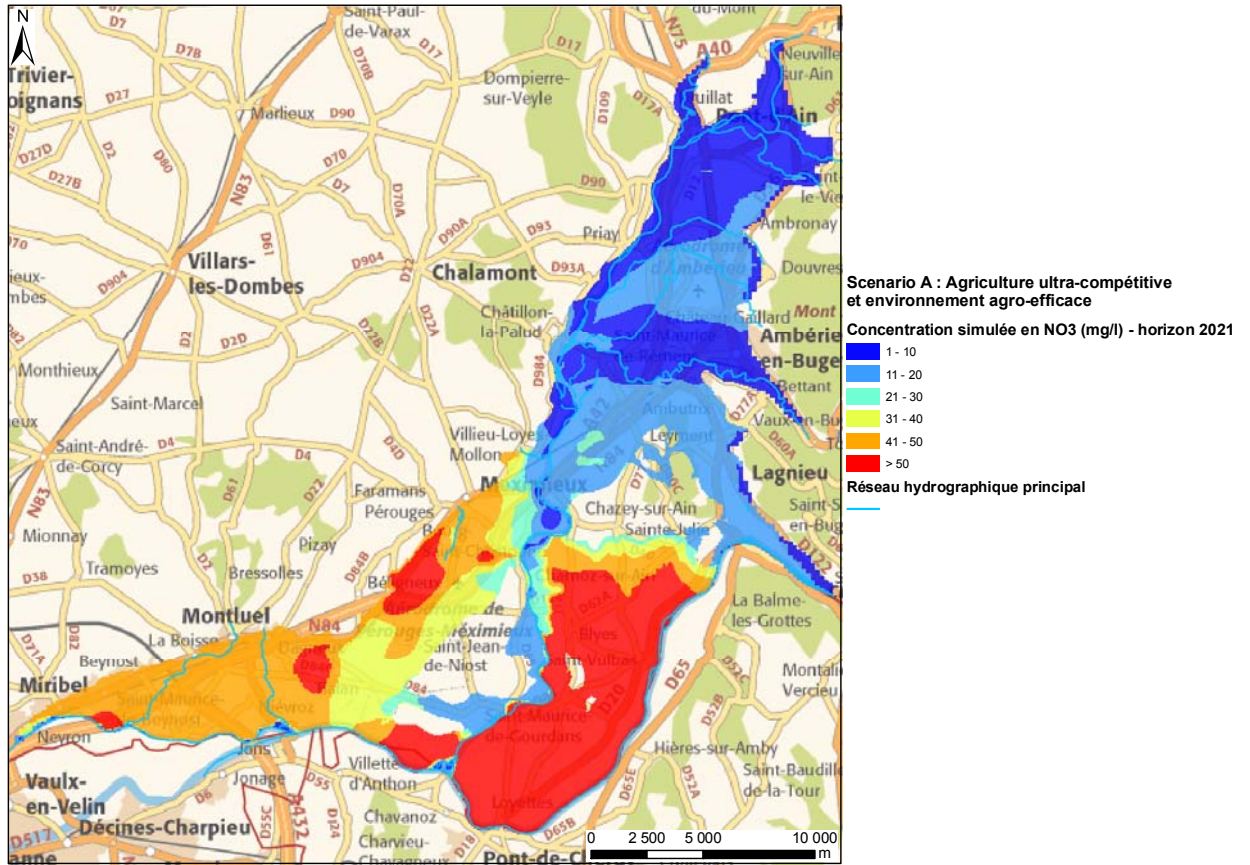
Distribution de la concentration en nitrates