Transferts des contaminants organiques dans les bassins versants du Pays du Roumois et du Plateau du Neubourg

J. Raux

▶ **To cite this version:**

J. Raux. Transferts des contaminants organiques dans les bassins versants du Pays du Roumois et du Plateau du Neubourg. Interfaces continentales, environnement. Université de Rouen, 2012. Français. NNT : . tel-00731536

HAL Id: tel-00731536

https://theses.hal.science/tel-00731536

Submitted on 13 Sep 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

Présentée pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE ROUEN

par

Julie Raux

Discipline : Géologie
Spécialité : Hydrogéologie, Hydrologie

Transferts des contaminants organiques dans les bassins versants du Pays du Roumois et du Plateau du Neubourg

18 Avril 2012

Barbara Mahler, Chercheur à l'USGS (Austin, Texas)	Rapporteur
Marc Desmet, Professeur à l'Université de Tours	Rapporteur
Yves Perrette, Chercheur à l'Université de Savoie	Examinateur
Jean-Marie Mouchel, Professeur à l'Université de Paris 6	Examinateur
Barbara Leroy, Chargée d'Opérations à l'AESN	Membre invité
Yoann Copard, Maître de conférences à l'université de Rouen	Directeur de Thèse
Philippe Vérité, Professeur à l'université de Rouen	Directeur de Thèse
Jean-Paul Dupont, Professeur à l'université de Rouen	Directeur de Thèse

RESUMES

Transferts des contaminants organiques dans les bassins versants du Pays du Roumois et du Plateau du Neubourg

Les micropolluants organiques, pesticides et HAP, sont inscrits sur la liste des substances prioritaires de la Directive Cadre Eau (DCE) pour la protection des eaux souterraines. S'il n'y a pas d'enjeu quantitatif majeur concernant les eaux souterraines du Pays du Roumois et du Plateau du Neubourg, on assiste à une dégradation de leur qualité. En effet, la ressource est extrèmement vulnérable aux pollutions diffuses ou ponctuelles, d'origine agricole, domestique, industrielle ou routière, du fait des connexions rapides entre surface et souterrain. Ainsi, il est nécessaire d'étudier le devenir de ces molécules dans les bassins versants de surface.
Le transfert des polluants a été étudié par le suivi de l'évolution de la qualité chimique des eaux (éléments majeurs, HAP et Pesticides) d'une part et par la caractérisation de la capacité d'adsorption des formations superficielles d'autre part. Les résultats présentent une variabilité spatiale entre les deux bassins versants et une variabilité temporelle entre les saisons. L'influence des conditions climatiques et hydrogéologiques a été mise en évidence à la fois sur les concentrations totales en polluants et sur la contribution relative de chacun des composés étudiés. Une fois déposés à la surface des sols, ces molécules sont d'abord transférées dans la zone non saturée des sols puis dans la zone saturée pouvant, dès lors, atteindre les captages d'alimentation en eau potable par écoulement latéral dans les conduits karstiques. Il était donc indispensable d'étudier le transfert de ces polluants au sein des bassins versants et le rôle des paramètres physico-chimiques des molécules qui jouent sur l'adsorption. Cette étude a souligné l'importance du stockage des polluants dans les sols agricoles du Pays du Roumois dont la fraction mobilisable peut représenter jusqu'à 80% du stock contenu dans le sol. Ces résultats nous ont permis d'établir un schéma conceptuel du transfert des polluants à travers le suivi de molécules cibles, fluoranthène (HAP) et diflufénicanil (pesticide), au sein du continuum sol – eaux gravitaires – aval hydraulique.

Mots clés: HAP, Pesticides, Transferts, Bassin versant, Qualité de l'eau, adsorption

Transfer of organic contaminants in the watersheds of the Roumois and Plateau of Neubourg

Organic micro-pollutants, pesticides and PAHs, are on the priority list of the Water Framework Directive (WFD) for groundwater protection. If there is no major quantitative challenge for groundwater of the Roumois and Plateau of Neubourg, a deterioration of their quality is however observed. Indeed, the resource is extremely sensitive to diffuse contaminations caused by some fast connections between surfaces and underground and originating in agriculture & industrial activities and road traffic,. . Thus, it is necessary to study the fate of these molecules in these catchments.
The transfer of micro-pollutants was studied both by monitoring the evolution of the chemical quality of water (major elements, PAHs and pesticides) and by characterizing the adsorption capacity of surficial materials. The results show a spatial variability between the two watersheds and temporal variability between seasons. The influence of meteorological and hydrogeological parameters has been demonstrated both in the total concentrations of pollutants and in the relative contribution of each of the compounds studied. Once being deposited on soils, these molecules are first transferred to the unsaturated zone of soil in the saturated zone and can reach the water reservoir for domestic purposes by lateral flows through karst conduits.. This study highlighted the importance of the storage of pollutants in the agricultural soils of the Roumois whose mobilizable fraction can represent up to 80% of the stock in the soil. Our results assist in establishing a conceptual transfer of pollutants by monitoring some target molecules, as fluoranthene (PAH) and Diflufenican (pesticide), within the continuum soil - water gravity - hydraulic downstream.

Keywords: PAH, Pesticides, Transfer, Watershed, Water quality, adsorption

TABLE DES MATIERES

Introduction Générale 14

Partie 1 : Cadre de l'étude 20

Chapitre I : Géomorphologie régionale 22
1. Analyse globale du relief : MNT et réseau hydrographique 22
2. Karst de la craie 24
a. Qu'est-ce qu'un karst ? 24
b. L'aquifère de la craie 25
3. Occupation du sol 26

Chapitre II : Contexte géologique régional 28
1. Lithologie 28
a. Les loess 28
b. Les argiles à silex 29
c. Le substrat 30
2. Contexte structural 32

Chapitre III : Hydrogéologie régionale 34

Partie 2 : Matériels et méthodes 38

Chapitre I : Présentation des sites d'études 40
1. Le choix des sites 40
2. Méthodologie 41
3. Les captages d'alimentation en eau potable 43
a. Le captage des Varras 43
b. Le captage du Château d'eau 43

Chapitre II : Présentation et propriétés physicochimiques des contaminants 44
1. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques 44
a. Généralités 44
b. Sources et Origines 46
i. Origine pyrolytique 46
ii. Origine pétrogénique 48
iii. Origine diagénétique 48
c. Identification des sources par l'utilisation de ratios 48
d. Propriétés physico-chimiques 49
e. Devenir dans les environnements 50
f. Méthodes d'analyses 52
2. Les phytosanitaires 52
a. Généralités 52
b. Présentation des phytosanitaires étudiés 53
c. Propriétés physico-chimiques 54
d. Devenir dans les environnements 56
e. Méthodes d'analyses 57

Chapitre III : Caractérisation des formations superficielles 58
1. La granulométrie laser 58
2. La diffractométrie à rayons X 58
3. La spectrométrie d'émission au plasma ICP/OES 59
4. La pyrolyse Rock-Eval 6 59

Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique des eaux 62
1. Les majeurs 62
2. La turbidité et l'inertie du système 62
a. La turbidité 62
b. L'inertie du système 63
i. L'autocorrélation 63
ii. L'intercorrélation 64
3. La conductivité électrique 64

Chapitre V : Géochimie organique 66
1. Extraction et concentration 66
a. Les échantillons de sols 66
b. Les échantillons d'eaux 66
c. Les échantillons de matières en suspension 66
2. Analyses en GC-MS 66
a. Standards analytiques 66
b. Instrumentation et conditions analytiques 67
c. Identification et quantification 67
3. Analyses en LC-MS/MS 68
a. Standards analytiques 68
b. Instrumentation et conditions analytiques 68
c. Identification et quantification 68

Partie 3 : Caractérisation des formations superficielles et du fonctionnement hydrologique des bassins versants 70

Chapitre I : Caractérisation des formations superficielles 71
1. Les classes granulométriques 73
2. La composition argileuse 75
3. La géochimie du cortège argileux 76
4. La teneur en matière organique 78
5. Conclusion partielle 80

Chapitre II : Fonctionnement hydrologique 82
1. Réactivité des bassins durant la période étudiée 82
a. La pluviométrie 82
b. Le niveau d'eau 83
c. Evolution de la conductivité électrique 85
2. Inertie du système 87
a. La turbidité au forage 87
b. L'effet mémoire au forage 88
c. La réponse impulsionnelle au forage 89

3. Géochimie des eaux 90
a. Faciès géochimiques des eaux 90
b. Evolution de la concentration en Nitrates 92
c. Evolution de la concentration en Chlorures 95
d. Evolution de la concentration en Sodium 95
4. Conclusion partielle 98

Partie 4 : Etude du devenir des contaminants dans les bassins versant des Varras et du Bec 100

Chapitre I : Analyses des HAP dans les compartiments de l'environnement 102
1. Les sources potentielles des HAP dans l'environnement 102
a. Les amendements agricoles 102
i. Le cacichap 102
ii. Les cendres 102
iii. Le compost 103
b. Les retombées atmosphériques 103
i. Les dépôts humides 103
ii. Les dépôts secs 104
2. Analyses des HAP dans les sols 105
a. Le bassin versant du Bec 105
b. Le bassin versant des Varras 106
i. La campagne du 17/09/10 106
ii. La campagne du 11/11/10 108
iii. Comparaison entre les deux campagnes 110
c. Sources des HAP dans les sols 111

3. Analyses des HAP dans les eaux 112
a. Le bassin versant du Bec 112
b. Le bassin versant des Varras 115
c. Sources des HAP dans les eaux 121
d. Impact aux captages 122
i. Le château d'eau 123
ii. Le captage des Varras 123
4. Analyses des HAP dans les matières en suspension 125
5. Discussion partielle 125

Chapitre II: Analyses des pesticides dans les compartiments de l'environnement
1. Les sources de pesticides dans l'environnement 130
2. Analyses des pesticides dans les sols 130
a. Le bassin versant du Bec 131
b. Le bassin versant des Varras 131
3. Analyses des pesticides dans les eaux 133
a. Le bassin versant du Bec 133
b. Le bassin versant des Varras 136
c. Impact aux captages 144
4. Anayses des pesticides dans les matières en suspension 144
5. Discussion 145

Chapitre III: Conclusion Partielle 150

Partie 5 : Article en préparation pour *Environmental Science and Technology* 154

Discussion Générale, Conclusion et Perspectives 176

Bibliographie 186

Liste des figures 202

Liste des tableaux 210

Annexes 214

INTRODUCTION GENERALE

Contexte et Problématique de l'étude

En 2008, le GIEC (Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat) a publié un document technique sur le thème du « changement climatique et (de) l'eau ». Cette démarche, initiée en 2002, a permis de faire un point sur les conséquences possibles et probables du réchauffement planétaire sur les ressources en eau et son accès. Elle a ainsi souligné les liens étroits et complexes existants entre dérèglement climatique et modification du cycle hydrologique à l'échelle globale mais perceptible à l'échelle locale. Ainsi, la recrudescence d'évènements climatiques extrêmes (précipitations), prévue par les modèles du GIEC, pourrait altérer significativement la qualité de l'eau en augmentant la mobilité et la concentration des polluants dans les aquifères lors de précipitations intenses (Section 3-2-1-4 : Qualité de l'eau, p.51 du rapport de 2008).

Ainsi, en 2007, dans l'optique de faire face aux conséquences du changement climatique, les responsables politiques français ont initié le **Grenelle de l'Environnement**. Ce Grenelle réunit pour la première fois l'Etat et les représentants de la société civile afin de définir une feuille de route en faveur de l'écologie, du développement et de l'aménagement durables. Les problématiques liées à l'eau n'ont pas fait l'objet d'une attention thématique spécifique, cependant elles sont réparties au travers des différents groupes de réflexion, notamment autour de la préservation de la biodiversité et des ressources naturelles (Groupe 2) ainsi que les problèmes en lien avec l'agriculture, sa production et sa consommation (groupe 4).

En 2009, les ministères en charge du Développement durable, de la Santé et de l'Agriculture ont ainsi sélectionné une liste des « 500 captages Grenelle » parmi les plus menacés par les pollutions diffuses, notamment les nitrates et les pesticides. Afin d'assurer la sécurité sanitaire de l'eau et ainsi garantir la sauvegarde de ces sites (principalement vis-à-vis des pollutions ponctuelles et accidentelles), il a été décidé notamment de mettre en place des périmètres de protection autour des points de captage. Une mesure supplémentaire de prévention des zones soumises à contraintes environnementales (ZSCE), définie par la loi sur l'eau et les milieux aquatiques (art. 21, 2006), vient compléter et élargir le dispositif des périmètres de protection, afin de lutter contre les pollutions diffuses. Cette démarche s'inscrit ainsi dans le cadre d'une politique globale de reconquête de la qualité de la ressource.

Afin d'atteindre ses objectifs, le Grenelle de l'Environnement, dans le domaine de l'eau, s'appuie sur une directive de 2000, la **Directive-Cadre Eau** (DCE 2000/60/CE). Celle-ci définit un cadre pour la gestion et la protection des eaux par grand bassin hydrographique et fixe des objectifs ambitieux pour la préservation et la restauration de l'état des eaux souterraines. Cette dernière donne la priorité à la protection de l'environnement, en imposant aux Etats membres de l'UE de veiller à la non-dégradation de la qualité des eaux et d'atteindre d'ici à 2015 un bon état général des eaux et notamment des eaux souterraines.

L'état des lieux requis par la DCE et réalisés au niveau des différents bassins, a permis de dresser un premier bilan de l'état des eaux souterraines en 2005. Le risque de non atteinte du bon état a été estimé pour chacune des 553 masses d'eau de l'ensemble des grands bassins hydrographiques. A titre d'exemple, 74% des masses d'eau du Bassin

Seine-Normandie présentaient un risque avéré de non atteinte du bon état, si aucunes mesures de protection n'étaient mises en place. Sur le plan qualitatif, les principaux paramètres déclassant la qualité des masses d'eau souterraine à l'échelle nationale sont aujourd'hui essentiellement dus aux nitrates et pesticides d'origine agricole.

Les efforts se sont beaucoup axés sur l'étude de la contamination de l'écosystème aquatique par des espèces chimiques telles que les nitrates (e.g. Neal et al., 2006 ; Baran et al., 2007 ; Gutierrez et al., 2009). Le devenir et l'impact de ces substances dans le milieu aquatique sont aujourd'hui relativement bien compris bien qu'il reste des zones d'ombre sur le stockage dans les formations superficielles mais les efforts de limitation des apports dans le milieu par la réduction des sources sont bien avancés.

En revanche, la contamination des milieux par les **micropolluants** reste bien moins appréhendée. Les micropolluants sont des molécules présentent à l'état de traces (du ng/l au µg/l) mais qui sont susceptibles d'avoir une action toxique pour les organismes (e.g. Martinez et al., 2004). On distingue deux types de micropolluants : les éléments métalliques (e.g. Cidu et Biddau, 2007) et les micropolluants organiques (e.g. Eriksson et al., 2007). Ces derniers sont produits pour l'activité industrielle (**Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques** (HAP), PolyChloroBiphényles (PCB), ...), agricole (**pesticides**) et humaine (médicaments). Une grande partie des polluants organiques est persistante dans l'environnement et fortement bio-accumulable dans les cellules lipidiques des organismes (e.g. Jones et de Voogt, 1999).

Ainsi la DCE fixe une liste de 33 substances prioritaires « présentant un risque significatif pour l'environnement aquatique ». Cet ensemble contient plusieurs micropolluants organiques dont les HAP et les pesticides. En février 2012, la Commission a annoncé que 15 nouvelles molécules pourraient bientôt s'ajouter à la liste dont des médicaments, des résidus de pesticides (Aclonifen) et des produits chimiques industriels. Cette liste illustre la prise de conscience du danger pour l'écosystème, de la dégradation de la qualité de la ressource en eau et l'enjeu environnemental que représentent les micropolluants. Dans le cadre réglementaire de la qualité de l'eau destinée à la consommation humaine, les pesticides sont recherchés de manière globale sans distinction de molécules tandis que les HAP sont recherchés selon les recommandations de l'Organisation Mondiale de la Santé soit 6 molécules. En revanche, dans le cadre de la DCE certaines molécules sont inscrites comme substances prioritaires. Parmi celles-ci figurent pour les pesticides : l'isoproturon, le chlortoluron et prochainement l'aclonifen et pour les HAP les 16 molécules de l'Agence de Protection Environnementale Américaine (US-EPA)**.**

L'évaluation du risque potentiel de ces micropolluants en Haute-Normandie repose principalement sur l'occupation du sol et l'activité économique de la région. Les surfaces agricoles utiles (SAU), qui représentent près de 66% du territoire haut normand, sont le siège de l'épandage des pesticides. De plus, la Haute-Normandie est une région à forte tradition industrielle qui est, par ailleurs, la première région de France pour le raffinage du pétrole représentant 36% de la production nationale (Ministère de l'économie, des finances et de l'industrie). Les processus de raffinage de pétrole sont une des causes de l'émission de HAP dans l'atmosphère.

Parmi les forages inscrits sur la liste prioritaire du Grenelle de l'Environnement ainsi que sur celle de l'article 21 du LEMA figurent le captage des Varras et le Château d'eau du Tremblay-Omonville. Ainsi, cette étude se focalise sur les bassins versants (les Varras et le Bec) sur lesquels ces deux captages correspondent à l'aval hydraulique.

Dans le suivi des contaminants de cette étude, les HAP de la liste de l'US-EPA et les 3 pesticides de la DCE (Chlortoluron, Isoproturon et Aclonifen) sont recherchés auxquels s'ajoutent 2 autres pesticides (Epoxiconazole et Diflufénicanil) particulièrement utilisés sur ces bassins versants. Il est donc nécessaire d'améliorer notre compréhension du fonctionnement hydrologique des systèmes karstiques de ces deux bassins versants. Ce fonctionnement peut être appréhendé en suivant l'évolution de la qualité chimique des eaux (éléments majeurs, HAP et pesticides). Le devenir des contaminants requière également de caractériser les formations superficielles (matière organique, argiles, granulométrie) dans le but de déterminer le pouvoir de rétention de ces sols. Ces étapes indispensables ont pour objectif commun de comprendre le transfert des contaminants organiques (HAP et pesticides) dans le continuum sols – eaux de surface – de sub-surface – aval hydraulique de l'aquifère karstique.

Cette étude s'inscrit donc parfaitement dans le cadre de la protection de la ressource en eau souterraine.

Ce mémoire de thèse se divise en 5 parties :

Dans le but de décrire au mieux le cadre de cette étude, ce mémoire débute par une présentation des contextes géographique, géomorphologique, géologique et hydrologique qui caractérisent la Haute Normandie (*Partie 1*).

Les méthodes mises en œuvre pour la caractérisation des formations superficielles (granulométrie, teneur en matière organique (MO), teneur en argiles, cortège argileux) et des eaux (éléments majeurs et conductivité électrique) sont ensuite fournies. Après une synthèse bibliographique portant sur les contaminants sélectionnés dans cette étude, les méthodes d'analyses choisies pour caractériser et quantifier ces contaminants organiques sont détaillées (*Partie 2*).

Les caractéristiques des formations superficielles ont été déterminées afin d'approcher la capacité de fixation des sols vis à vis des contaminants organiques. A l'examen de ces formations superficielles s'associe l'étude du fonctionnement hydrologique effectué en utilisant des éléments majeurs comme traceur pour comprendre la dynamique des transferts (*Partie 3*).

L'étude du devenir des HAP et des pesticides est réalisée dans les différents compartiments susceptibles de les héberger, que ce soit dans le sol, les eaux libres des formations superficielles, les eaux ravinaires, les eaux de pluie et les matières en suspension, afin de proposer un schéma global des transferts (*Partie 4*).

Finalement, afin de compléter la dynamique de transferts des pesticides et des HAP dans le sol, une étude batch est réalisée sur des sols contenant une faible quantité de MO (état naturel) et des sols dépourvus de MO. La stratégie développée ici repose sur la caractérisation des coefficients de distribution à la fois pour des solutions contenant soit

des HAP, soit des pesticides ou soit un mélange qui sont toutes 3 injectées sur un volume de sol non traité ou dépourvue de MO. Cette expérimentation a pour but de déterminer les coefficient de distribution entre la phase particulaire et la phase solide en précisant d'une part l'affinité des molécules pour la matière organique ou la matière minérale et d'autre part l'impact potentiel de la compétition pour la disponibilité des sites sur ces coefficients de distribution (*Partie 5*).

L'ensemble des informations recueillies au cours des différentes étapes permettra l'établissement d'un schéma conceptuel du transfert des molécules dans l'environnement. Ce schéma servira de support pour proposer des outils de gestion et d'aide à la décision à nos partenaires (*Conclusion*).

PARTIE 1

Cadre de L'étude

Chapitre I : Géomorphologie Régionale

La présente étude porte sur deux bassins versants – les Varras et le Bec – qui se situent en Haute-Normandie. Le bassin versant des Varras (30km^2) se situe globalement au Nord du département de l'Eure (27) sur le plateau du Roumois mais son extrémité Nord-Est se situe dans le département de la Seine-Maritime (76) au niveau du captage du même nom. Le bassin versant du Bec (320 km^2) est, quant à lui, entièrement dans le département de l'Eure au niveau du plateau du Neubourg. Les caractéristiques du cadre de l'étude seront présentées à l'échelle régionale puis à l'échelle du bassin versant.