dans la nappe alluviale à l'horizon 2015, 2021, 2027

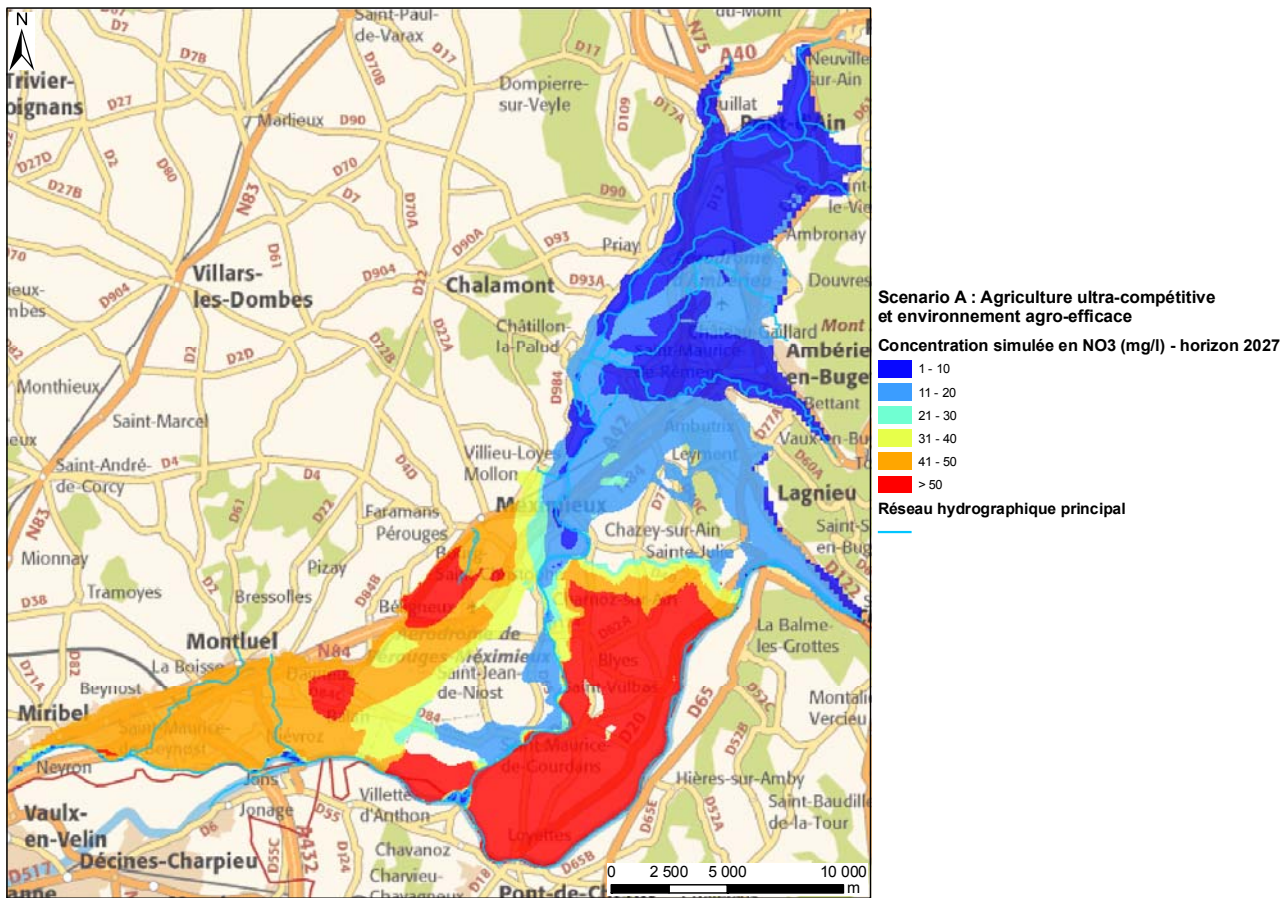