1. Analyse globale du relief : MNT et réseau hydrographique

L'analyse globale du relief à l'échelle de la Région Haute Normandie est effectuée grâce à la visualisation d'un Modèle Numérique de Terrain (MNT, résolution 50 m) traité avec un Système d'Information Géographique : ArcView 8.2 © (Figure 1).

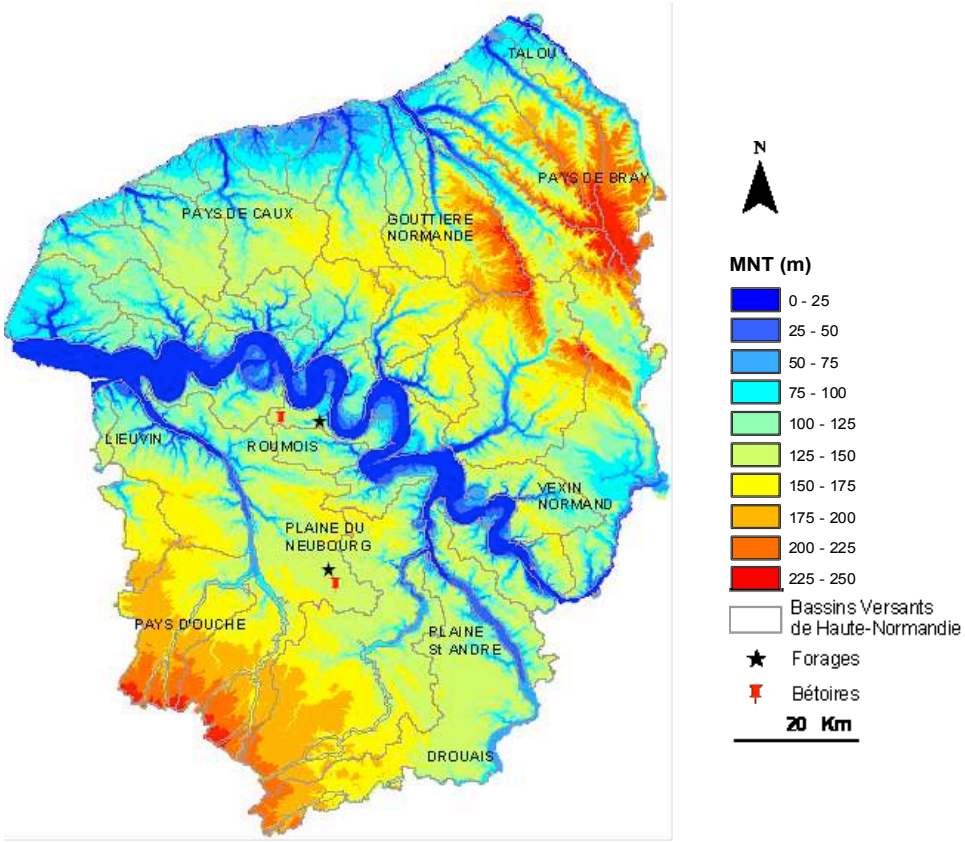


Figure 1: Carte du Modèle Numérique de Terrain (MNT) de la Haute-Normandie associée à son découpage hydrographique – Régionalisation des altitudes par tranches de 25m (système de projection : Lambert II étendu). La localisation des deux zones d'étude est figurée par les couples de sigles bétoires et forages.

Le secteur étudié appartient à l'Ouest du Bassin de Paris et est caractérisé par de vastes plateaux d'altitudes modérées (< 300 m), un modelé lié au sous-sol sédimentaire et à son évolution récente.

L'altitude des plateaux varie régionalement et il est possible de distinguer (Figure 1) :

- Les plateaux élevés (altitudes supérieures à 150 m) comprenant le Pays de Bray, le Sud du Talou, le Pays d'Ouche, le Nord du Vexin Normand et le Sud Est du Pays de Caux ;
- Les plateaux moyennement élevés (altitudes comprises entre 125 et 150 m), tels que le Pays de Caux central, le Roumois, la Plaine du Neubourg et la Plaine de Saint André ;
- Les zones basses (altitudes inférieures à 125 m) comprenant le littoral de la Manche, l'extrémité occidentale du Pays de Caux, le Lieuvin, le Sud du Vexin Normand et les vallées qui entaillent les plateaux, dont la vallée de Seine.

Les bassins versants des Varras et du Bec se situent tous deux sur des plateaux moyennement élevés, compris en moyenne entre 125 et 150m, avec néanmoins une altitude inférieure à 75m au niveau du captage des Varras qui se situe à proximité de la vallée de Seine.

Les caractéristiques géomorphologiques de part et d'autre de la Seine sont très différentes (Laignel, 2003). Au Nord de la Seine, les plateaux sont fortement disséqués par des vallées actives et des vallons secs tandis que la partie sud de la Seine est constituée de vastes plateaux découpés par un réseau hydrographique très pauvre et peu hiérarchisé (Hauchard, 2001).

Outre les données liées à la géologie, au climat et à l'occupation des sols, l'altimétrie est l'information de base pour toute description et caractérisation d'un réseau hydrologique et des bassins versants.

Un des aspects le plus important dans l'obtention, la gestion et l'exploitation des ressources en eau est le réseau hydrographique des bassins versants. L'intensité et la densité des écoulements, dans un bassin versant, distribués dans l'espace et dans le temps peuvent avoir un impact pour alimenter les réserves en eau souterraine.

Le découpage hydrographique de la région Haute Normandie (Figure 2) est analysé de part et d'autre de la Seine. Au Nord de la Seine, le réseau hydrographique régional est constitué de 8 affluents de la Seine et de 10 rivières littorales. Au Sud de la Seine, les plateaux sont plus monotones et peu disséqués, avec seulement deux rivières principales, la Risle et l'Eure, et leurs affluents. La répartition des cours d'eau, de même que les surfaces drainées sont ainsi très inégales entre le Nord et le Sud. Le réseau hydrographique de surface est inexistant en ce qui concerne les Varras, contrairement au Bec dont le ruisseau du même nom est un affluent de la Risle. Avec une longueur de 8,4 km, il apparaît dans le prolongement aval, au Nord-Ouest du bassin versant étudié.

Le réseau hydrographique de surface de la zone étudiée est peu développé du fait de la présence, en plateau, de nombreuses dolines ou bétoires qui favorise l'engouffrement des eaux au détriment du ruissellement de surface. Cette faible densité du réseau hydrographique de surface amène à parler de la densité du réseau de drainage souterrain et de la notion de karst.

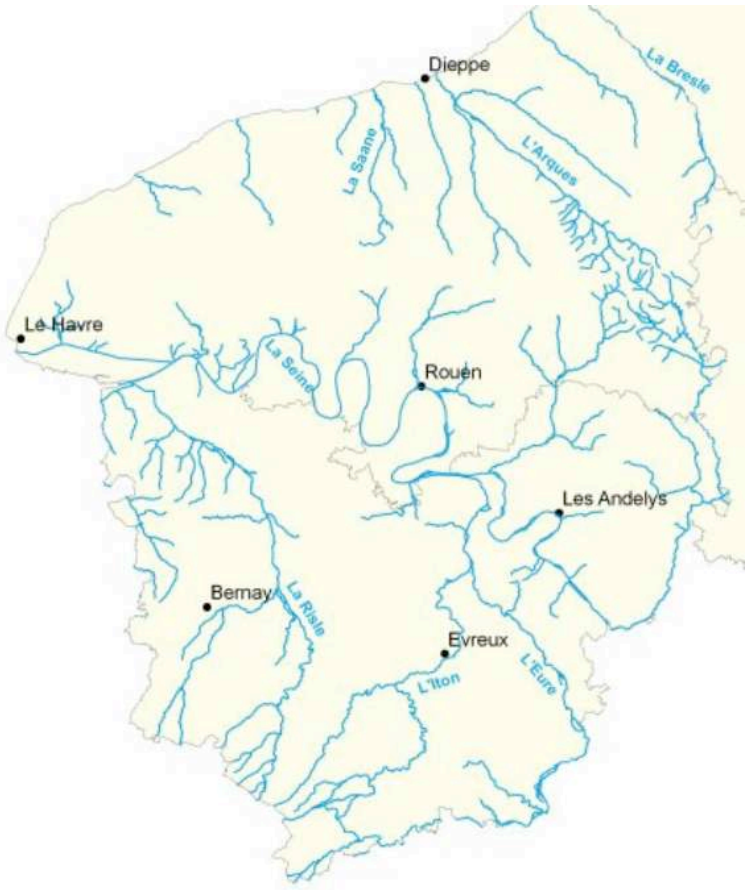


Figure 2: Carte de l'extraction du réseau hydrographique (système de projection: Lambert II étendu)

2. Karst de la craie

a. Qu'est-ce qu'un Karst ?

D'après la définition donnée dans le glossaire international d'hydrologie, le karst est une « région de calcaires et dolomites ayant une topographie souterraine particulière due à la dissolution de certaines parties du sous-sol et au cheminement des eaux dans les galeries naturelles ainsi formées ».

Le karst se compose d'une partie superficielle, l'*exokarst* qui donne en surface un modelé karstique, et d'une partie souterraine, l'*endokarst*, qui est le siège des écoulements d'eau. La partie superficielle est en général exempte de circulations d'eaux (vallées sèches) : les eaux de surface sont en effet capturées par l'aquifère.

La spécificité du karst est donc liée à son hétérogénéité. L'hydrogéologie karstique est basée sur une approche indirecte de cet aquifère, comme pour tout autre système aquifère. Pourtant, l'hétérogénéité des aquifères karstiques est très particulière et ne peut être réduite à un ensemble homogène par simple changement d'échelle, comme on peut le faire par exemple pour les milieux fissurés : l'aquifère karstique est en effet structuré, à la manière d'un réseau hydrographique en surface. Néanmoins, contrairement au réseau de surface, la structure du système karstique (organisation du réseau de drainage souterrain) ne peut pas être déterminée directement.

b. L'Aquifère de la craie

La nappe de la craie constitue l'aquifère le plus important du bassin parisien et est largement exploitée pour l'alimentation en eau potable. L'aquifère est constitué de deux compartiments : une zone non-saturée dans laquelle les transferts d'eau s'effectuent selon une composante verticale et une zone saturée (la nappe) où les transferts s'effectuent selon une composante sub-horizontale.

La nappe de la craie s'écoule en direction des vallées où elle alimente les cours d'eau et les nappes alluviales dans le cas des vallées à fond humide. Les vallées sèches constituent d'autres axes d'écoulement où la fracturation de la craie a favorisé le drainage karstique et l'évolution morphologique.

La spécificité du karst de la craie réside dans le fait que ce soit un karst sous couverture (Calba et al., 1979; Rodet, 1991) avec des formations superficielles qui peuvent avoir une fonction de stockage transitoire des eaux infiltrées (Lautridou, 1985) qui sont drainées par des dolines appelées régionalement bétoires (Jardani et al, 2006). Cette couverture de formations superficielles au niveau des plateaux pourrait aussi entrer dans la catégorie des systèmes karstiques binaires puisque cela correspond à un système karstique pour lequel une partie de l'impluvium est constituée de matériaux non karstifiables et peu perméables (Doerfliger et al, 2009).

Dans le contexte régional, le système karstique est constitué d'un épikarst constitué d'une craie plus ou moins profondément entaillée par des entonnoirs de dissolution et surmontée par des épaisseurs plus ou moins importantes des produits résiduels de la dissolution : argiles ou résidus à silex peu perméables. L'ensemble est recouvert par une couverture plus ou moins épaisse de loess du Quaternaire ou limons des plateaux. Conformément aux observations de Rodet (1993), en prolongement de l'épikarst, le karst d'introduction se développe du haut vers le bas, et correspond à des conduits verticaux plus ou moins colmatés par les matériaux issus du soutirage des formations superficielles. Le karst de restitution est constitué de conduits sub-horizontaux de tailles plus modestes (décimétriques à métriques) qui se développent d'aval en amont depuis les drains morphologiques et hydrologiques des vallées jusqu'au cœur des plateaux. Lorsque le karst d'introduction recoupe le karst de restitution, les conditions de transport sont rapides entre les points d'engouffrement en plateau et les exutoires karstiques en vallée. Ces conditions de transport rapide sont alors à l'origine d'une grande vulnérabilité des ressources en eau de l'aquifère et d'épisodes de restitution d'eaux turbides à la suite de périodes pluvieuses efficaces (Massei et al., 2003 ; Fournier et al., 2007).

En dépit du caractère karstique de l'aquifère de la craie, la surface piézométrique présente de faibles pentes sous les plateaux avec un gradient qui s'accentue à l'approche des vallées.

Globalement, l'aquifère de la craie présente une triple porosité : (i) matricielle qui assure une fonction principalement capacitive, (ii) fissurale qui assure une grande part de la fonction transmissive, à l'échelle de l'aquifère et, (iii) les conduits karstiques qui, du point de vue capacitif, sont probablement négligeables (volume des vides faible par rapport au volume global de l'aquifère).

3. Occupation du sol

L'occupation du sol joue un rôle essentiel dans les processus de ruissellement érosif. En effet, certaines surfaces telles que les forêts et les prairies sont non-ruisselantes alors qu'au contraire d'autres surfaces comme les zones urbaines et les zones agricoles sont des surfaces dites ruisselantes. Ceci traduit l'impact que peuvent avoir les activités humaines en terme de ruissellement.

L'occupation des sols en Haute-Normandie est essentiellement agricole (Figure 3). Il existe une forte relation morphologie–occupation des sols dans la région. L'occupation des sols est divisée en trois principaux ensembles morphologiques : (i) des plateaux essentiellement cultivés, (ii) des ruptures de pentes et versants très pentus peu exploitables, le plus souvent laissés boisés, (iii) des fonds de vallée en partie cultivés et/ou en pâture.

Le caractère agricole de l'occupation du sol à l'échelle de la région se retrouve dans le bassin versant des Varras comme dans le bassin versant du Bec (Figure 4). En effet, le pourcentage de terres agricoles est de l'ordre de 66% et 79% respectivement pour les bassins versants des Varras et du Bec. Les reliquats sont partagés entre les forêts, les prairies et les zones urbaines (Tableau 1).

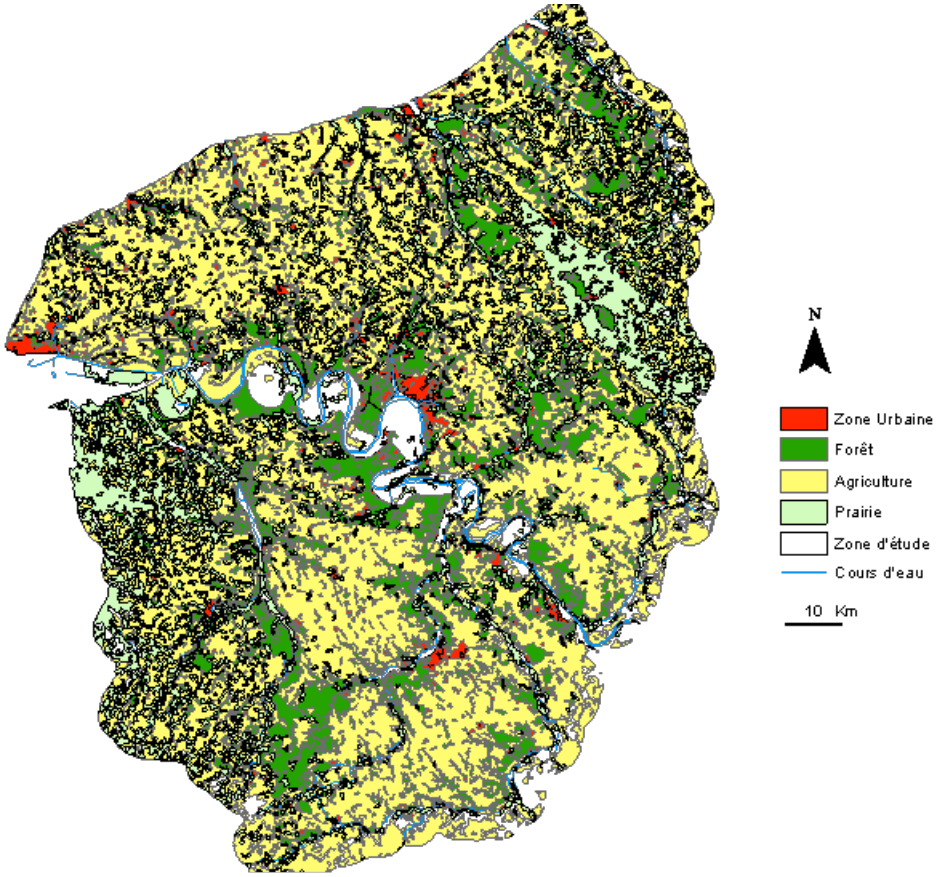


Figure 3 : Carte de l'occupation des sols (Corine land cover) (système de projection: Lambert II étendu).

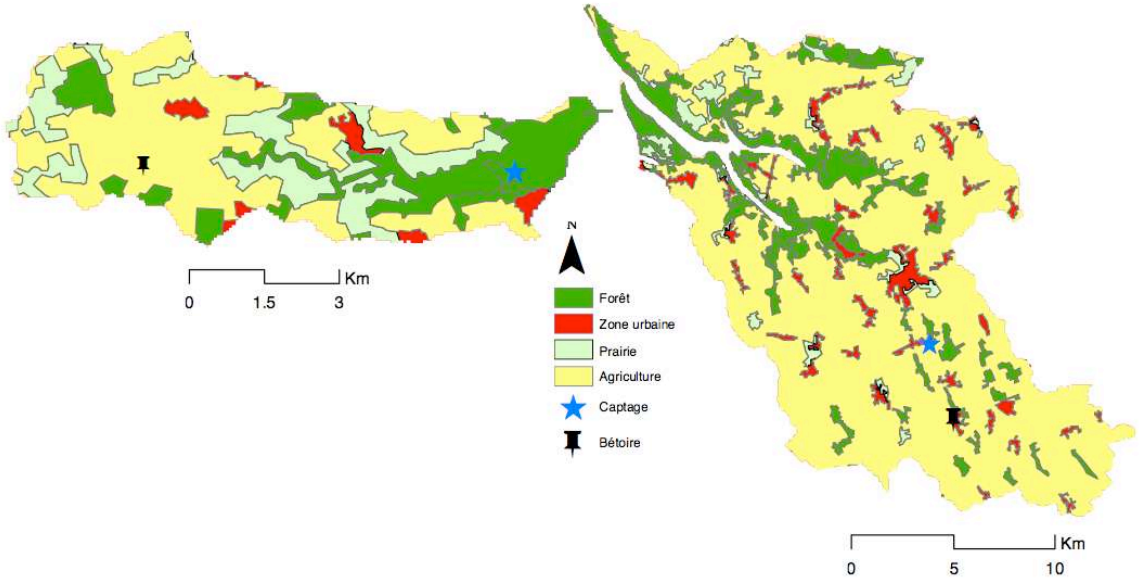


Figure 4: Occupation du sol des bassins versant étudiés (Corine Land Cover) (Bassin versant des Varras à gauche et bassin versant du Bec à droite) (système de projection: Lambert II étendu)

	Varras	Bec
Agriculture	66	79
Prairie	5	2
Forêt	14	12
Zone Urbaine	15	7

Tableau 1: Pourcentage des différentes composantes de l'occupation du sol sur les bassins versants des Varras et du Bec

1. Lithologie

a. Les Loess

Les loess sont des dépôts sédimentaires meubles, continentaux d'origine éolienne et dominés par une fraction granulométrique silteuse, qui s'inscrit pour le Nord-Ouest de l'Europe, dans un cycle morphogénique de climat froid et aride et dont les modalités varient en fonction des conditions climatiques régionales (Lautridou, 1985). Ces dépôts éoliens se sont mis en place au cours des phases froides du Pléistocène, en contexte périglaciaire. Les travaux de Laignel (1997) et Quesnel (1997) mettent en évidence une tendance à une diminution de l'épaisseur de loess du Nord-Ouest vers le Sud-Est. Les compositions chimiques et minéralogiques sont relativement homogènes: (i) le cortège argileux est dominé par la smectite et les interstratifiés smectite/vermiculite (40 à 70 %), accompagnés par la kaolinite et l'illite dans des proportions similaires (15 à 30 %) et de la chlorite en quantité relativement faible (0 à 15 %); (ii) la composition chimique est dominée par la silice (SiO2 : 65 à 82 %), et les teneurs en Alumine (Al2O3) et en Oxydes de Fer (II) (Fe2O3) sont respectivement comprises entre 7 et 9,5 % et entre 3 et 4 %. (Laignel, 2003).

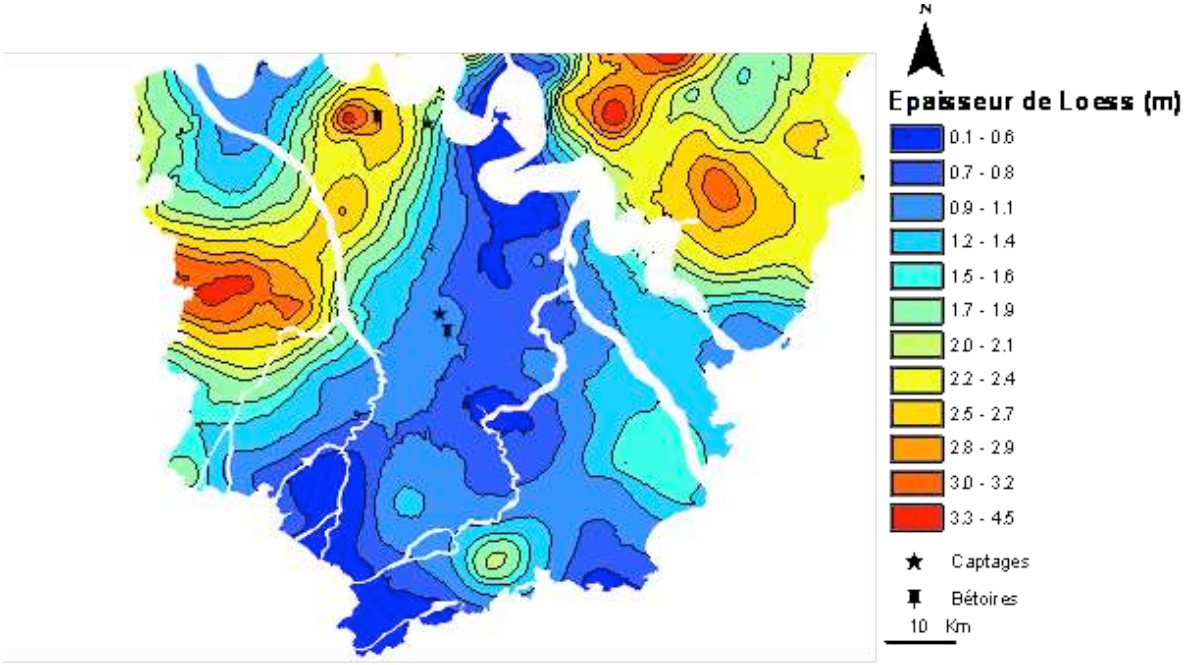


Figure 5: Carte de répartition des épaisseurs de loess dans le département de l'Eure (système de projection: Lambert II étendu). La localisation des deux zones d'étude est figurée par les couples de sigles bétoires et forages.

Les loess nappent les plateaux du département de l'Eure avec des épaisseurs moyennes de 0 à 4 m environ (Figure 5). On peut distinguer :

- des épaisseurs fortes (2 à 3.5 m) au Nord-Ouest (Roumois et Sud du Lieuvin) et au Nord-Ouest du département (sud du Vexin Normand)
- des épaisseurs intermédiaires (1 à 2 m) au Nord-Ouest (Nord du Lieuvin) et au Sud-Est du département (Plaine de Saint André).

- des épaisseurs faibles (0 à 1 m) sur toute la partie centrale et Sud-Est du département (Plaine du Neubourg et Pays d'Ouche)

L'interprétation des épaisseurs de Loess sur les bassins versants étudiés est limitée par l'interpolation du maillage sur les données disponibles. En effet, l'interpolation informe sur les tendances générales à l'échelle régionale mais n'est pas suffisament fiable à l'échelle locale. En se basant sur cette interpolation, il est attendu une importante épaisseur de loess sur le bassin versant des Varras et une faible épaisseur sur le bassin versant du Bec.

b. Les argiles à silex

Les argiles à silex de plateaux se trouvent sous la forme d'un manteau d'altération continu recouvrant la craie, qui pénètre plus ou moins profondément sous forme de poches ou d'entonnoirs de dissolution pouvant atteindre jusqu'à 80 mètres de profondeur. La carte de la répartition spatiale de l'épaisseur d'argiles à silex (Figure 6) met en évidence plusieurs grands ensembles dans le département de l'Eure (Laignel, 1997; Quesnel, 1997):

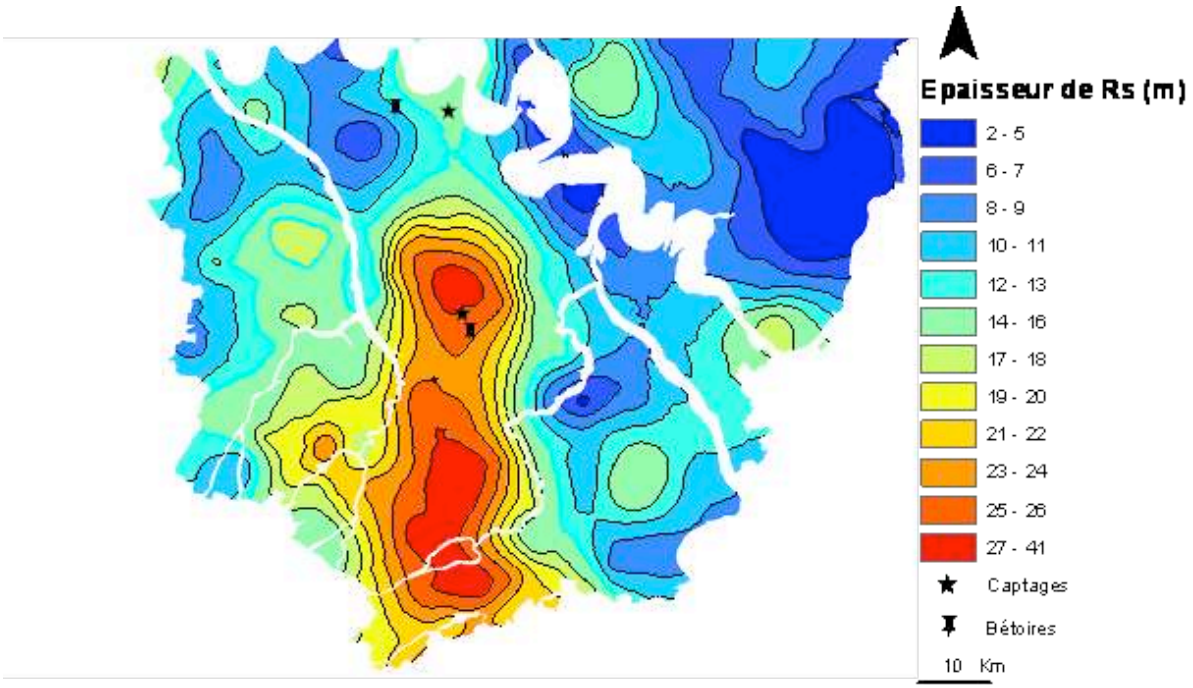


Figure 6: Carte de répartition des épaisseurs d'argiles à silex dans le département de l'Eure (d'après Laignel, 1997; Quesnel, 1997) (système de projection: Lambert II étendu). La localisation des deux zones d'étude est figurée par les couples de sigles bétoires et forages

- la partie Est de l'Eure présente de faibles épaisseurs d'argiles à silex généralement inférieures ou égales à 5 m ;
- sous les alluvions des hautes terrasses de la Seine et de l'Eure, les argiles à silex ont une épaisseur très faible, de 2 à 3 m,
- le secteur du Lieuvin et le Nord-Ouest du Pays d'Ouche montrent des épaisseurs d'argiles à silex inférieures à 10 mètres,

- le reste de la zone (l'Eure au Sud de la Seine) présente les épaisseurs d'argiles à silex les plus importantes, supérieures à 10 mètres et pouvant dépasser les 20 m dans la partie centrale suivant un axe Nord-Sud.

Comme pour l'épaisseur de Loess, l'épaisseur d'argiles à silex est basée sur une interpolation qui indique une épaisseur importante au niveau du bassin versant du Bec et une épaisseur faible au niveau du bassin versant des Varras.

c. Le Substrat

Le substrat est de nature crayeuse à l'exception des terrains jurassiques à l'Ouest du département et des sables du Perche, au Sud, qui correspondent à un changement latéral des faciès du Cénomanien.

La carte géologique du substrat mésozoïque de l'Ouest du Bassin de Paris (Quesnel, 1997) illustre le passage des craies les plus anciennes (Cénomanien) vers les plus récentes (Campanien) du Sud-Ouest vers le Nord-Est (Figure 7). Six étages du Crétacé supérieur sont rencontrés dans l'Ouest du Bassin de Paris: Cénomanien, Turonien, Sénonien, Coniacien, Santonien et Campanien.

- Le Cénomanien inférieur constitué de craie glauconieuse ;
- Le Cénomanien moyen et supérieur a une épaisseur de l'ordre de 30 à 35m ;
- Le Turonien a une épaisseur de l'ordre de 70 à 90m ;
- Le Sénonien a une épaisseur entre 120 à 160m ;
- Le Coniacien a une épaisseur qui varie entre 20 à 60m ;
- Le Santonien varie entre 30 et 60m ;
- Le Campanien entre 30 et 40m.

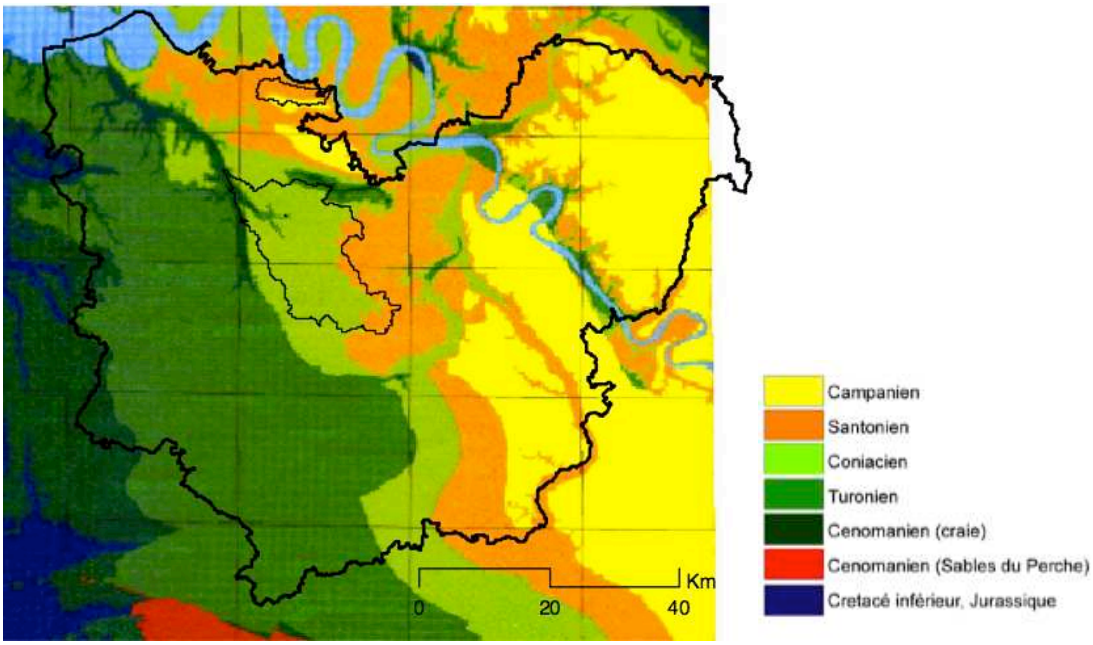


Figure 7 : Carte du substrat du département de l'Eure, d'après Quesnel, 1997 (système de projection : Lambert II étendu)

Sous le substrat crayeux, se trouvent les terrains du crétacé inférieur. L'Albien est constitué par des argiles grises du faciès Gault qui correspondent au mur de l'aquifère de la craie.

Le substrat du bassin versant du Bec est composé des craies du Coniacien puis du Santonien tandis que le bassin versant des Varras est composé de craies plus récentes avec les craies du Santonien suivi par celles du Campanien.

Etages stratigraphiques	Faciès	Teneur silex %	Teneur insolubles fins (fsf) %	Porosité %	Perméabilité millidarcy	Densité
Cénomanien	craie noduleuse, marne plus ou moins sableuse, craie grise argileuse, craie argileuse glauconieuse plus ou moins sableuse, craie plus ou moins argileuse et plus ou moins sableuse	0,5 à 20	7 à 50	15,4 à 41,3	0,1 à 13,1	1,6 à 2,1 (craie noduleuse 1,8 à 2,4)
Turonien	Turonien sup : craie grisâtre, blanchâtre légèrement argileuse Turonien inf, moy : craie grise argileuse Turonien inf, moy, sup : craie noduleuse	0 à 5 (Ts : 3 à 5) (Ti,m : 0 à 1)	3 à 9,1 (Ts : 3 à 3,9) (Ti,m : 4,9 à 9,1)	26,3 à 47	0,1 à 4,1	1,7 à 2,1 (Ts : 1,7 à 1,9) (Ti,m : 1,9 à 2,1) (craie noduleuse 1,9 à 2,4)
Coniacien	craie blanche (faciès dominant) craie blanchâtre légèrement argileuse (essentiellement à la base) craie noduleuse (essentiellement à la base)	8 à 13,5	0,5 à 4	22,6 à 38,3	1,1 à 2,6	1,6 à 1,7 1,8 à 1,9 (craie noduleuse 1,9 à 2,4)
Santonien	craie blanche craie noduleuse très rare	10 à 16	0,3 à 2,8	40,2 à 45,6	3,5 à 5,6	1,6 à 1,8 (craie noduleuse 1,9 à 2,2)
Campanien	craie blanche		2,3 à 4,2	43,4 à 45	3,8 à 6,5	

Tableau 2: Caractéristiques lithologiques et physiques des craies de l'Ouest du bassin de Paris (d'après Laignel, 2003)

Les caractéristiques lithologiques (teneurs en silex et en insolubles fins) et physiques (porosité, perméabilité et densité) des craies, considérées le plus souvent comme homogènes, sont en réalité relativement hétérogènes (Tableau 2), en particulier en terme de fracturation.

Les quantités de silex et les teneurs en insolubles fins varient principalement d'un étage à l'autre et sont relativement homogènes au sein d'un même étage, à l'exception du Cénomanien très hétérogène. Le pourcentage de silex augmente fortement entre le Turonien (0 à 5%) et le Coniacien (≈10 %), puis légèrement entre le Coniacien et le Santonien-Campanien (10 à 16%). Les valeurs de porosité et de perméabilité deviennent de plus en plus homogènes au fur et à mesure de la remontée dans la série stratigraphique du Crétacé supérieur (du Cénomanien au Santonien-Campanien).
Au final, la lithologie des bassins versants étudiés est différente que ce soit en terme d'épaisseur de loess et d'argiles à silex ou de la composition du Substrat comme le résume le tableau ci-dessous (Tableau 3).

	Varras		Bec	
	Bétoire	Captage	Bétoire	Captage
Loess	2,8-2,9 m	1,7-1,9 m	0,9 m	
Argiles à Silex	10-11 m	14-16 m	25-26 m	
Substrat	Campanien / Santonien		Santonien / Coniacien	

Tableau 3: Récapitulatif de la lithologie des bassins versants des Varras et du Bec

Les différences de perméabilité et la présence plus ou moins développée des silex entre les étages stratigraphiques d'une part, et l'épaisseur des formations superficielles (loess et argiles à silex) d'autre part, influencent le transit des eaux de surfaces jusqu'aux eaux souterraines.

2. Contexte structural

Le schéma structural du département de l'Eure (Figure 8) montre la prédominance de la direction structurale armoricaine N130-140 que ce soit les anticlinaux, les synclinaux ou encore les failles.

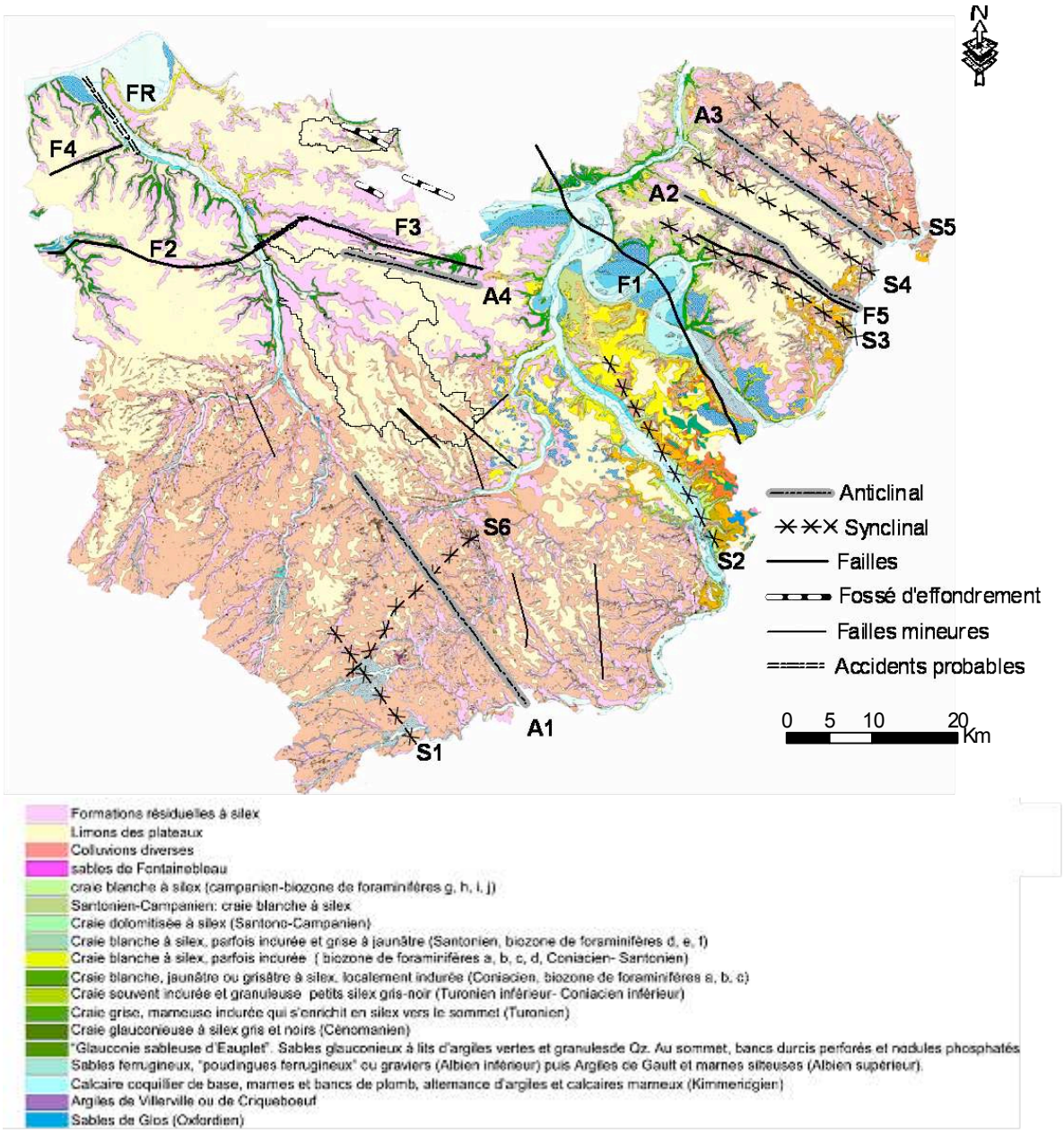


Figure 8: Schéma structural du département de l'Eure (BRGM, 2003)- les bassins versants des Varras au Nord et du Bec au centre sont délimités par un trait fin noir-(système de projection : Lambert II étendu)

Les principaux accidents structuraux qui affectent le sous-sol crayeux du département de l'Eure sont:

- F1: la faille de la Seine avec un compartiment Nord surélevé incluant les brachyanticlinaux de Rouen et de Villequier et un compartiment Sud affaissé qui guide le cours de la Seine en aval de Rouen ;
- F2 et F3 : les failles de Cormeilles-Freneuse, à l'Ouest, et de Bourgtheroulde, à l'Est (aussi appelé accident de l'Oison ou faille du Roumois) dont les compartiments Sud sont effondrés (Wazi, 1988) par rapport aux compartiments Nord fortement soulevés ; les rejets peuvent, localement, atteindre 100 m ;
- F4: l'accident des Godeliers pour lequel le compartiment Nord est soulevé
- F5: une faille au Nord-Est du département de l'Eure qui est parallèle aux déformations (succession d'anticlinaux et synclinaux qui recoupent la vallée de l'Andelle) ;
- FR: l'accident supposé de la Risle qui s'inscrit dans une structure anticlinale qui permet de mettre à jour des affleurements d'Albien en rive gauche de la Risle et des affleurements de Santonien en rive droite de la Risle (soit une différence de niveau supérieure à 80m) dans le secteur de Pont-Audemer.

Dans ce contexte, la basse vallée de la Seine, en aval du barrage de Poses (bassin versant de 14000 km^2) s'inscrit donc dans une gouttière tectonique qui draine les bassins versants Sud depuis les collines du Perche, au Sud et de l'Eure et Loir, au Sud-Est (soit près de 9500 km^2) et les bassins versants plus courts au Nord de la Seine qui représentent 4500 km^2).