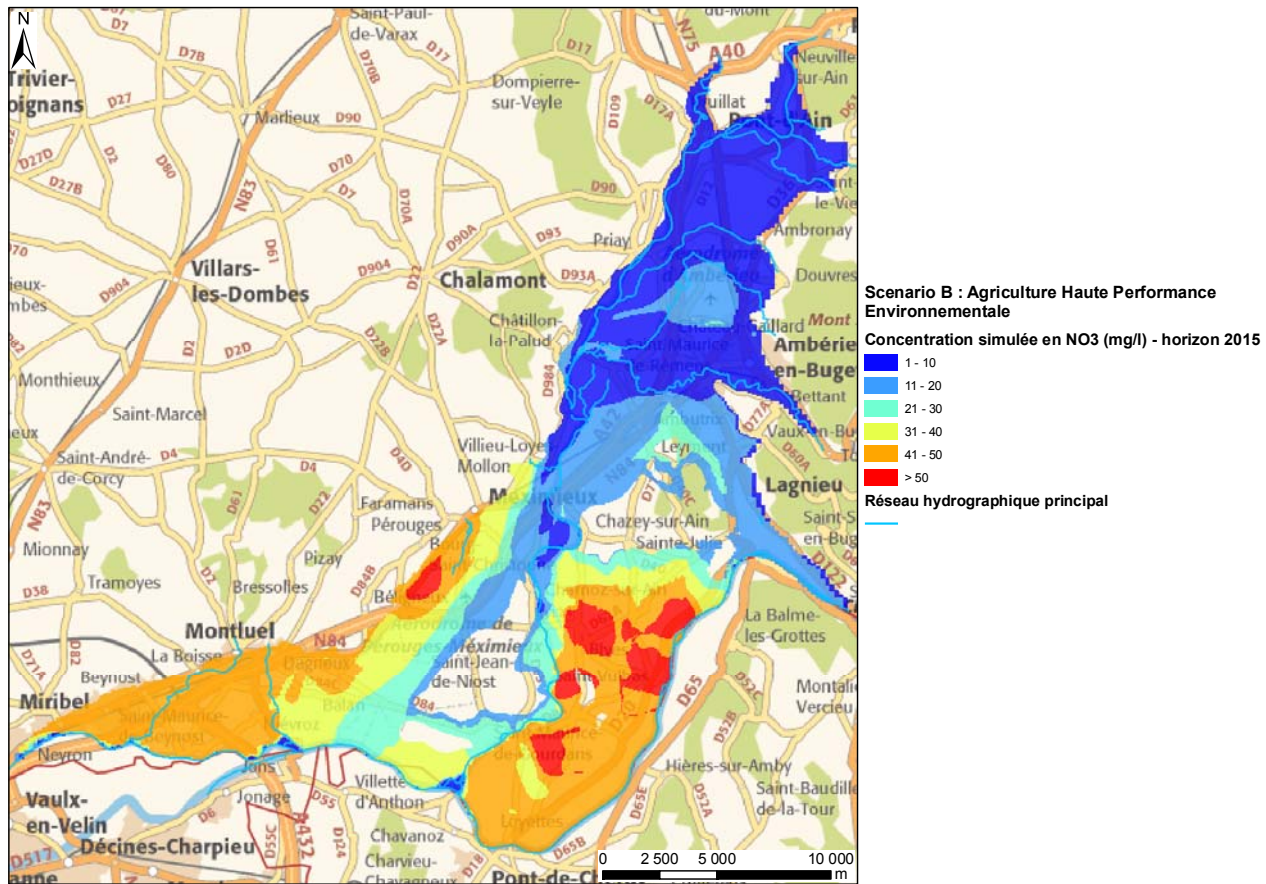


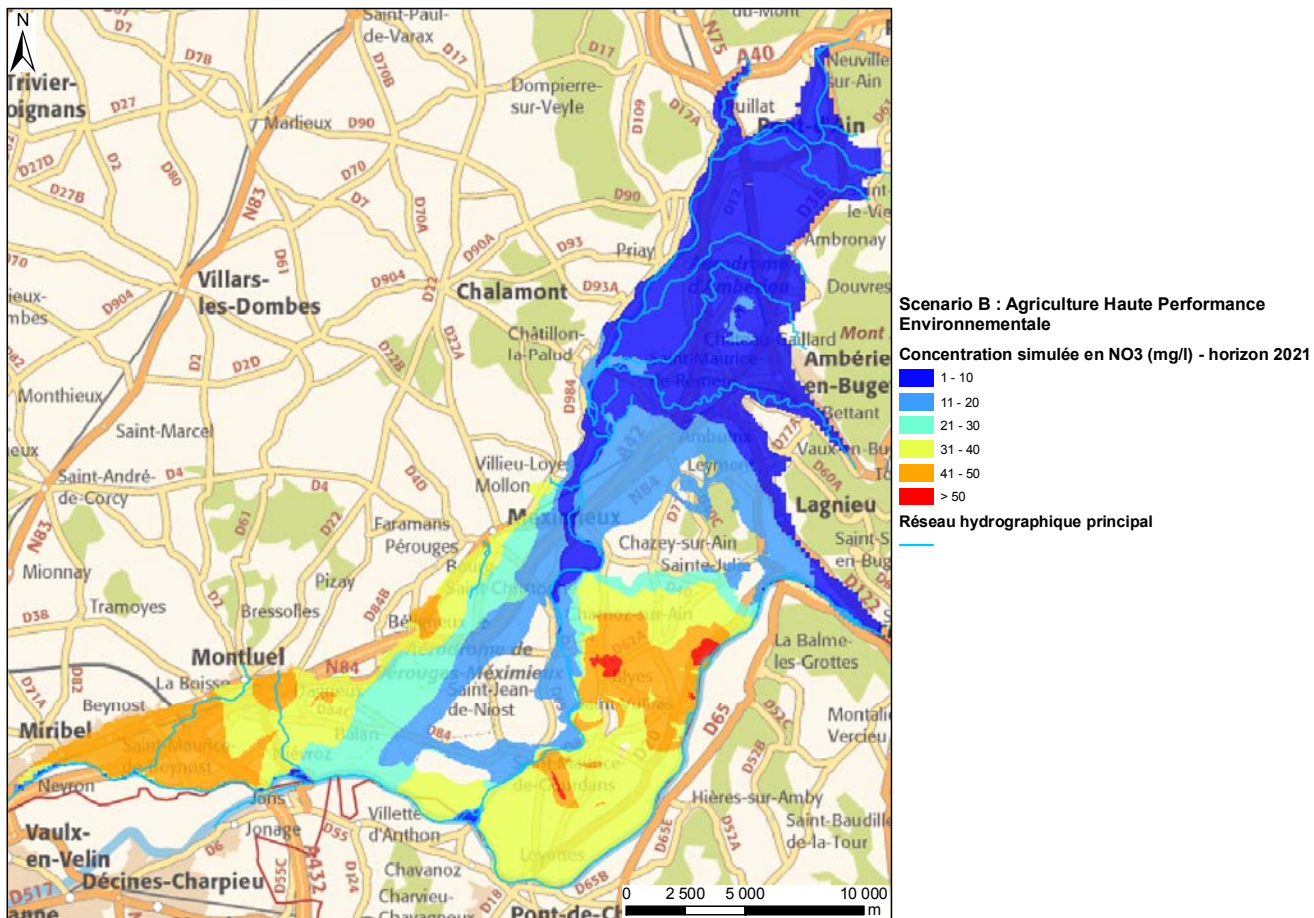