L'extrémité Nord-Est du bassin versant des Varras (captage localisé sur la commune de Caumont dans un secteur où la puissance de l'aquifère est très importante) se situe au niveau des fossés d'effondrement (Figure 8). Wazi (1988) indiquait que les cavités de Caumont sont situées dans la zone des fossés d'effondrement N110 entre les accidents de Saint Didier des bois et de Rouen situés dans le département de la Seine-Maritime et n'apparaissant pas sur la carte. En revanche, une grande partie du bassin versant d'alimentation de ce captage (site d'étude) se développe du Sud-Ouest vers le Nord-Est sur le flanc Nord d'un compartiment surélevé ce qui se traduit localement par une faible puissance de l'aquifère.

Le bassin versant du Bec est localisé sur le flanc Sud de l'anticlinal A4 et de la faille du Roumois. Il est également affecté par des 4 failles mineures à son extrémité sud-ouest.

Pour le département de l'Eure, l'alimentation de la nappe peut être assimilée à la pluie efficace. Les eaux infiltrées en plateaux doivent percoler au travers d'une couverture limoneuse et argileuse parfois épaisse de plus de 20 mètres (Figures 5 et 6). Ensuite, elles circulent lentement à travers la zone non saturée de la craie dont l'épaisseur peut atteindre 60 à 80 mètres.

En période automne-hiver, l'infiltration des eaux de pluie conduit à la saturation temporaire des formations superficielles de cet aquifère peu perméable, qui est drainé par les bétoires et les zones d'infiltration plus limitées associées à la fissuration de la craie. Ces zones d'introduction vers la craie sont plus ou moins karstifiées et constituent le karst d'introduction caractérisé par des vides verticaux qui, au niveau des bétoires les plus actives, sont le siège d'un soutirage des matériaux superficiels.

A l'échelle des bassins versants, les écoulements sont drainés, latéralement, vers les points bas que constituent les vallées humides (avec rivières) et les vallées sèches qui ont été creusées lors des longues périodes, plus humides qu'actuellement, au cours de la fin du Quaternaire. Ces écoulements latéraux sont à l'origine du karst de restitution qui s'est plus ou moins développé d'aval (vallées) en amont avec des conduits karstiques subhorizontaux dont la superposition verticale est héritée de l'histoire géologique du creusement des vallées.

Lorsque le karst de restitution recoupe le karst d'introduction, la connexion des conduits karstiques assurent un transfert rapide depuis la surface des plateaux (bétoires) aux sources et conduits karstiques qui sont exploités en vallées. En effet, la contribution de l'ensemble du bassin versant assure, dans les vallées, une productivité suffisante que l'on n'atteint jamais sous les plateaux. Les plateaux occupent pourtant plus de 80 % des surfaces des bassins versants et récupèrent ainsi la majeure partie des pluies. Régionalement, les plateaux constituent donc le siège principal de la recharge de l'aquifère karstique sous couverture de la craie.

Sous les plateaux, la faible pente de la zone saturée de la craie (surface piézométrique de la craie) traduit la faible perméabilité et/ou transmissivité hydraulique de la craie. En accord avec cette notion, les hauteurs d'eau de la zone saturée ne sont pas sensibles aux épisodes pluvieux et n'enregistrent que des fluctuations annuelles (crue au printemps et étiage en automne) et pluriannuelles (succession d'années pluvieuses et d'années moins humides). La plus forte pente piézométrique, observée aux abords des vallées, témoigne d'un drainage accru par l'augmentation de la densité du réseau des drains karstiques de restitution. Globalement, les pentes de la surface de la zone saturée (conductivité et transmissivité hydraulique de l'aquifère) dépendent de la fréquence des connexions entre karst d'introduction et karst de restitution.

L'examen de la carte piézométrique régionale (Figure 9) montre que la profondeur de la nappe varie selon les zones topographiques. Elle présente les valeurs maximales dans le Pays de Caux, le Pays de Bray et le Pays d'Ouche qui constituent les zones régionales les plus élevées (Figure 1). En revanche, elle est très faible à proximité de la Seine et en zone littorale où son niveau s'établit à moins de 20 m. Sous les vallées sèches, la nappe est également peu profonde, à quelques mètres de la surface topographique.

La piézométrie des bassins versants des Varras et du Bec montrent des différences notables (Figure 10). La nappe est peu profonde avec une profondeur maximale de 20m au niveau du captage des Varras et comprise entre 39 et 57m au niveau de la bétoire de la calendrerie. En revanche, sous le plateau du Neubourg (Bec), la nappe est plus profonde avec des valeurs comprises entre 58 et 130m pour l'ensemble du bassin versant et comprises entre 113 et 130m pour le château d'eau et la bétoire du Tilleul-Lambert.

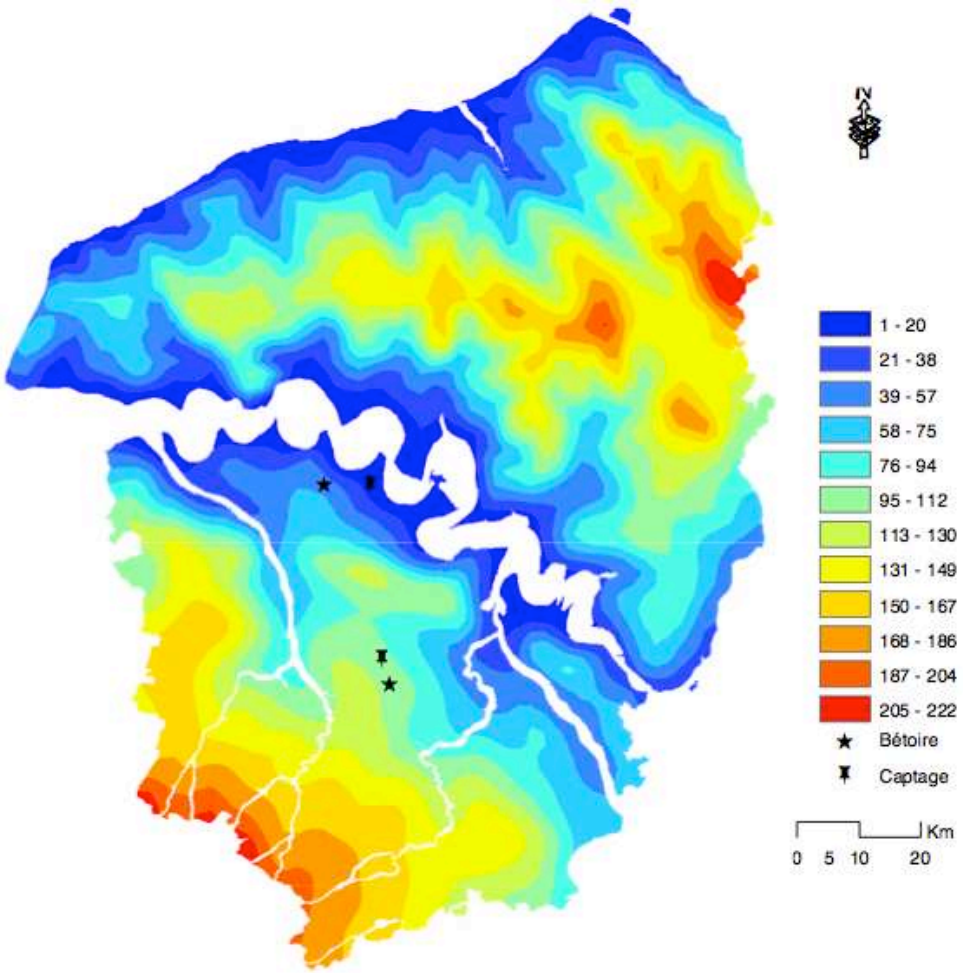


Figure 9: Carte de la piézométrie (m) de la Haute-Normandie (système de projection : Lambert II étendu). La localisation des deux zones d'étude est figurée par les couples de sigles bétoires et forages.

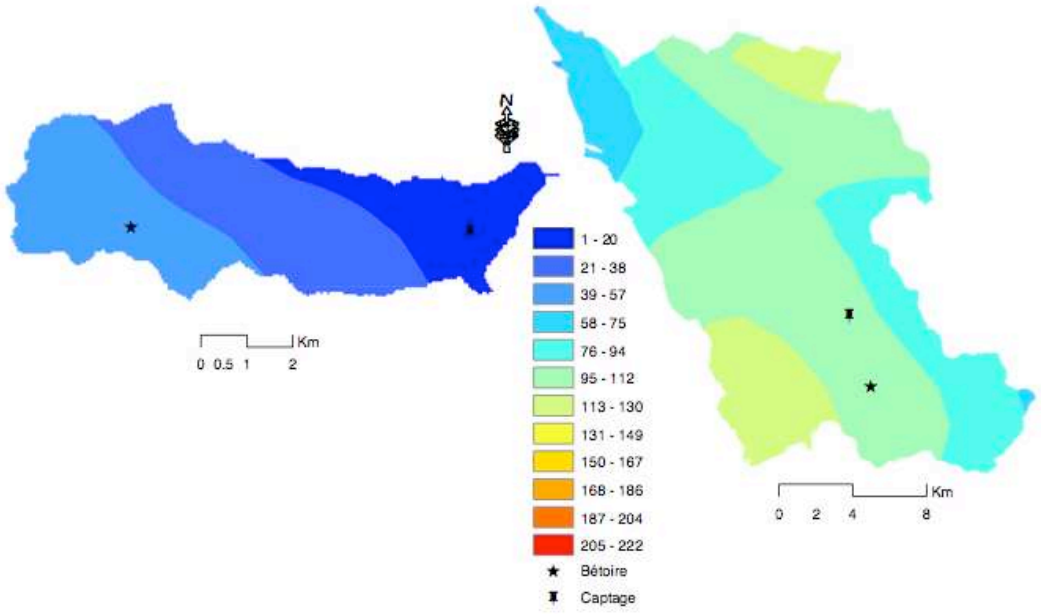


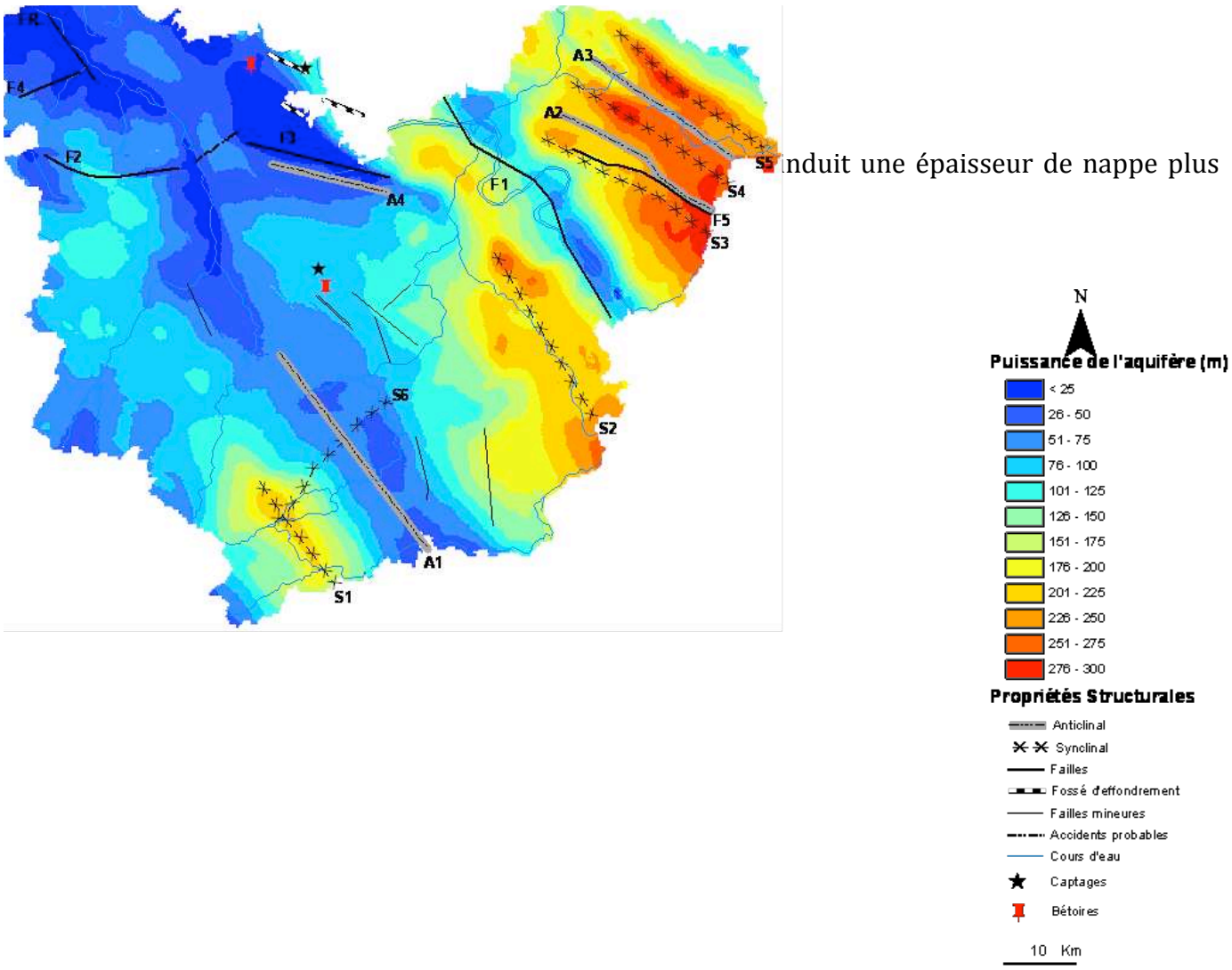
Figure 10: Carte de la piézométrie (m) dans les bassins versants étudiés (Bassin versant des Varras à gauche et bassin versant du Bec à droite) (système de projection : Lambert II étendu)

Le comportement piézométrique est influencé prioritairement par la surface topographique dont elle suit la morphologie de surface et dont elle atténue les irrégularités. Au Sud de la Seine, la piézométrie traduit des écoulements généraux du Sud vers la vallée de la Seine (Valdès et al, 2007) avec, à l'échelle des bassins versants, un drainage organisé vers les vallées sèches (c'est-à-dire dépourvues d'écoulement superficiel mais néanmoins fissurées et karstifiées) et les vallées humides. Les cours d'eau drainent la nappe de la craie; les bassins hydrogéologiques correspondent donc aux bassins hydrographiques bien que ceux-ci soient impactés par les écoulements généraux parfois transversaux aux drainages vers les rivières.

La puissance de l'aquifère de la craie correspond à la différence d'altitude entre le niveau piézométrique et le mur de la craie. La puissance de la nappe varie spatialement et temporellement. Les variations temporelles de la nappe traduisent les périodes de recharge (après l'hiver) et de vidange (après l'été) de la nappe.

La puissance varie de quelques mètres à plus de 300 mètres localement (Figure 11). La vision globale de la carte de puissance montre que les plus fortes valeurs de puissance sont localisées à l'Est du département à proximité de la Seine et à l'extrême Sud du département et que les plus faibles valeurs sont localisées au Nord-Ouest du département qui correspond à l'exutoire de l'aquifère de la craie vers la Seine et vers la Manche .

Les fortes variations de puissance observées correspondent principalement aux variations d'altitude du mur de la craie (failles, synclinaux, anticlinaux). En effet, l'observation détaillée montre que les plus fortes valeurs de puissance de nappe correspondent aux synclinaux S1, S2, S3, S4 et S5 et que les plus faibles valeurs de puissance de nappe correspondent aux anticlinaux A1 et A2, ainsi qu'à la faille de la Seine F1 localisée sur un anticlinal. De part et d'autre des failles F2 et F3, la variation de puissance est bien visible. Pour F2, le compartiment Sud effondré présente une puissance de nappe bien plus importante que le compartiment Nord. Pour F3, le



nduit une épaisseur de nappe plus

Figure 11: Puissance de la nappe en moyennes eaux à partir des données du niveau piézométrique et du mur de la craie superposé au schéma structural du département de l'Eure (BRGM) (système de projection : Lambert II étendu). La localisation des deux zones d'étude est figurée par les couples de sigles bétoires et forages.

La carte des puissances moyennes de l'aquifère de la craie révèle que les sites étudiés sont dans des contextes différents. Le bassin versant du Bec est principalement localisé dans une gouttière hydrologique avec des puissances moyennes relativement élevées moins favorables au développement du karst de restitution (forage peu affecté par des épisodes de turbidité). En revanche, la partie Ouest du bassin versant des Varras est localisée dans un secteur où la puissance de l'aquifère est minimale (au Nord de la faille du Roumois) ce qui suppose un développement maximum du karst de restitution et de ses connexions avec le karst d'introduction, d'où la vulnérabilité du forage des Varras à la turbidité.

PARTIE 2

Matériels et Méthodes

Chapitre I : Présentation des sites d'étude

1. Le choix des sites

Le choix s'est porté sur deux bassins versants (les Varras et le Bec) comportant chacun un forage appartenant au SERPN (Syndicat d'Eau du Roumois et du Plateau du Neubourg) (Figure 12). Le captage des Varras à Mauny et le Château d'eau du Tremblay-Omonville (Bec) sont tous deux sur la liste des captages prioritaires au titre du grenelle de l'Environnement et de l'article 21 du LEMA (Loi sur l'Eau et les Milieux Aquatiques) du 30 décembre 2006. L'objectif de cette classification prioritaire s'inscrit dans une démarche de protection des Aires d'Alimentation des Captages (AAC).

Au delà de l'aspect réglementaire, ces deux captages représentent un intérêt économique indéniable. Ainsi, le forage des Varras représente 40% de la production du syndicat et est particulièrement sensible aux épisodes de turbidité conduisant parfois à l'arrêt de la production. Quant au captage du Château d'eau, il s'est avéré sensible par le passé à des épisodes de contamination par les nitrates.

En fonction de la capacité ou non de restitutions turbides, l'intérêt scientifique repose sur le fonctionnement hydrogéologique de ces deux bassins versants puisque ceux-ci sont différents : la bassin versant des Varras a une perméabilité de type karstique tandis que le bassin versant du Bec est supposé caractérisé par une perméabilité matricielle ce qui, en fait, correspond à l'absence de connexions efficientes entre le karst d'introduction et le karst de restitution.

Comme décrit dans la partie précédente, les bassins versants sont situés sur des plateaux moyennement élevés (125-150m) avec un réseau hydrographique peu développé (ou hiérarchisé). L'occupation du sol y est majoritairement agricole avec 66% de terres cultivées sur le bassin versant des Varras et 79% sur le bassin versant du Bec. La lithologie est composée de formations superficielles (principalement des argiles à silex) qui reposent sur un substrat crayeux karstique. D'un point de vue hydrogéologique, ces deux bassins versants fonctionnent différemment : le bassin versant des Varras montre une perméabilité de type karstique tandis que celle du bassin versant du Bec est plutôt de type matricielle.

Des traçages lors d'études précédentes ont montré que la bétoire de St Michel (la calendrerie) pour le bassin versant des Varras et la bétoire du Tilleul-Lambert pour le bassin versant du Bec étaient respectivement connectées au captage des Varras et à celui du Château d'eau.

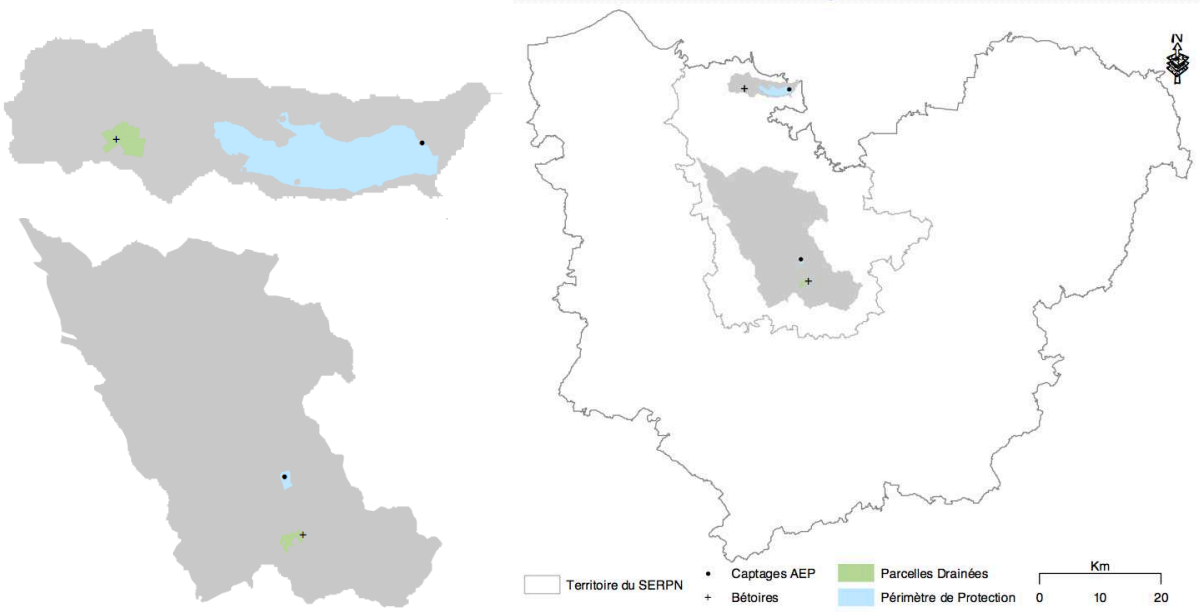


Figure 12 : Localisation des bétoires et des captages ainsi que leur périmètre de protection sur chaque bassin versant étudié.