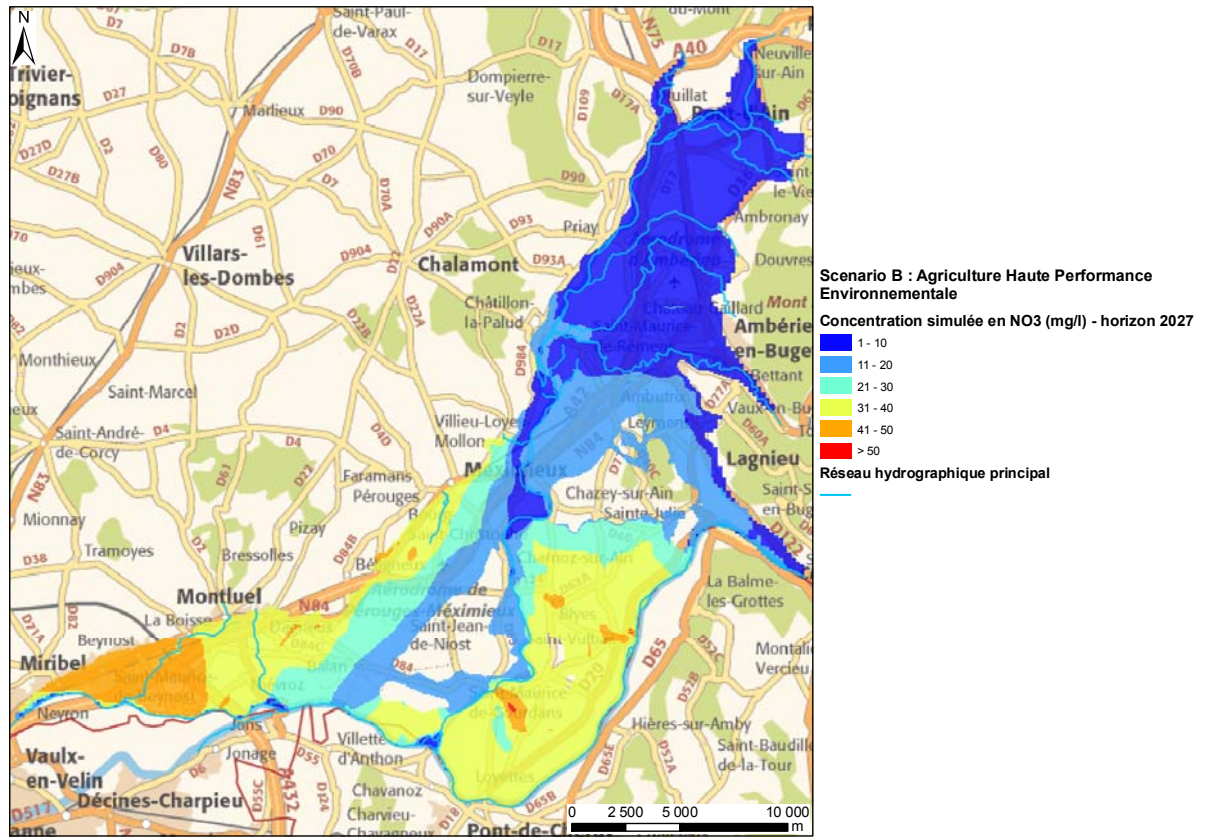


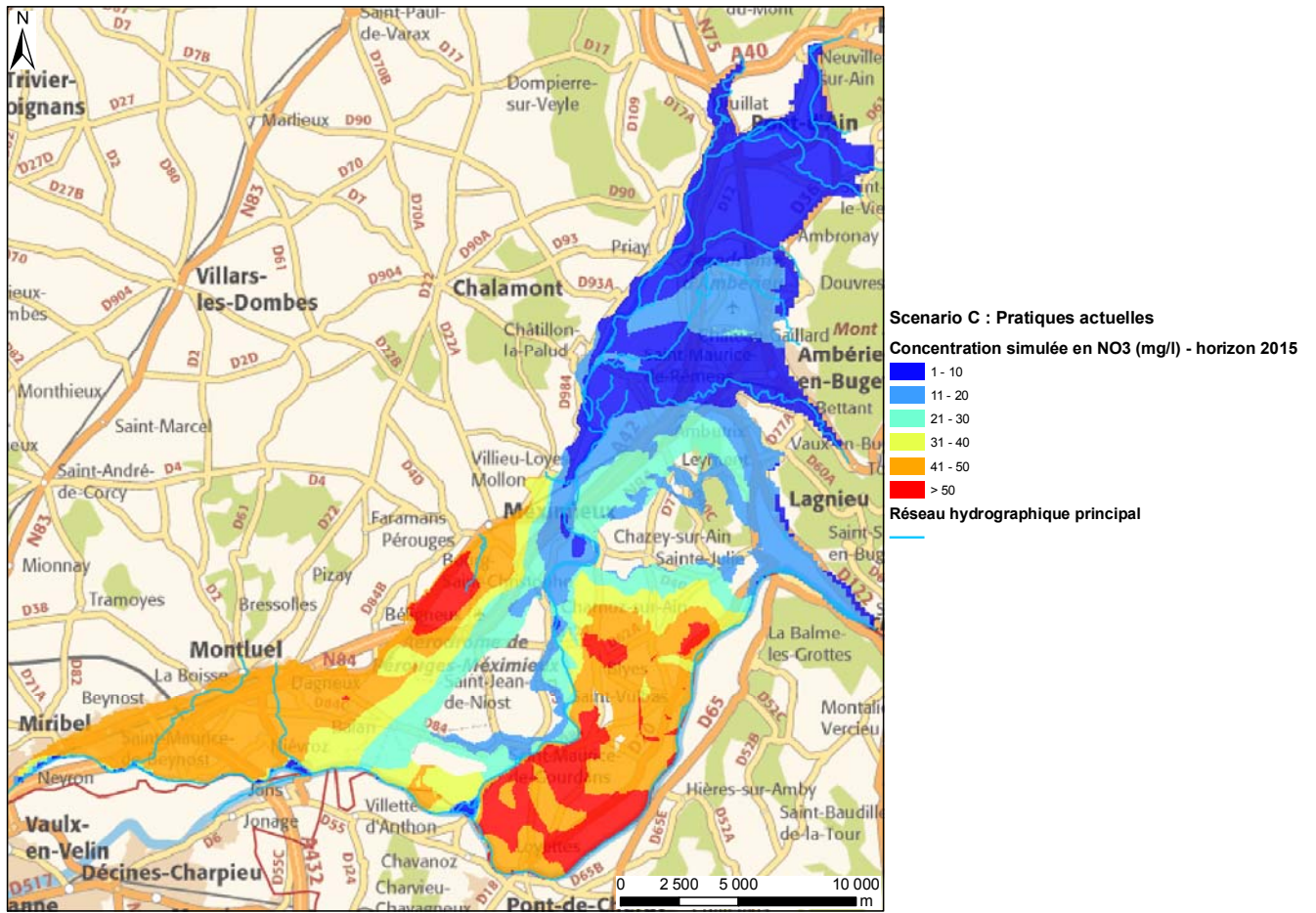