Le choix des parcelles cibles nécessite deux conditions : (i) que celles-ci soient en amont hydraulique d'une bétoire reliée au captage par des conduits karstiques et (ii) que les exploitants agricoles coopérent en terme de pratiques culturales. Les exploitants agricoles des parcelles situées en amont des bétoires nous ont fournis les fiches parcellaires contenant toutes les informations utiles (produits phytosanitaires, épandage, amendements...) sur plusieurs années (10 ans pour le bassin versant des Varras et 7 ans pour le bassin versant du Bec ; Annexe 1).

2. Méthodologie

La première étape dans le suivi des contaminants des deux bassins versants est l'implantation de piézomètres sur les parcelles agricoles cibles. Chacune des deux parcelles est située en amont hydraulique d'une bétoire reliée au captage par des conduits karstiques.

L'implantation des piézomètres est réalisée à l'aide d'une tarière hélicoïdale. La sondeuse a atteint un maximum de 5m15, profondeur pour laquelle la taille et la présence des silex gène considérablement la foreuse. Le forage a permis d'effectuer des prélèvements de sols. En effet, des tours de spires ont été prélevés tous les 10cm sur les 40 premiers centimètres puis tous les 20 à 30 cm selon les changements visuels de faciès. Seul le cœur de la spire a été prélevé pour éviter toute contamination par les horizons supérieurs lors de la remontée de la tarière.

Le nombre de piézomètres implantés est différent entre les deux bassins versants (Figure 13). Pour le bassin versant des Varras, la parcelle agricole est équipée de 4 piézomètres nommés PAM1 et PAV1 pour piézomètres amont et aval de la ravine 1 et PAM2 et PAV2 selon le même principe pour la ravine 2. Pour le bassin versant du Bec, la parcelle est équipée de deux piézomètres : TO1 situé dans le fossé de drainage et T02 en proximité de la parcelle sur la bande enherbée.

Figure 13: Localisation des piézomètres sur les bassins versants des Varras (en haut) et du Bec (en bas) - la flèche noire indique le sens de l'écoulement des eaux, les traits bleus indiquent les ravines ou fossés de drainage.

Les prélèvements d'eau ont été réalisés dans les piézomètres mais également dans les ravines de la parcelle du bassin versant des Varras -la ravine 1 (PAM1 et PAV1), la

ravine 2 (PAM2 et PAV2) et la ravine en bordure de route- et dans le fossé de drainage bordant la parcelle du bassin versant du Bec.

Par ailleurs, quelques prélèvements ont été effectués dans la mare du Tilleul-Lambert située en amont hydraulique de la parcelle du bassin versant du Bec reliée au fossé de drainage. L'alimentation du fossé de drainage par la mare n'est pas continu mais n'a lieu qu'en cas d'orages violents élevant le niveau de la mare qui se déverse alors dans le fossé.

Un pluviomètre situé à proximité du piézomètre PAV1 a permis de récupérer de l'eau de pluie. Malheureusement celui-ci ne date que du début d'année 2011 ne permettant pas d'avoir une série de données représentative mais pouvant tout de même donner une indication des apports atmosphériques sur le bassin versant.

3. Les captages d'alimentation en eau potable

a. Le captage des Varras

Le forage des Varras se situe sur la commune de Mauny (Seine Maritime, France) et appartient au SERPN. Réalisé dans le fond de la vallée, le forage du captage AEP des Varras, d'une profondeur de 61m, recoupe le drainage actif du système karstique sous la vallée du Fournel.

Il alimente deux communes à hauteur de 200m^3/h pour celle située au Nord (Barneville) et à hauteur de 250m^3/h pour celle située au Sud (Bosnormand). Il est constitué de 3 pompes d'exhaure: P1 et P2 qui assurent 500 m^3/h à elles deux et P3 qui assurent 500 m^3/h toute seule. La production d'eau est stockée grâce à 3 bâches de stockage. La bâche de Caumont a été construite dans les années 50 et a une capacité de stockage de 200 m^3 pour les eaux brutes. Les bâches de stockage des Varras 1 et 2 ont été construites dans les années 60. La première a une capacité de stockage de 600 m^3 et la deuxième de 300 m^3 qui correspond à la bâche de reprise d'eau traitée pour la distribution d'eau potable (SERPN).

b. Le captage du Château d'eau

Le forage du Château d'eau appartient également au SERPN et se situe quant à lui sur la commune du Tremblay-Omonville (Eure, France). C'est un forage de 65m de profondeur dont la particularité est le stockage de la production d'eau dans le château d'eau construit au dessus du forage. La capacité de stockage est de 400m^3 pour un débit journalier de 1000m^3 et une production de 250 m^3/h (SERPN).

Chapitre II : Présentation et propriétés physico-chimiques des contaminants

Le choix des contaminants cibles repose essentiellement sur l'occupation du sol des bassins versants. En effet, l'omniprésence des surfaces agricoles sur les deux bassins versants implique le risque d'une contamination par les phytosanitaires. Les informations fournies par les exploitants agricoles ont mis en exergue la fréquence d'utilisation de certains pesticides. Parmi ceux-ci, une liste restreinte de 5 molécules a été choisie de part leurs propriétés physico-chimiques. De plus, la présence de l'autoroute A13 sur le bassin versant des Varras (Figure 13) a orienté les recherches sur une autre famille de molécules à savoir les hydrocarbures aromatiques polycycliques.

1. Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

a. Généralités

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques ou HAP sont des composés organiques neutres apolaires constitués d'au moins deux cycles aromatiques fusionnés par arrangements linéaires ou angulaires. Au sens strict, ils ne contiennent que des atomes de carbone et d'hydrogène. Cependant, du soufre, de l'azote ou de l'oxygène, leur sont parfois associés.

Le nombre d'HAP identifiés à ce jour est de l'ordre d'une centaine. Parmi ceux-ci, une liste restreinte de 16 HAP est généralement considérée pour les études environnementales. Ce sont les polluants retenus comme prioritaires dès 1976 par l'agence environnementale américaine (US-EPA) (Wilson et Jones, 1993) (Tableau 4 et Figure 14). L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), quant à elle, propose de suivre principalement 6 HAP (Tableau 5). Bien qu'ils ne soient pas cités dans la liste déclaratoire de la Convention de Stockholm (2001) portant sur les polluants organiques persistants (POP), ils sont répertoriés en tant que tels dans la convention d'Aarhus (1998).

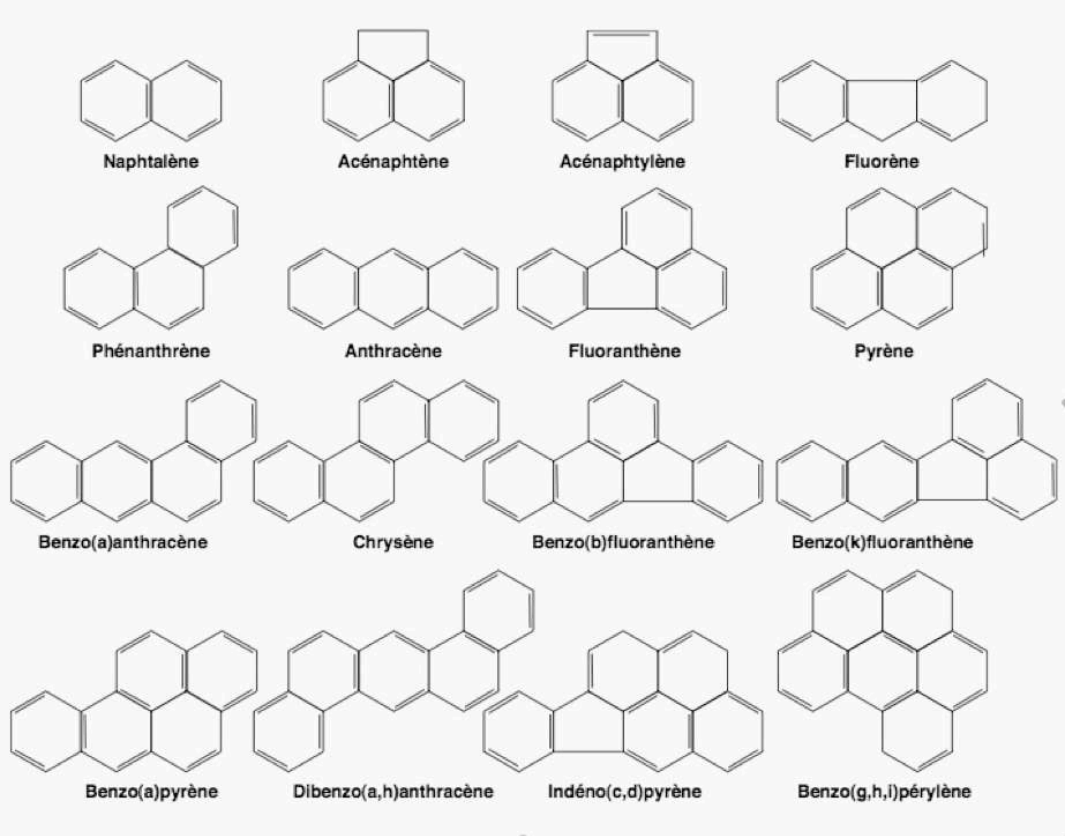


Figure 14: Structure des 16 HAP classés prioritaires par l'US-EPA

Nom	Nombres de cycles	Formule chimique
Naphthalène	2	C10H8
Acénaphtylène	3	C12H8
Acénaphthène		C12H10
Fluorène		C13H10
Anthracène		C14H10
Phénanthrène		C14H10
Fluoranthène	4	C16H10
Pyrène		C16H10
Benzo(a)anthracène		C18H12
Chrysène		C18H12
Benzo(a)pyrène	5	C20H12
Benzo(b)fluoranthène		C20H12
Benzo(K)fluoranthène		C20H12
Dibenzo(ah)anthracène		C22H14
Benzo(ghi)pérylène	6	C22H12
Indéno(1,2,3,cd)pyrène		C22H12

Tableau 4: Formule chimique et nombres de cycles des 16 HAP de l'US-EPA

Nom	Nombres de cycles	Formule chimique
Fluoranthène	4	C16H10
Benzo(a)pyrène	5	C20H12
Benzo(b)fluoranthène		C20H12
Benzo(f)fluoranthène		C20H12
Benzo(ghi)pérylène	6	C22H12
Indéno(1,2,3,cd)pyrène		C22H12

Tableau 5: Liste des HAP classés prioritaires par l'OMS

En Europe, les seuils de concentrations en HAP dans l'eau potable sont de 100 ng/L pour la somme de tous les HAP, et de 10 ng/L pour le benzo[a]pyrène (BaP). L'Organisation Mondiale pour la Santé définit les limites pour l'eau potable à 5 µg/l pour le fluoranthène et 0,7 µg/L pour le BaP.

b. Sources et Origines

Les HAP peuvent être introduits dans l'environnement par différents processus (Tolosa et al., 2004) (Figure 15):

- Combustion incomplète de matériel organique indiquant une origine pyrolytique
- Déversement de produits pétroliers indiquant une origine pétrogénique
- Transformation de précurseurs indiquant une origine diagénétique

De plus, ces processus peuvent provenir de sources naturelles ou anthropiques (Neff, 1979).

i. Origine pyrolytique

Les HAP d'origine pyrolytique proviennent de la combustion incomplète à haute température de la matière organique.

Les sources principales sont anthropiques et concernent :
- Les systèmes de chauffage domestique qui sont de petites sources individuelles, mais nombreuses et répandues, et peuvent, selon les conditions, conduire à l'émission localisée d'une quantité importante de HAP (Ollivon et al., 2002).

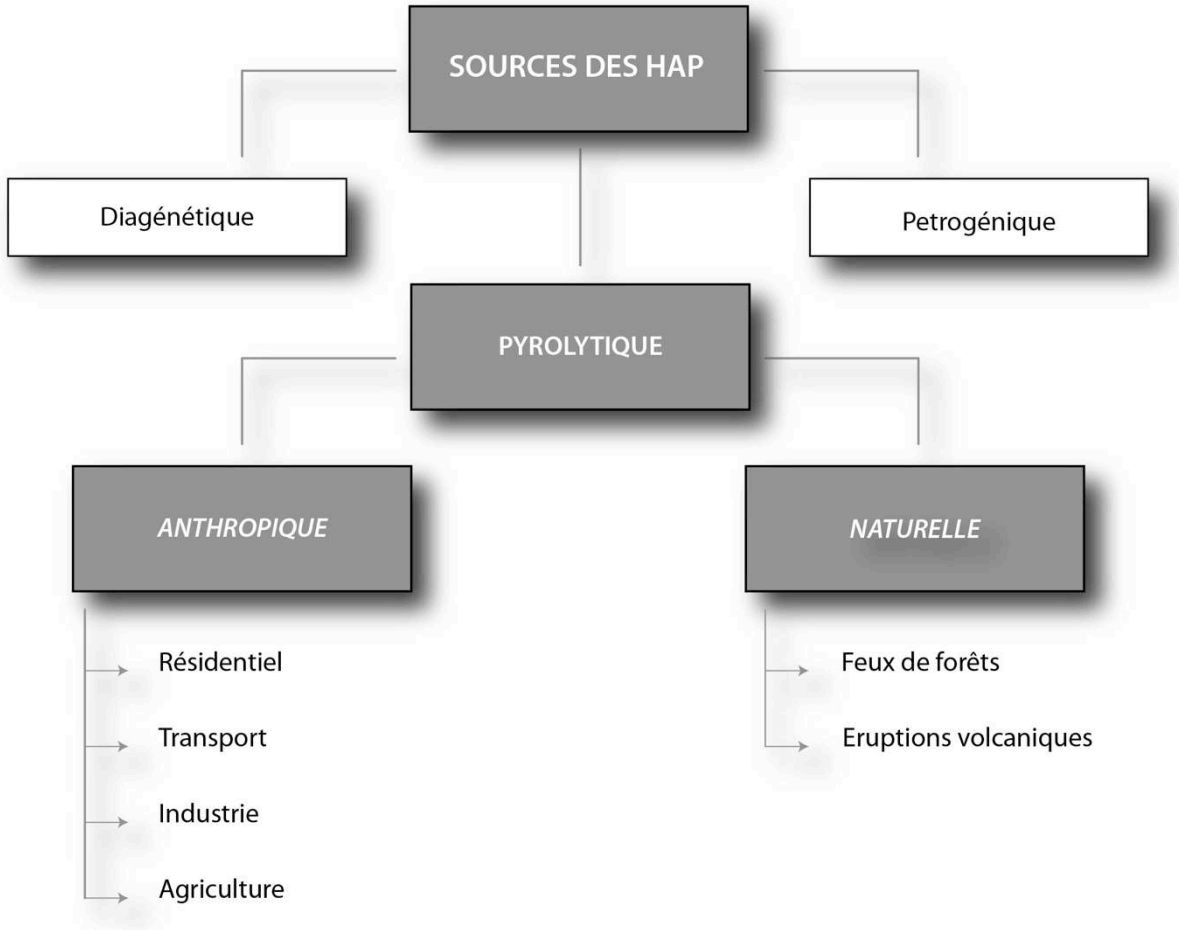


Figure 15: Sources des HAP dans l'environnement

- Le transport est une source importante d'introduction des HAP dans l'atmosphère, notamment en milieu urbain. Tous les véhicules à moteur à combustion, automobiles, aériens, ferroviaires et maritimes contribuent aux émissions atmosphériques de HAP. D'autres sources, liées au transport, participent à l'émission atmosphérique des HAP, comme les phénomènes d'usure de pneus, de revêtements routiers et de freins (Hahn et Rudiger, 1994 ; Fraser et al., 1997, 1998 ; Shen et al., 2011).

- Les sources industrielles sont très nombreuses. Parmi les plus importantes figurent la production d'énergie, l'incinération des déchets, la production de fer, d'acier et d'aluminium, les activités industrielles pétrochimiques, les activités industrielles basées sur l'emploi de bitume et d'asphalte et la fabrication de pneus (Aboul-Kassim et Simoneit, 1995).

- L'agriculture, et plus particulièrement les activités de brûlis et de défrichement par le feu impliquent la combustion de matière organique ayant pour conséquence l'émission de HAP à des niveaux de concentrations localement élevés.

Les sources naturelles sont quant à elles d'ordre secondaire et concernent les feux de forêts et les éruptions volcaniques (Edwards, 1983 ; Young et Cerniglia, 1995 ; Yang et Chen, 2004 ; Wilcke, 2007).

ii. Origine pétrogénique

Les HAP peuvent également être d'origine pétrogénique, c'est à dire qu'ils proviennent de déversements de produits pétroliers (pétrole et produits dérivés) dans l'environnement comme lors des marées noires (Bomboi et Hernandez, 1990, 1991 ; Takada et al., 1990).

iii. Origine diagénétique

La dernière origine des HAP est l'origine diagénétique. Celle-ci correspond aux processus de formation naturelle du pétrole et de transformation de précurseurs naturels tels que les pigments et les stéroïdes (Sims et Overcash, 1983 ; Baek et al., 1991). Ce sont également les constituants majoritaires des feuillets aromatiques des charbons (Van Krevelen, 1981). Ainsi l'érosion des terrils peuvent libérer ces HAP dans l'environnement.

Les sources naturelles d'origine pyrolytique ainsi que les origines pétrogéniques et diagénétiques sont des sources de HAP minimales par rapport aux sources anthropiques d'origine pyrolytique notamment à cause des émissions domestiques et industrielles en Haute-Normandie.

c. Identification des sources par utilisation de ratios

L'identification des sources des HAP peut être déterminée en utilisant diverses méthodes telles que les analyses multivariées (Gupta et al., 2011) ou les empreintes chimiques tels que les ratios moléculaires (LMW/HMW ; Low and High Molecular Weight) (Oros et Ross, 2004 ; De Luca et al., 2005).
Néanmoins, la méthode la plus couramment utilisée est celle du diagnostic des ratios de certains HAP (Budzinski et al., 1997 ; Baumard et al., 1998 ; Yunker et al., 2002 ; Guo et al., 2006 ; Fang et al., 2007 ; Sprovieri et al., 2007 ; Fu et al., 2011).

Plusieurs synthèses des ratios couramment rencontrés dans les publications ont été réalisées (Fu et al., 2011 ; Park et al., 2011). Ces ratios permettent de discriminer les origines pyrolytiques des origines pétrogéniques (Tableau 6).

Ratios des HAP	Origine		Références
	Pétrogénique	Pyrolytique	
PHE/ANT	ratio > 10	ratio < 10	Baumard et al., 1998
FTH/PYR	ratio < 1	ratio > 1	Doong et Lin, 2004
FTH/(FTH+PYR)	ratio < 0,4	ratio > 0,5	Yunker et al., 2002
IcdP/(IcdP+BghiP)	ratio < 0,2	i) ratio entre 0,2-0,5: combustion des moteurs à essence ou à diesel; ii) ratio >0,5: combustion du bois et du charbon	Luo et al., 2005

Tableau 6: Exemple de quelques ratios utilisés pour l'identification de l'origine des HAP

d. Propriétés physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques des 16 principaux HAP sont présentés dans le tableau 7, ainsi que leur masse moléculaire variant de 128 à plus de 300 g/mol. Les paramètres (Annexe 2) ont été déterminés pour chacun des HAP, soit à partir d'équations théoriques soit à partir de mesures en laboratoire. Ces valeurs sont donc constamment revues en fonction de l'évolution des techniques de mesure et des connaissances.

Composé	Densité	Poids Moléculaire	Constante de Henry 25°C	Pression de vapeur 25°C	Log Kow	Solubilité 25°C
	(g/ml)	(g/mol)	(Pa.m3/mol)	(mPa)		
Naphtalène	1,162	128,18	43,01	10,5	3,37	31,00
Acénaphtylène	1,194	152,21	8,40	4,14	4,00	16,10
Acénaphtène	1,225	154,21	14,70	35.6*10-2	3,92	3,70
Fluorène	1,181	166,2	9,20	9*10-2	4,18	1,98
Phénanthrène	1,179	178,23	3,98	5.7*10-2	4,57	1,20
Anthracène	1,252	178,24	4,94	5.2*10-2	4,54	0,04
Fluoranthène	1,252	202,26	1,50	1.3*10-3	5,21	0,27
Pyrène	1,271	202,26	0,92	4.1*10-3	5,23	0,13
Benzo(a)Anthracène		228,29	1.62*10-2	2.3*10-4	5,66	9.40*10-3
Chrysène	1,274	228,3	5,86	8.4*10-5	5,70	2.00*10-3
Benzo(b)Fluoranthène		252,31		6.7*10-5	6,31	1.20*10-2
Benzo(k)Fluoranthène		252,31	6.90*10-2	4.1*10-6	6,57	6.30*10-3
Benzo(a)Pyrène	1,351	252,31	0,14	7.3*10-7	6,07	3.80*10-3
Dibenzo(a,h)Anthracène	1,282	278,35	4.80*10-3	1.3*10-8	6,70	5.00*10-4
Benzo(g,h,i)Pérylène	1,329	276,34	7.50*10-2	1.4*10-8	7,23	2.60*10-4
Indéno(1,2,3,c-d)Pyrène		276,34	2.90*10-2		6,40	5.00*10-5

Tableau 7: Caractéristiques physico-chimiques des HAP (sources : INERIS ; Motelay-Massei, 2003)

Les HAP peuvent être classées en 3 groupes basés sur le nombre de cycles aromatiques qu'ils contiennent et leurs masses molaires moléculaires:

- HAP de faibles masses molaires moléculaires (de l'ordre de 152-178 g/mol, soit 2 à 3 cycles): naphtalène, acénaphtylène, acénaphthène, fluorène, anthracène et phénanthrène;

- HAP de masses molaires moléculaires intermédiaires (de l'ordre de 202 g/mol soit 4 cycles): fluoranthène et pyrène;

- HAP de masses molaires moléculaires élevées (de l'ordre de 228-278 g/mol, soit 4 à 6 cycles): benzo(a)anthracène, benzo(a)pyrène, benzo(b)fluoranthène,

dibenzo(ah)anthracène, chrysène, benzo(k)fluoranthène, benzo(ghi)pérylène et indéno(1,2,3,cd)pyrène.

e. Devenir dans les environnements

La découverte des HAPs dans des sols par Blumer (1961) fut le point de départ de l'intérêt porté à ces molécules. Depuis lors, le devenir des HAPs dans la nature est une préoccupation environnementale de par leur toxicité et leurs propriétés mutagènes et cancérigènes.

Les HAP appartiennent à la classe des contaminants organiques semi-volatiles et se retrouvent dans l'atmosphère sous forme gazeuse et particulaire (Figure 16). Ils atteignent le sol par des processus de dépôts secs et humides et par ce biais constituent une importante source de pollution (Mc Veety et Hites, 1988 ; Bomboi et Hernandez, 1991 ; Ollivon et al., 1999 ; Wilcke, 2000). Les HAP, une fois, émis dans l'atmosphère peuvent être transportés sur de longues distances. Ainsi par exemple, des HAP ont été retrouvés dans des échantillons de glace au Groenland mettant en évidence le transport de ces composés sur de longues distances (Masclet et al., 1995).

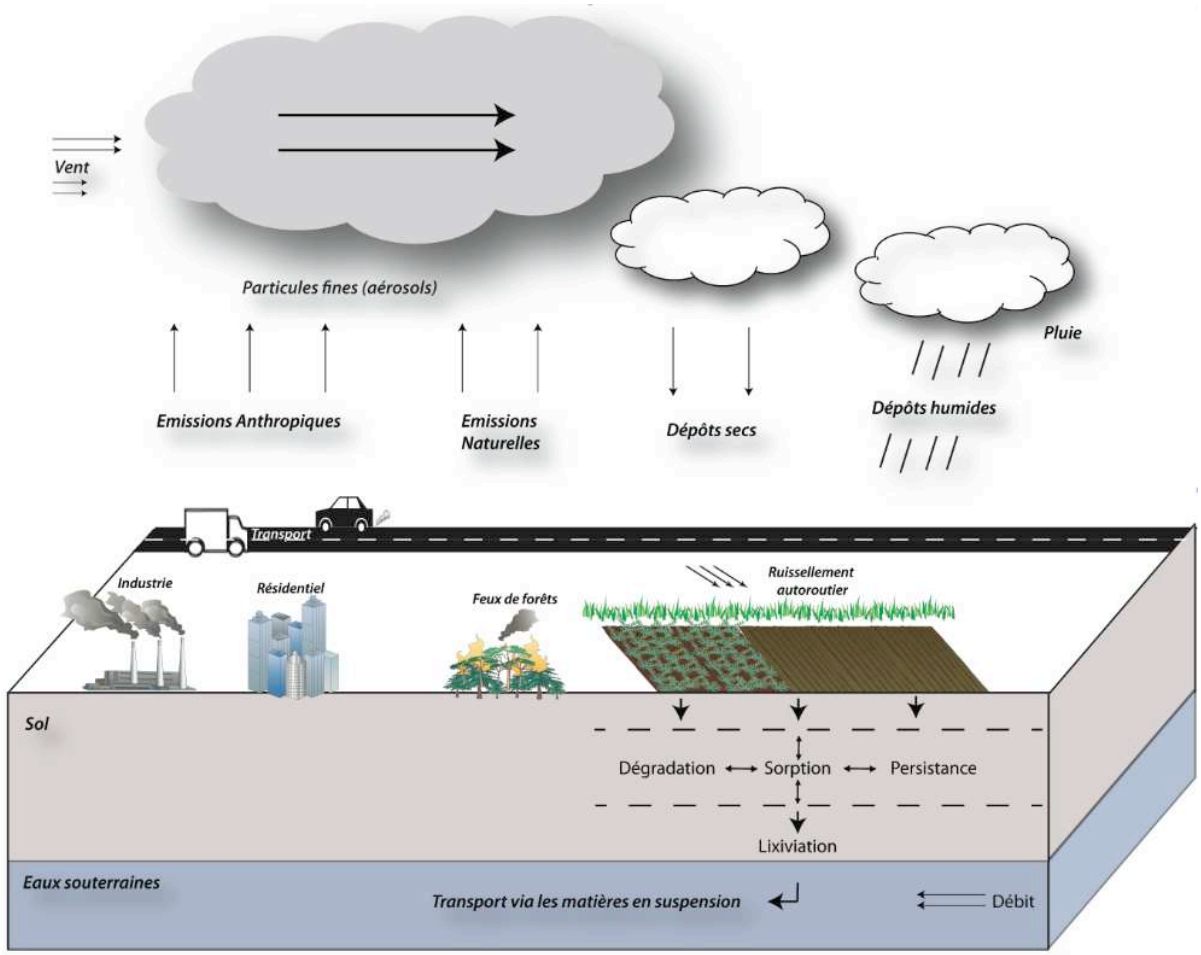


Figure 16: Processus et voies de dispersion des HAP dans l'environnement

A grande échelle, la pollution diffuse des sols par les dépôts atmosphériques est virtuellement irréversible et présente, en général, un risque de contamination croisée des compartiments voisins tels que les eaux souterraines (Schwarz et al., 2011). Dans les zones urbaines, la comparaison entre les apports atmosphériques et le ruissellement de

surface montre l'importance de sources internes comme les gaz d'échappement (Motelay-Massei et al., 2006). Ce ruissellement de surface peut être à l'origine d'une contamination des eaux souterraines notamment en milieu karstique qui est un milieu connu comme étant vulnérable, du fait de l'infiltration directe des eaux de surfaces vers les eaux souterraines via les bétoires.

D'autres études ont montré que, dans les bassins versants soumis à un faible urbanisme (zone rurale), les HAP issus des retombées atmosphériques étaient presque entièrement conservés dans les sols (Gocht et al., 2007a et 2007b ; Motelay-Massei et al., 2007). Outre le dépôt atmosphérique, les types d'occupation du sol influencent la concentration en HAP dans les sols. De manière générale, les premiers centimètres des terres arables contiennent environ 200 µg/kg de sols pour la totalité des 16 HAP de l'US-EPA (Hellmann, 1982 ; Brüne, 1986 ; Berset and Holzer, 1995). Les concentrations en HAP dans les sols agricoles peuvent être augmentées de manière substantielle quand ils sont épandus des boues d'épurations (Wild et al., 1991 ; Knoche et al., 1995), du fumier (Wild et al., 1990 ; Schulz, 1995) ou du compost (Brüne, 1986). En effet, les amendements peuvent être contaminés par l'intermédiaire des déchets organiques utilisés en amont. Dès lors, ces apports entrainent une accumulation de HAP, entre autres contaminants, dans le sol.

	DT50	
	(jours)	(an)
Naphthalene	258	0,707
Acenaphthylene	120	0,329
Acenaphthene	204	0,559
Fluorene	120	0,329
Phenanthrene	400	1,096
Anthracene	920	2,521
Fluoranthene	880	2,411
Pyrene	3800	10,411
Benzo(a)anthracene	1360	3,726
Chrysene	990	2,712
Benzo(b)fluoranthene	1220	3,342
Benzo(k)fluoranthene	4280	11,726
Benzo(a)pyrene	1060	2,904
Dibenzo(a,h)anthracene	1880	5,151
Benzo(g,h,i)perylene	1460	4,000
Indeno(1,2,3,c-d)pyrene	1300	3,562

Tableau 8: Temps de demi-vie (DT50) des HAP dans l'environnement exprimé en jours et en années (Wiedemeier et al., 1999)

L'occurrence des HAP dans les divers compartiments de l'environnement couplée à leur durée de vie dans ce même environnement font d'eux des molécules ubiquistes et persistantes. En effet, leur temps de demi-vie (Tableau 8) est particulièrement élevé avec un DT50 pouvant aller jusqu'à 12 ans pour le Benzo(k)fluoranthène. Cette propriété met en exergue leur faible capacité de dégradation dans les sols. Ahangar (2010) explique que la faible capacité de dégradation des HAP provient de la teneur en matière organique des sols qui limite la disponibilité des molécules et ainsi empêche la dégradation biotique par l'intermédiaire des microorganismes. Leduc et al., (1992)

explique que les pertes en molécules dans les sols sont principalement dûes à la volatilisation mais qu'une fois en contact avec le sol les autres processus abiotiques (hydrolyse, réactions diverses) favorisant la dégradation de ces molécules sont négligeables.

Dès lors, leur accumulation dans les différents compartiments de l'environnement, et plus particulièrement les sols, devient une source de préoccupation du fait de leur toxicité aussi bien à l' échelle humaine que animale.

f. Méthodes d'analyses

Différentes méthodes d'analyses peuvent être envisagées pour l'analyse des HAP telles que la chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS) ou la chromatographie en phase liquide haute performance (HPLC).

Selon Ikarishi et al. (2005), le taux de recouvrement des HAPs est de 97-133% avec la chromatographie en phase gazeuse. Depuis l'association avec les spectromètres de masse, la GC/MS est considérée comme la technique la plus puissante disponible pour les analyses environnementales qui, par l'utilisation de standards internes, permet de quantifier plus précisément (Marcè et Borrull, 2000). L'identification repose sur le fait que chaque composé a une masse spécifique (m/z) et que celle-ci peut être comparée aux masses référencées dans une base de données. L'analyse des HAP est donc réalisée par GC-MS dont les caractéristiques sont présentées dans le chapitre V.

2. Les Phytosanitaires

a. Généralités

Un pesticide est en général composé d'une ou plusieurs substances actives, qui sont la principale cause de toxicité, d'un solvant, servant à diluer la substance active pour en diminuer la concentration et d'adjuvants permettant de faciliter l'utilisation et l'assimilation du pesticide par les végétaux (Calvet et al., 2005).

Les pesticides sont principalement utilisés en agriculture afin d'améliorer les rendements agricoles (Mestres, 1997), en protégeant les cultures contre les maladies (fongicides), les insectes (insecticides) ou le développement de plantes adventices (herbicides). Ils sont également utilisés en milieu urbain pour l'entretien des espaces verts et des voieries.

Les pesticides peuvent être également classés en fonction de leurs familles chimiques. Les familles les plus importantes sont les organophosphorés, les organochlorés, les carbamates, les triazines et les urées substituées :

- Les composés organophosphorés sont rapidement dégradés par le rayonnement solaire, dans l'air, et dans les sols, bien que de petites quantités puissent subsister et se retrouver dans la nourriture et l'eau. Le fait qu'ils se dégradent facilement fait de cette famille une alternative intéressante aux pesticides organochlorés persistants. Cependant, bien que les organophosphorés se dégradent plus

rapidement, ils sont plus toxiques, ce qui représente un risque pour les utilisateurs de ces composés.

- Les organochlorés comprennent un grand nombre de composés chimiques contenant du chlore et quelquefois d'autres éléments. Les insecticides les plus puissants et les plus efficaces sont des organochlorés. Ils sont très persistants dans les sols, et ils se concentrent également dans les tissus biologiques. Beaucoup de composés de cette famille sont interdits en raison de leur neuro-toxicité.

- Les carbamates présentent les mêmes caractéristiques que les organophosphorés, mais avec une toxicité moins importante.

- Les Triazines ont une solubilité relativement importante et une dégradation plus lente que celle des autres pesticides, ce qui soulève divers problèmes de toxicité de l'environnement. Jusqu'en 2002, la famille des Triazines constituait les produits phytosanitaires les plus employés en France. En raison de leur toxicité et de leur pollution rémanente dans les eaux, l'utilisation commerciale de la famille des Triazines a été bannie en France en 2003.

- Les urées substituées ont une très faible solubilité dans l'eau et présentent une assez longue persistance d'action dans le sol (2 à 3 mois) mais variable selon les conditions écologiques rencontrées (sol, pluie, température).

D'autres familles moins importantes en nombre sont recensées telles que les diphényl-éthers, les phénoxynicotilanilides, les triazoles, les pyréthrinoïdes de synthèse ou encore les imidazoles.

En France, la contamination des milieux naturels a été constatée dans les années 70 (Snegaroff et Jamet, 1976). Depuis, les niveaux de contamination, les pourcentages de détection et le nombre de molécules identifiées dans les milieux naturels (eau, air, sol) sont en augmentation. En Europe, les phytosanitaires font partie des molécules cibles de la Directive Cadre sur l'Eau (directive 98/83/CE), imposant que les eaux distribuées destinées à la consommation ne doivent pas dépasser la valeur de 0,1µg/l par pesticide individualisé et 0,5µg/l pour le total des pesticides détectés et quantifiés.

b. Présentation des phytosanitaires étudiés

Le choix des phytosanitaires étudiés repose sur un inventaire réalisé sur les dix dernières années auprès des exploitants agricoles de deux parcelles cibles. Cet inventaire a mis en avant une vingtaine de molécules communes entre les deux sites étudiés. Parmi celles-ci, les molécules les plus rémanentes ont été retenues, l'époxiconazole, le diflufénicanil et l'aclonifen, ainsi que les molécules les plus fréquemment utilisées, l'isoproturon et le chlortoluron (Figure 17) :

- Le chlortoluron et l'isoproturon sont de la famille des urées substituées. Ce sont des herbicides qui agissent en bloquant la photosynthèse. L'isoproturon et le chlortoluron sont employés pour agir sur les graminées annuelles dans les cultures de blé d'hiver.

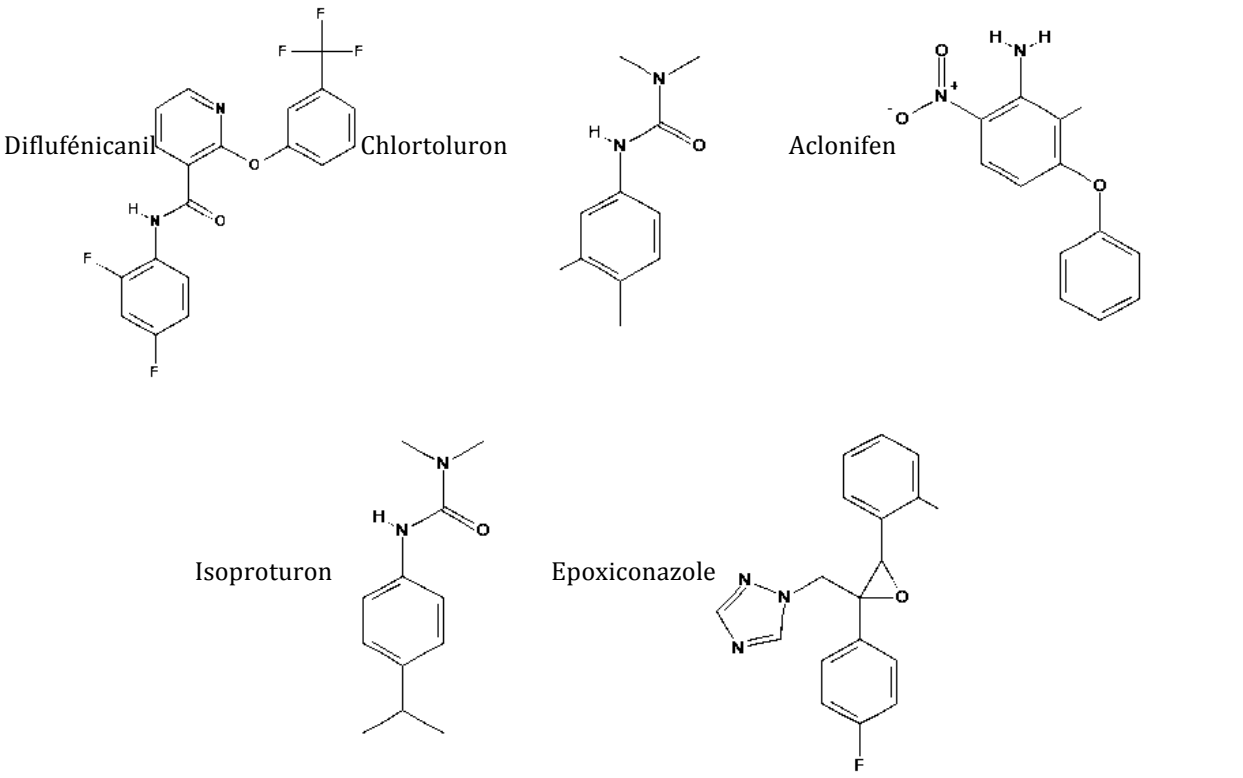


Figure 17: Structures chimiques des phytosanitaires étudiés

- L'aclonifen est de la famille des diphényl-ethers. C'est un herbicide systèmique dont la cible biochimique concerne la voie de biosynthèse de la chlorophylle et la voie de synthèse des caroténoïdes.
- Le diflufénicanil est de la famille des phénoxynicotilanilides. C'est un herbicide antidicotylédone annuel des céréales doté d'une activité complémentaire sur les graminées. Il est caractérisé par une persistance d'action importante et une indépendance vis-à-vis des conditions météorologiques. Il est rarement utilisé seul mais plutôt mélangé à d'autres herbicides comme l'isoproturon.
- L'époxiconazole est de la famille des triazoles. C'est un fongicide systémique dont l'action est à la fois curative et préventive. Il agit par inhibition de la synthèse de l'ergostérol, l'un des constituants de la paroi cellulaire propre aux Champignons.

c. Propriétés physico-chimiques

Suivant le même principe que pour les HAP, les caractéristiques physico-chimiques des phytosanitaires ont été déterminées pour chaque molécule (Tableau 9). Les phytosanitaires peuvent être classés en deux catégories en fonction de leur solubilité :

- Les phénylurées (Isoproturon et Chlortoluron) qui ont une forte solubilité dans l'eau donnant de faibles valeurs de Koc et de Kow en comparaison des autres phytosanitaires.

- L'aclonifen, le diflufénicanil et l'époxiconazole qui ont une solubilité faible à modérée donnant des valeurs de Koc et de Kow relativement importante.

Composé	Densité	Poids Moléculaire	Constante de Henry 25°C	Pression de vapeur 25°C	Log Kow	Koc	Solubilité 20°C
	(g/ml)	(g/mol)	(Pa.m3/mol)	(mPa)		(ml/g)	
Epoxiconazole	1,38	329,76	4.71 10-4	1.00 10-2	3,3	1073	7,1
Chlortoluron	1,34	212,68	1.44 10-5	5.00 10-3	2,5	205	74
Isoproturon	1,17	206,28	1.46 10-5	5.50 10-3	2,5	139	70,2
Diflufénicanil	1,54	394,29	1.18 10-2	4.25 10-3	4,2	1990	0,05
Aclonifen	1,46	264,66	3.03 10-3	1.60 10-2	4,37	7126	1,4

Tableau 9: Caractéristiques physico-chimiques des phytosanitaires (source : www.eu-footprint.org, 2008)

La persistance dans le sol d'une molécule appliquée est déterminée par la dissipation, qui est le résultat de l'ensemble des phénomènes déterminant la quantité de substance présente, à un moment donné dans un compartiment donné. Elle est influencée par de nombreux facteurs soulignés par Arias-Estévez et al. (2008). Ainsi, définir la persistance des pesticides revient à évaluer la résultante de l'action de ces processus qui contribuent à la disparition de la molécule dans l'environnement. Elle est appréhendée par le terme de demi-vie (Tableau 10).