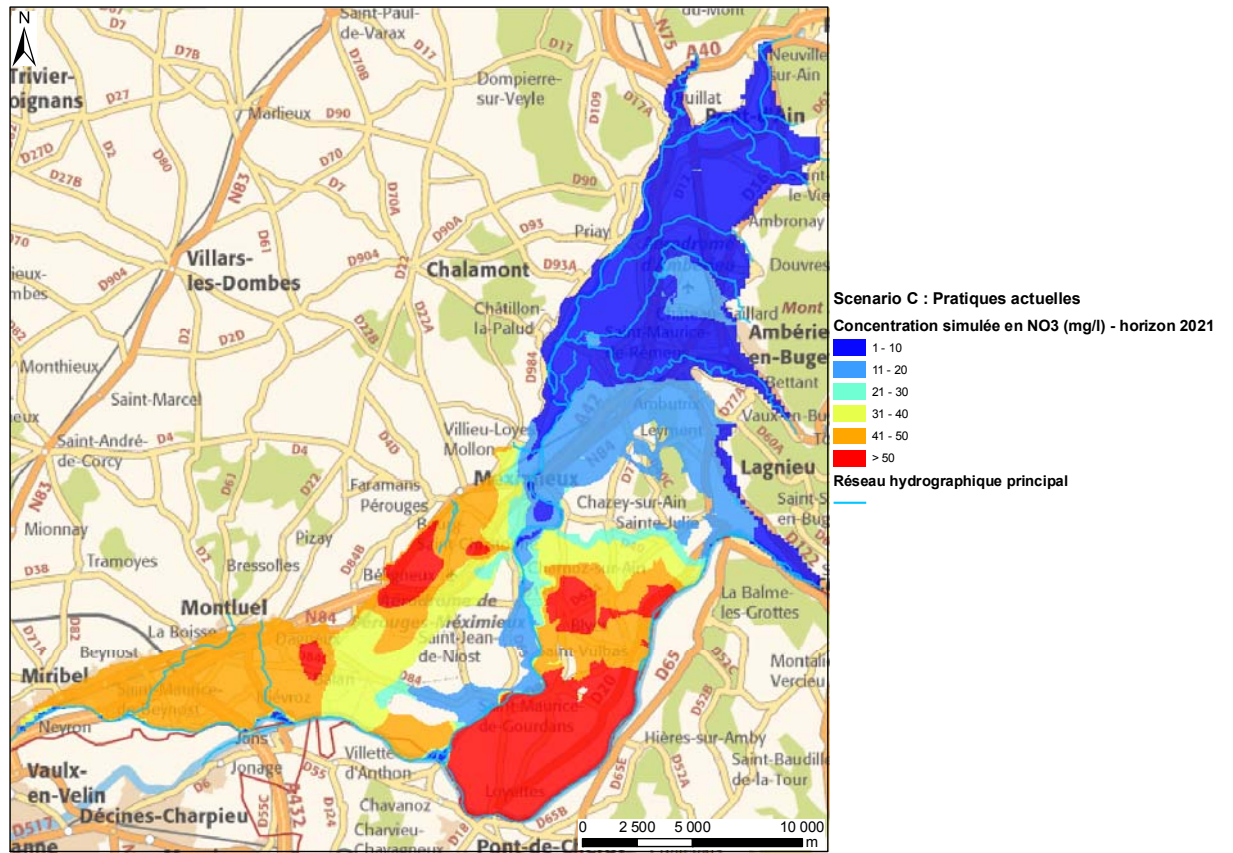


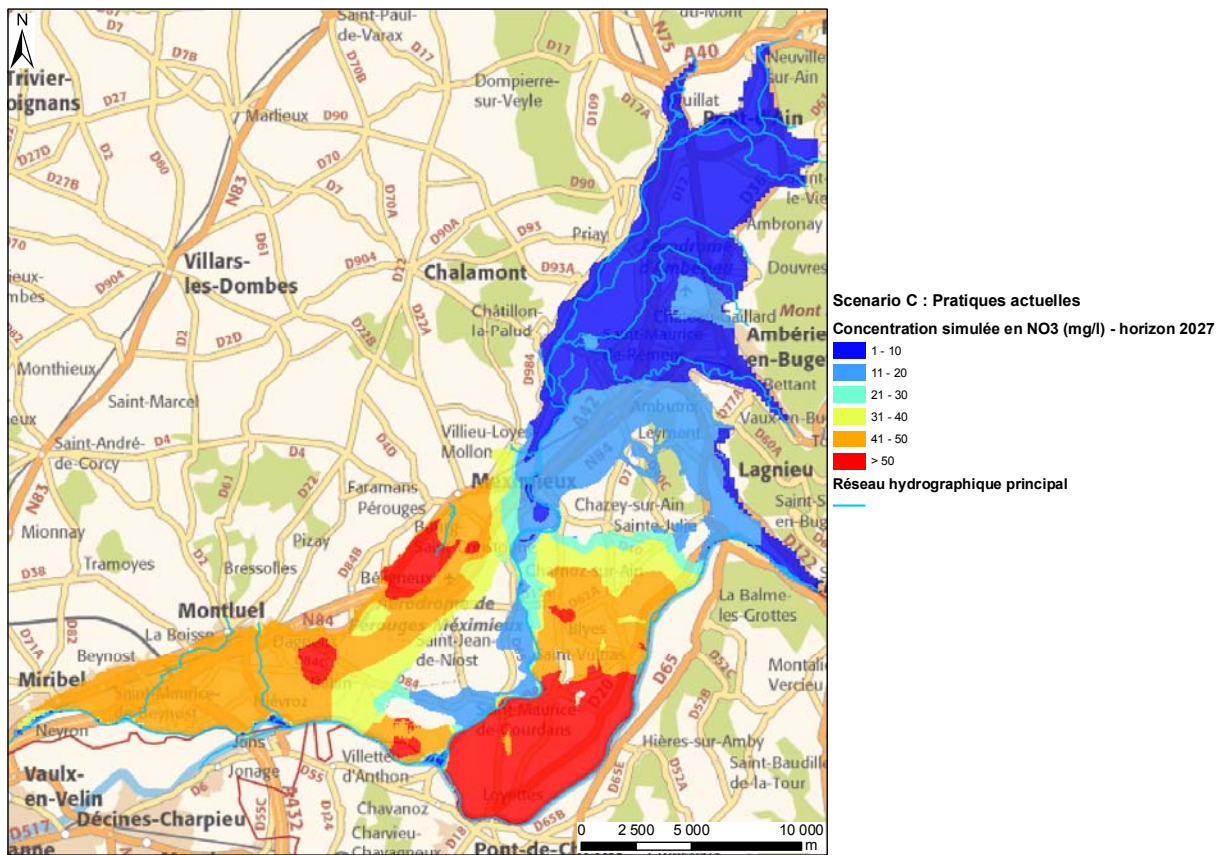














**Centre scientifique et technique
Service EAU**

3, avenue Claude-Guillemin
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34