Substances	DT50 sols (jours)			DT50 sédiment (jours)	DT50 phase liquide (jours)	DT50 eau 20°C pH 7 (jours)
	Typique	Laboratoire 20°C	Champ			
Diflufenicanil	542	141,8	315	175		TP
Isoproturon	12	12	23	149	40	1560 TP
Chlortoluron	45	59	34	352	42	TP
Aclonifen	117	62,3	80,4	14,3	4,2	TP
Epoxiconazole	354	226	120	119,8	65,8	TP

Tableau 10 : Propriétés de persistance des phytosanitaires selon différentes conditions (Source: www.eu-footprint.org, 2008)

On distingue les concepts de DT50 qui représentent le temps pris pour la dégradation (mesurée au laboratoire) ou de la dissipation (au champ) de 50% de la quantité appliquée au départ (Craven et Hoy, 2005). Les valeurs de DT50 (dissipation) sont très utilisées pour estimer la persistance. Néanmoins, pour une même molécule, les valeurs observées peuvent présenter une grande variabilité illustrant la variabilité des effets des conditions climatiques, de la nature des sols et des pratiques culturales (Devillers et al., 1997).

La biodisponibilité est également un élément important dans la persistance des molécules dans le sol. Trevisan et al. (1999) précisent que la forte sorption de l'aclonifen sur la matière organique limite sa disponibilité pour la dégradation biotique et ainsi augmente sa durée de demi-vie (DT50) dans le sol. Ce phénomène peut s'étendre pour l'époxiconazole et le diflufénicanil qui ont également une forte propension à s'adsorber sur la fraction organique du sol. En revanche, la faible adsorption des urées substituées

sur la fraction organique augmente leur disponibilité pour la dégradation d'origine microbienne (Fournier et al., 1975).

d. Devenir dans les environnements

Les transferts de pesticides à l'échelle de la parcelle sont extrêmement variables selon la pluviosité, la nature des pesticides, l'environnement pédologique et les pratiques culturales. Ils sont également dépendant de la dose de traitement, de la formulation commerciale, du mode d'application, de la persistance et de la rémanence de la matière active (Schiavon, 1998). Une fois appliquée sur la culture, le produit peut donc emprunter plusieurs voies de transfert (Figure 18). Il peut se volatiliser lors des traitements puis à partir du sol ou de la plante, être adsorbé par le sol ou s'infiltrer vers les eaux souterraines et ruisseler vers les eaux de surface. Une fois dans l'atmosphère, le pesticide peut être dégradé et/ou transporté à plus ou moins grande distance avant de se déposer sous forme de retombées sèches ou humides lors de précipitations.

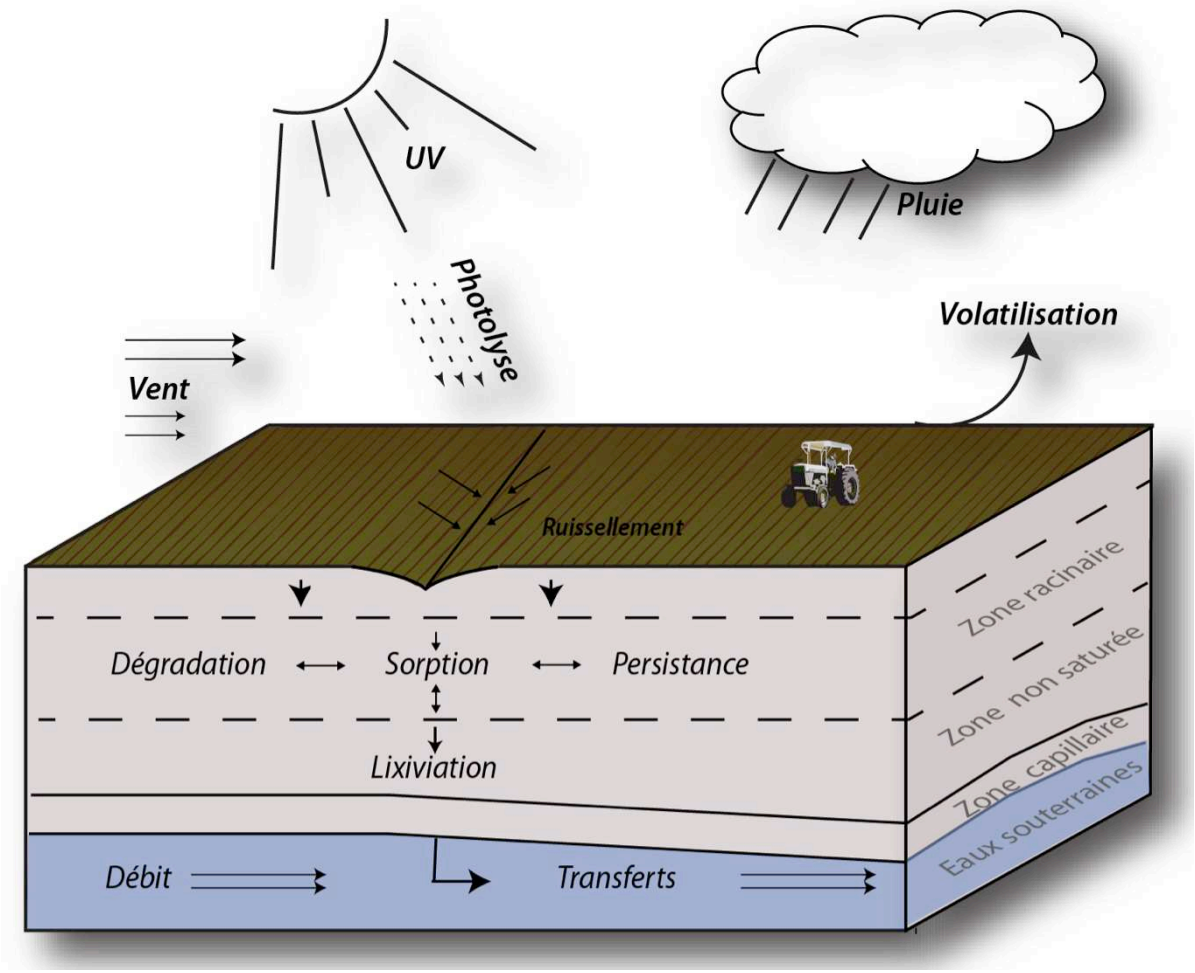


Figure 18: Processus et voies de dispersion des pesticides dans l'environnement (adaptée de Muller K. , 2007).

En raison de l'importance du risque de contamination par les pesticides, les paramètres contrôlant leur transfert vers les eaux souterraines ont été étudiés. Ces paramètres incluent les caractéristiques structurales du sol, l'importance des évènements pluvieux, les propriétés des molécules (Worrall et al, 2002). Des études précédentes de la sorption

des pesticides dans les sols (Gao et al., 1998 ; de Jonge et de Jonge, 1999) ont mis en évidence des facteurs de contrôle intrinsèques et extrinsèques. Les facteurs intrinsèques comme la nature (famille chimique), la taille moléculaire, l'hydrophobie, la charge moléculaire, les liaisons hydrogène, l'arrangement des fragments moléculaires (Ahmad et al, 2006; Müller S. et al., 2007) intéressent les propriétés chimiques des molécules. Les facteurs extrinsèques dérivent essentiellement des propriétés physico-chimiques du compartiment qui héberge ces molécules. Ceux-ci ont été appréhendés avec le rôle de la matière organique des sols et des argiles (e.g. Calvet et al, 1980; Seta et Karathanasis, 1997; Stangroom et al, 2000; MartinNeto et al, 2001). En effet, les pesticides s'adsorbent facilement sur des sols riches en matière organique et en argiles. La plupart des pesticides organiques ont une capacité d'adsorption particulière sur la matière organique (Stehouwer et al., 1994). Néanmoins, il ne s'agit pas là du seul adsorbant priviligié par les pesticides. En effet, Huang et Liao (1970) ont mis en évidence le rôle des argiles (illite, kaolinite) dans l'adsorption des pesticides. Ces deux argiles permettent une adsorption sur leur surface spécifique tandis que, dans le cas de la montmorillite, les molécules se diffusent dans l'espace interfoliaire de l'argile.

Ces phénomènes de sorption ont permis de développer des modèles (Gleams :Knisel et Davis, 2000) de transfert des pesticides du sol vers les eaux souterraines, de mieux évaluer le risque lié aux pesticides pour les eaux souterraines (Reus et al, 2002), afin d'inventorier les aquifères vulnérables et ainsi agir pour mieux les préserver (Asare et al, 2000). En effet, certains polluants organiques persistants sont d'ailleurs retrouvés jusqu'aux pôles (Halsall et al, 1998; Halsall, 2004).

La dégradation peut être biotique ou abiotique. La dégradation abiotique comprend des processus de volatilisation, de photodégradation ou encore d'hydrolyse tandis que la dégradation biotique repose sur la présence de microorganismes amenant soit à une minéralisation complète soit à une biotransformation produisant des molécules dérivées ou métabolite.

e. Méthodes d'analyses

Parmi les méthodes analytiques qui existent, la chromatographie en phase gazeuse est largement utilisée pour l'analyse des pesticides. Différents types de méthodes de détection peuvent être employées telles que la détection par ionisation de flamme et la spectrométrie de masse (Passeport et al., 2010).
La chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse permet une séparation des molécules avec une très bonne résolution et une quantification avec une très bonne sensibilité pour l'analyse des pesticides (de Almeida Azevedo et al., 2000 ; Thurman et al., 2000 ; Sørensen et al., 2003). Cependant, il a été démontré que la GC-MS n'est pas totalement adéquate pour les phénoxy-acides tels que le 2,4-D ou les phénylurées (Nilsson et al., 1998 ; Gerecke et al., 2001). Des procédure de dérivatisation peuvent améliorées la détermination des phénylurées par GC-MS (Scheyer et al., 2005) mais la chromatographie en phase liquide couplée à un spectromètre de masse semble mieux adaptée (de Kok et al., 1984 ; Dijkman et al., 2001). Récemment, les analyses en chromatographie en phase liquide couplée à un spectromètre de masse en tandem (LC-MS/MS) se sont développées (Liu et al., 2006 ; Losito et al., 2006 ; Van Pixteren et al., 2009 ; Singer et al., 2010). Les analyses des phytosanitaires sont donc réalisées par LC-MS/MS dont les caractéristiques sont présentées dans le chapitre V.

Chapitre III : Caractérisation des formations superficielles

1. La granulométrie laser

Les analyses granulométriques ont été réalisées au laboratoire UMR CNRS M2C de Caen. Le matériel qui a été utilisé est un granulomètre laser Beckman Coulter LS230.

Ce type de granulomètre permet de mesurer des particules de tailles comprises entre 0,04 µm et 2 mm, les mesures étant réalisées dans deux cellules différentes, l'une mesurant celles de 0,04 µm à 0,4 µm et l'autre mesurant les particules de 0,4 µm à 2mm.

Le principe de mesure est basé sur la diffraction d'un faisceau laser incident lors de sa rencontre avec une particule de sédiment lors de son passage dans une des lentilles de mesure. L'angle de diffraction du faisceau est fonction de la taille de la particule, cet angle est mesuré par 120 cellules de l'autre côté de la lentille.

Le granulomètre est composé d'un banc optique laser associé à un module fluide où est introduit l'échantillon (30g) en phase liquide (solution d'hexamétaphosphate de Sodium à 20g/l). La mise en solution du sédiment dans l'hexamétaphosphate a pour but de défloculer les argiles afin d'obtenir une meilleure précision des analyses en évitant la détection de flocs d'argiles qui seraient sans quoi détectés comme des plus grosses particules. Cette technique donne donc accès au diamètre d'une sphère dont le volume est équivalent à celui de la particule.

L'intérêt de cette mesure dans cette étude est la détermination de la teneur de particules de la taille des argiles. En effet, plus il y a de particules de cette taille, plus la surface spécifique est importante et ainsi plus la capacité d'adsorption est grande.

2. La diffractométrie à Rayons X

L'étude de la minéralogie des argiles par diffraction des rayons-X a été menée au sein du laboratoire Géosystèmes de Lille1 suivant le protocole développé par Holtzapffel (1985), et basé sur les observations de Brown et al., (1961).
Les échantillons (quelques grammes) sont préalablement passés à l'eau oxygénée (H_2O_2) afin d'éliminer la matière organique, puis à l'acide chlorhydrique (HCl) afin de défloculer les argiles. S'en suivent une série de centrifugations ayant pour objectif l'homogénéisation de l'échantillon, la séparation des particules non argileuses et l'élimination des produits ajoutés précédemment (HCl et H_2O_2). La fraction argileuse ainsi séparée est placée sur lame mince puis mesurée au diffractomètre à Rayons X. La caractérisation précise du cortège argileux demande trois essais : naturel (air sec), glycolé (afin de mettre en évidence les minéraux argileux gonflants tels que les smectites) et chauffé (490°C pendant 2h pour la mise en évidence des minéraux hydratés tels que la Kaolinite.)

Les mesures ont été effectuées sur un appareil de marque BRUCKER type D4endeavor (anti-cathode de cuivre, 40Kv, 25 mA), selon un balayage de 3°2 à 32° 2θ, mais seulement un maximum de 14,5° 2θ pour l'échantillon chauffé. L'identification des

minéraux argileux est effectuée à partir de la réflexion basale (principalement (001) mais aussi (002) pour la chlorite).

Cette méthode analytique a pour objectif de distinguer trois principaux types de minéraux : (i) Type 1 :1 pour la famille des Kaolinites ; (ii) Type 2 :1 pour la famille des Illites et des Smectites et (iii) Type 2 :1 :1 pour la famille des Chlorites.

3. La spectrométrie d'émission au plasma ICP/OES

Les analyses ICP/OES ont été réalisées au sein du SARM du CNRS de Vandoeuvre les Nancy.

La Spectrométrie d'émission au plasma ICP/OES (Inductively-Coupled-Plasma/ Optical-Emission-Spectrometry ou Spectroscopie d'émission optique/Plasma couplé par induction) est une méthode d'analyse par spectrométrie d'émission atomique dont la source est un plasma généré par couplage inductif. Le rôle du plasma dans l'analyse par émission optique est de casser les liaisons moléculaires pour produire des ions et des atomes libres et d'exciter ces particules.

C'est une méthode destructive, nécessitant très peu de matière (quelques milligrammes), qui permet d'analyser un très grand nombre d'éléments, aussi bien comme éléments majeurs qu'à l'état de traces.

4. La pyrolyse Rock Eval 6

Mise au point par l'Institut Français du Pétrole (Lafargue et al., 1998), cette méthode permet de déterminer rapidement la quantité de carbone organique totale (notée COT) et la qualité (richesse en hydrogène et en oxygène) de la matière organique d'un échantillon (e.g. roches (Graz et al., 2011) ; sédiments (Copard et al., 2006), sols (Sebag et al., 2006)). Elle renseigne également sur le degré de résistance de la MO récente face à un stress thermique et face aux agents d'altération chimique ou biochimique (Disnar et al., 2003, Copard et al., 2006). La pyrolyse Rock Eval 6 se divise en deux étapes :

1. Craquage de la matière organique sous programmation linéaire de température et atmosphère inerte. La méthode consiste donc à chauffer une fraction de roche broyée sous un courant de gaz inerte (N_2). La première étape de pyrolyse est faite à isotherme de 200°C pendant 2 minutes et se poursuit jusqu'à 650°C à une vitesse de 30°C.min^{-1} puis maintenue à cette température pendant 3 minutes. Les différents composés hydrocarbonés sont détectés par un détecteur à ionisation de flamme tandis que les composés oxygénés (CO_2 et CO) sont détectés par des cellules infra-rouges. L'évolution en fonction de la température se traduit par plusieurs pics correspondants à plusieurs liaisons carbonés: (i) S1 correspondant aux hydrocarbonés libres déjà présents dans le sol ; (ii) S2 correspondant aux composés hydrocarbonés craqués ; (iii) S3 et S3' correspondent respectivement au CO_2 et au CO issu du craquage du kérogène. La limite d'intégration du signal S3, fixée à 400°C permet d'éviter toute contamination de CO2 imputable à la décomposition des minéraux carbonatés. Celle du S3', fixée à 500°C, permet de ne pas tenir compte du CO formé par la réaction de Boudouard ($CO_2 + C \rightarrow 2CO$)

2. Une deuxième étape permet d'oxyder le résidu de pyrolyse dans un four à oxydation. La méthode demeure identique à la premiere étape à la différence que seul le résidu carboné est introduit dans le four. L'oxydation est faite à isotherme de 400°C et se poursuit jusqu'à 850°C à une vitesse de 30°C.min^{-1} puis maintenu à cette température pendant 5 minutes. Le CO_2 et le CO produits sont alors détectés par ionisation de flamme et correspondent respectivement au pic S4 et S4'. La limite d'intégration du signal S4, fixée à 600°C, permet d'éviter toute contamination de CO_2 imputable à la décomposition de minéraux carbonatés.

Ces deux étapes prennent environ 45 minutes d'analyse et permettent de définir 6 paramètres :

. La quantité d'hydrocarbures (gaz et huile) déjà présents dans le sol. Elle correspond au pic S1 et est exprimée en mg HC.g^{-1} d'échantillon.

. La quantité d'hydrocarbures (gaz et huile) à même d'être libérée par la MO. Elle correspond au pic S2 et est exprimée en mg HC.g^{-1} d'échantillon.

. La quantité de CO_2 et de CO issu du craquage de la matière organique correspondant aux pic S3 et S3' et est exprimée en mg CO2.g^{-1} et en mg CO.g^{-1} d'échantillon.

. Le Tmax = température atteinte par le four au sommet du pic S2, c'est-à-dire au moment du maximum de production des composés hydrocarbonés. Ce paramètre renseigne sur le degré de résistance de la MO face à différents stress (thermiques, altérations).

. Le COT : La teneur en carbone organique total (COT) de l'échantillon est obtenue en sommant le carbone organique pyrolysé et le carbone organique résiduel , il est exprimée en pourcentage pondéral de la totale.

Ces paramètres bruts permettent de calculer 2 indices :

. L'index hydrogène IH = ((S2/COT) × 100 (en mg HC.g^{-1} COT)
. L'index d'oxygène IO = ((S3/COT) + (S3'/COT)) × 100 (en mg O_2.g^{-1} COT)

Les index IH et IO sont principalement utilisés pour déterminer l'origine des matières organiques (diagramme IO/IH) (Jacob, 2003 ; Boussafir, 2008).

1. Les majeurs

La minéralisation des eaux est appréhendée par huit ions majeurs. On distingue parmi ceux-ci les cations (Calcium, Magnésium, Sodium et Potassium) et les anions (Chlorures, Sulfates, Nitrates et Hydrogénocarbonates). Cette caractérisation des ions majeurs conduit à la détermination des faciès hydrochimiques et à l'étude des variations spatio-temporelles du chimisme de l'eau sur un site étudié. La représentation graphique des résultats de plusieurs échantillons d'eau est possible grâce au diagramme de Piper. Il est composé de deux triangles permettant de représenter le faciès cationique d'une part et le faciès anionique d'autre part. Un losange central permet de synthétiser le faciès global (Figure 19).

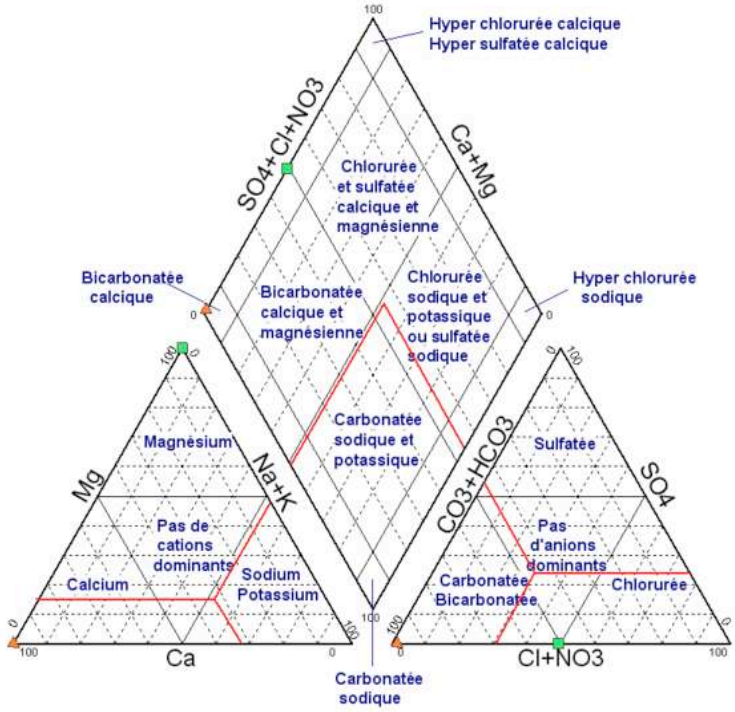


Figure 19: Représentation des faciès hydrochimiques via le diagramme de Piper

2. La turbidité et l'inertie du système

a. La turbidité

La turbidité est un paramètre qui caractérise le caractère trouble de l'eau lié à la présence de matières en suspension (MES) finement divisées : argiles, limons, grains de silice, matières organiques, … (Rodier, 1996). En fonction de la charge de MES dans les eaux, la turbidité mesurée sera plus ou moins élevée. La turbidité mesurée est exprimée en NTU : Nephelometric Turbidity Unit (unité de turbidité néphélométrique).

Les captages étudiés sont équipés d'un système de mesure de la turbidité avec une résolution d'une mesure toutes les deux minutes. Le château d'eau n'étant pas sensible

aux épisodes de turbidité, seule la chronique de turbidité du captage des Varras est étudiée à l'aide d'analyses corrélatoires permettant d'étudier l'inertie du système.

b. L'inertie du système

Les analyses corrélatoires de chroniques de mesures sont largement décrites par Box et al. (1994). Mangin (1975) est l'un des premiers à utiliser ces analyses en hydrologie karstique sur des chroniques de débit. Par la suite, de nombreux auteurs (Plagnes, 1997 ; Larocque et al., 1998 ; Labat et al., 2000a, 2000b ; Bouchaou et al., 2002) ont repris ces analyses en hydrologie souterraine ou de surface afin de déterminer l'inertie des systèmes étudiés.

i. L'autocorrélation

Les analyses d'autocorrélation permettent de quantifier la dépendance linéaire de la valeur du paramètre avec les valeurs précédentes. L'autocorrélogramme représente alors plus ou moins la « mémoire du système » au cours du temps. Si un système est relativement inertiel, le coefficient d'autocorrélation r(k) diminuera lentement au cours du temps.

$$r(k)=\frac{C(k)}{C(0)},$$

$$C(k)=\frac{1}{n}\sum_{t=1}^{n-k}(x_t-\bar{x})(x_{t+k}-\bar{x})$$

où k est le lag ou décalage temporel (k = 0 à m), n est la longueur de la chronique, x la valeur ponctuelle du paramètre au temps t et *x* la valeur moyenne du paramètre, m est la troncature, fixée d'après la littérature à n/3 (Mangin, 1984).

L'effet mémoire est un paramètre quantitatif de l'inertie des systèmes, il représente le temps correspondant à la valeur 0.2 de l'autocorrélogramme normalisé (Figure 20). Mangin (1984) propose cette valeur de 0.2 pour le calcul de l'effet mémoire, bien que la littérature ne donne pas de sens physique à cette valeur de 0.2 ; le choix de cette valeur est devenu une convention qui permet les comparaisons entre systèmes.

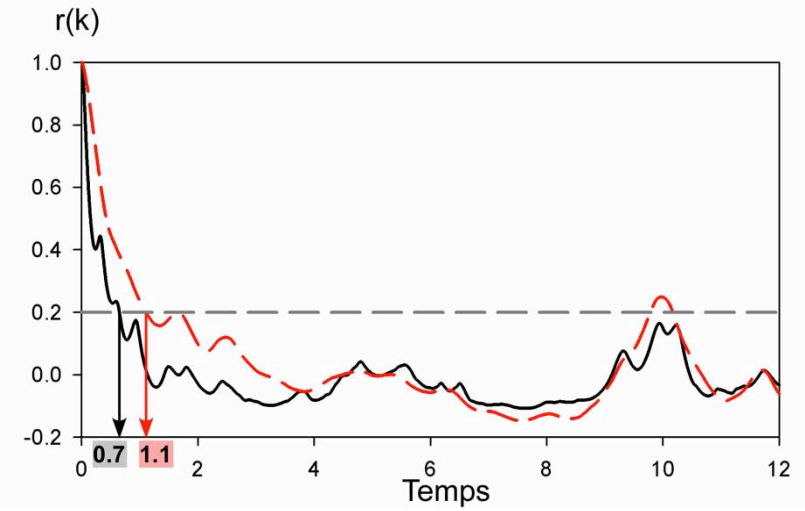


Figure 20: Exemple d'autocorrélogrammes et effets mémoires estimés

ii. L'intercorrélation

Les analyses d'intercorrélation permettent de quantifier la dépendance linéaire entre deux chroniques, la chronique d'entrée *xt* et la chronique de sortie *yt* . Si le signal d'entrée est aléatoire, la fonction d'autocorrélation r_{xy} (k) correspond à la réponse impulsionnelle du système, si le signal d'entrée n'est pas aléatoire, la fonction d'intercorrélation renseigne sur les relations de causalité entre l'entrée et la sortie.

$$r_{xy}(k) = \frac{C_{xy}(k)}{\sigma_x \sigma_y}$$

$$C_{xy}(k) = \frac{1}{n}\sum_{t=1}^{n-k}(x_t - \bar{x})(y_{t+k} - \bar{y})$$

où C_{xy} (k) est l'intercorrélogramme, et σ_x et σ_y La fonction d'intercorrélation n'est généralement pas symétrique : r_{xy} (k) ≠ r_{yx} (k) .

- Si r_{xy} (k) > 0 pour k>0, le signal d'entrée influence le signal de sortie.
- Si r_{xy} (k) < 0 pour k>0, c'est le signal de sortie qui influence le signal d'entrée.

Lorsque le signal d'intercorrélation est symétrique et centré en k=0, cela indique que les deux signaux sont synchrones et n'ont pas de lien de causalité entre eux, leur réponse est alors dépendante d'un troisième signal. Le temps de réponse est défini comme le temps entre k=0 et le maximum de r_{xy} (k) (Figure 21).

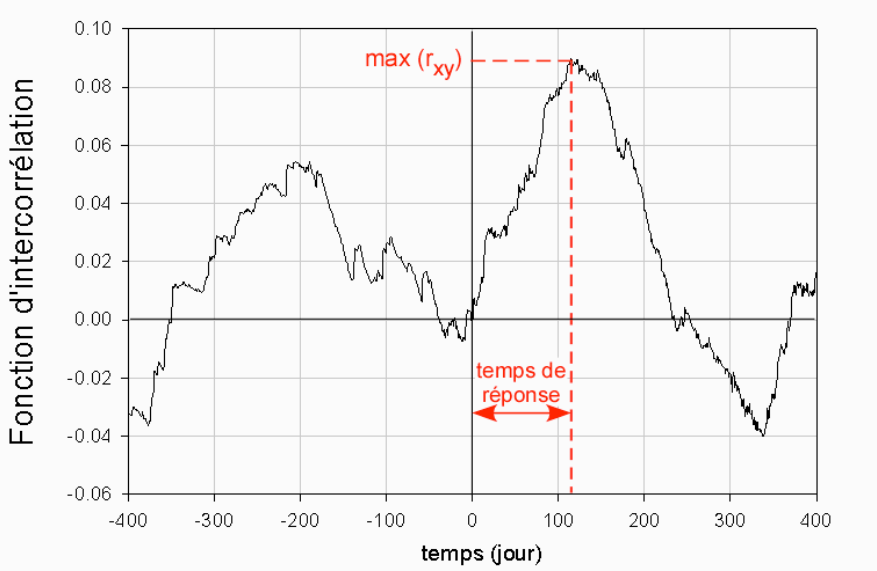


Figure 21: Exemple d'intercorrélogramme et temps de réponse estimé

3. La conductivité électrique

La conductivité électrique traduit la minéralisation totale de l'eau. Sa valeur varie en fonction de la température mais est exprimée couramment pour une température de 20°C. Elle est en relation directe avec la charge dissoute des eaux et nous renseigne sur

l'origine de celles-ci: les eaux de nappe possèdent une conductivité relativement élevée d'environ 560µS/cm tandis que les eaux de ruissellement sont quant à elles marquées par une conductivité plus faible de l'ordre de 220µS/cm environ. Le niveau guide de la conductivité électrique à 20°C d'une eau destinée à la consommation humaine est de 400µS/cm :

- 50-400µS/cm : qualité excellente
- 400-750 µS/cm : bonne qualité
- 750-1500 µS/cm : qualité médiocre mais eau utilisable
- >1500µS/cm : minéralisation excessive.

Chapitre V : Géochimie organique

1. Extraction et concentration

a. Les échantillons de sol

Pour chaque échantillon, une quantité de sol (50 à 80g en moyenne) est extraite au soxhlet (ou ballon à reflux) avec 300ml de dichlorométhane (DCM) pendant 16 heures. L'extrait est ensuite évaporé à sec à l'aide d'un évaporateur rotatif puis repris par 2ml de DCM.

b. Les échantillons d'eaux

Pour les échantillons prévus en GC-MS, un volume d'eau (variable selon les prélèvements) est extrait sous agitation magnétique en volume équivalent par du dichlorométhane. Cette étape est ainsi répétée 3 fois. L'extrait est ensuite évaporé à sec à l'aide d'un évaporateur rotatif puis repris par 2ml de dichlorométhane.
Pour les échantillons prévus en LC-MS/MS, 75ml sont extraits par une méthode d'extraction sur phase solide grâce à des colonnes de résine de Polystyrène-DivinylBenzene (PS/DVB) Chromabond HR-X (3ml ; 200mg) qui sont conditionnées avec 5ml de acétonitrile et 5ml d'eau. Après avoir ajouté l'échantillon, un rinçage avec 5ml d'eau est nécessaire suivi de 3 élutions successives avec 2ml de acétonitrile, selon le protocole fourni pour les colonnes.

c. Les échantillons de matières en suspension

Les matières en suspension, récupérées après filtration des eaux et séchage à l'étuve, sont extraites à l'aide d'un bain à ultrasons pendant 20 minutes avec du dichlorométhane (5ml de DCM pour 1g de MS). Cette opération est répétée deux fois puis l'extrait est évaporé à sec à l'aide d'un évaporateur rotatif puis repris par 2ml de dichlorométhane.

2. Analyses en GC-MS

a. Standards analytiques

Que ce soit les HAP ou les pesticides, les standards analytiques proviennent de Cluzeau Info Labo (CIL, St Foy la Grande (33), France).
Une solution d'un mélange de standards (PAH-Mix 9 dans le cyclohexane) contenant les 16 HAP recommandés par l'US-EPA a été utilisée. Cette solution contient l'ensemble des HAPs suivant à une concentration de 0,1mg/ml : naphtalène, acénaphtylène, acénaphtène, fluorène, phénanthrène, anthracène, pyrène, fluoranthène, benz(a)anthracène, chrysène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, dibenz(a,h)anthracène, benzo(g,h,i)perylene, indéno(1,2,3-cd)pyrène. Concernant le dibenzothiophène, le 1-amino-naphtalène et le benzo(b)naphto(2,3-d)thiophène, des étalons sous forme de poudre certifiée ont été dilués dans du dichlorométhane. La concentration finale obtenue est également de 0,1mg/ml. Le 4H

cyclopenta(def)phénanthrène a quant à lui été obtenu sous forme de solution préparée dans du cyclohexane pour une concentration de 0,01mg/ml.
Concernant les phytosanitaires, l'aclonifen, le diflufénicanil, l'époxiconazole, l'isoproturon et le chlortoluron, chacun d'eux ont été acquis sous forme de poudre certifiée et diluée dans du dichlorométhane, à l'exception de l'aclonifen qui a été dilué dans du cyclohexane pour obtenir une concentration finale de 1mg/ml.

b. Instrumentation et conditions analytiques

Les analyses ont été effectuées par l'intermédiaire d'une chromatographie en phase gazeuse de type Agilent 6890 series couplée à un spectromètre de masse Agilent 5973 series. Celle-ci est équipée d'une colonne capillaire de silice fondue (Optima 5MS (apolaire) (Macherey-Magel): longueur 30m x diamètre interne 0,25mm x épaisseur de film 0,25µm). Le gaz vecteur est l'hélium et la pression dans la colonne est maintenue de telle sorte de maintenir un débit gazeux de l'ordre de 0,7ml/min. L'injecteur et la ligne de transfert sont maintenus respectivement à 280°C et 230°C. Les volumes d'injection sont de 1µl en mode sans diviseur (splitless). La température de la colonne est maintenue pendant 2 minutes à 70°C puis augmente par palier de 8°C/min jusqu'à 280°C où la température est maintenue pendant 10 minutes. Le spectromètre de masse est utilisé en ionisation électronique et tous les spectres sont acquis pour des m/z (rapport sur charge) compris entre 50-700.

c. Identification et quantification

Les molécules ont été identifiées par l'intermédiaire de leur temps de rétention associé à leur masse spectrale par rapport à ceux déterminés pour les étalons analytiques seuls (Figure 22).

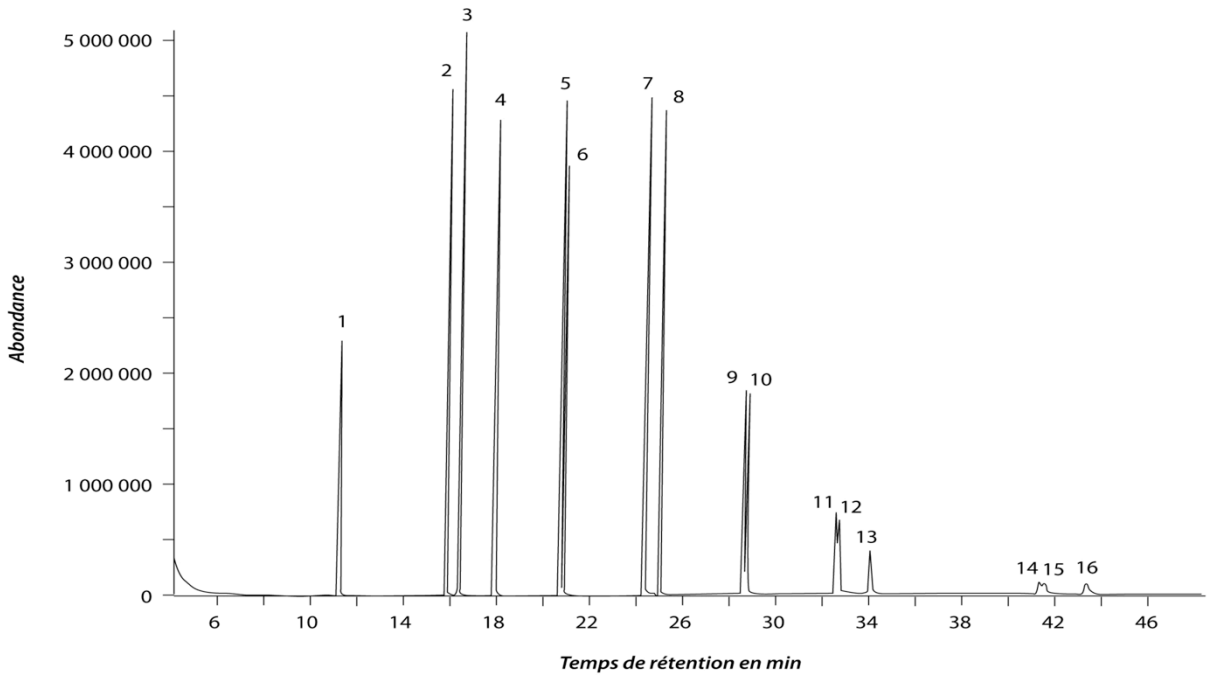


Figure 22: Spectre des HAP : (1) Naphthalène, (2) Acénaphthylène, (3) Acénaphthène, (4) Fluorène, (5) Phénanthrène, (6) Anthracène, (7) Fluoranthène, (8) Pyrène, (9) Benzo(a) Anthracène, (10) Chrysène, (11) benzo(b)fluoranthène, (12) benzo(k)fluoranthène, (13) Benzo(a)pyrène, (14) dibenz(a,h)anthracène, (15) benzo(g,h,i)perylene, (16) indéno(1,2,3-cd)pyrène

La quantification a été réalisée par la méthode des standards internes avec : (i) l'acénaphthène-d10 permet la quantification du naphtalène, acénaphthylène, acénaphthène et du fluorène ; (ii) le phénanthrène-d10 utilisé pour le phénanthrène, l'anthracène, le fluoranthène et le pyrène ; (iii) le chrysène- d12 utilisé pour le chrysène et le benzo(a)anthracène et (iv) le pérylène-d12 pour le reste des HAPs.

3. Analyses en LC-MS/MS

a. Standards analytiques

Les mêmes poudres certifiées des phytosanitaires que précédemment ont été diluées dans de l'acétonitrile pour permettre une analyse en chromatographie en phase liquide couplée à un spectromètre de masse en tandem.

b. Instrumentation et conditions analytiques

Les analyses ont été effectuées par l'intermédiaire d'une chromatographie en phase liquide couplée à un spectromètre de masse en tandem de type Agilent 6410 Triple Quad MS. Celle-ci est équipée d'une pré-colonne de silice greffée (Nucleodur 100-5 C18ec) et d'une colonne de silice greffée (Nucleodur 100-5 C18ec) d'une longueur de 150 mm et d'un diamètre interne de 4,6 mm. La phase mobile A est constituée d'acétonitrile tandis que la phase B est constituée d'un mélange d'eau et d'acide formique (5mM) (v/v). Le volume injecté est de 50µl. La colonne est thermostatée à 25°C et l'élution est réalisée en mode isocratique à un débit de 1ml/min.

Le spectromètre de masse est utilisé en ionisation par électronébulisation (ESI ou Electrospray Interface) pour lequel la température de la source est de 350°C et le débit du gaz vecteur est de 9l/min. Des réglages supplémentaires sont réalisés: pression du nébuliseur = 40 psi, Delta EMV = 200V, Capillary = 4000V. L'analyse MS/MS est menée en mode MRM (Multiple Reaction Monitoring) (ions parents et produits).

c. Identification et quantification

Les molécules ont été identifiées par l'intermédiaire de leur temps de rétention associé à leur masse spectrale par rapport à ceux déterminés pour les étalons analytiques seuls (Figure 23).

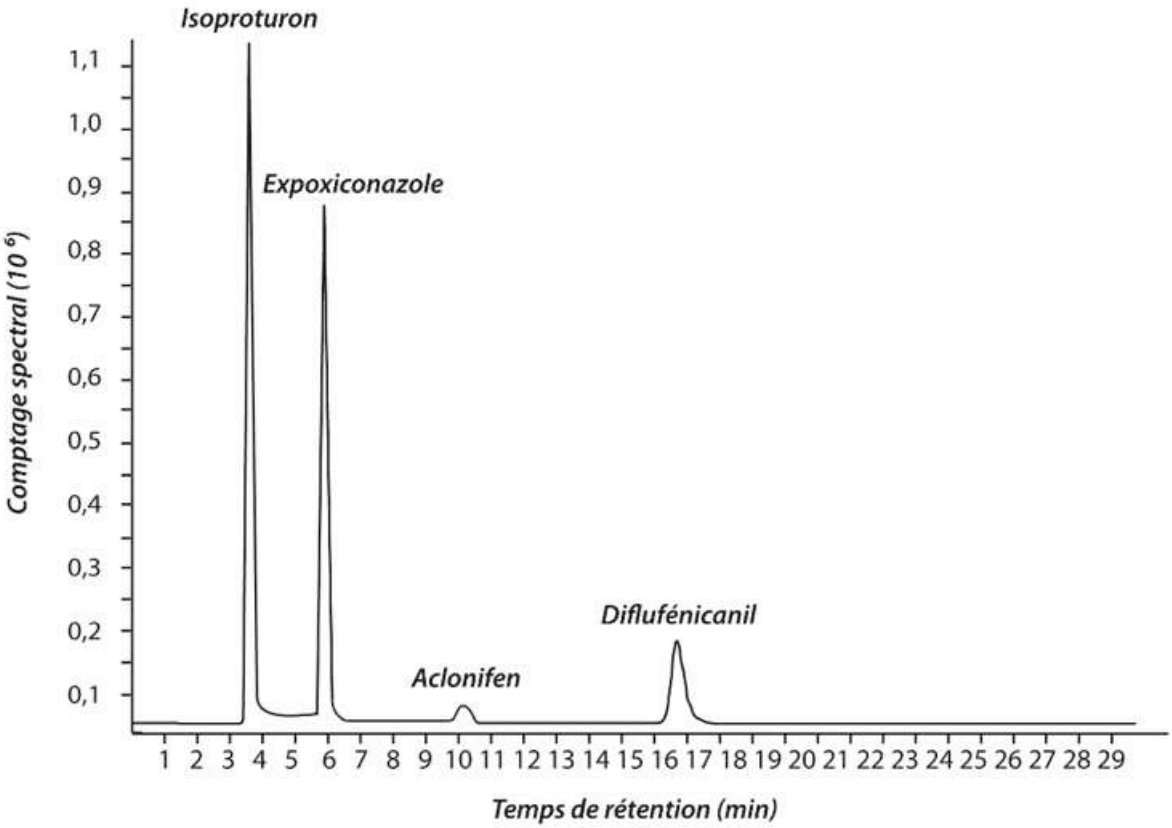


Figure 23: Spectre des pesticides

PARTIE 3

Caractérisation des formations superficielles et du fonctionnement hydrologique des bassins versants

La capacité de fixation des sols vis à vis des contaminants dépend de la caractérisation des formations superficielles. Ainsi, diverses méthodes ont été utilisées : la granulométrie laser pour caractériser la texture des matériaux (hors silex), la diffractométrie à rayons X pour définir la composition minéralogique des argiles et la Pyrolyse Rock Eval pour quantifier le carbone organique total et qualifier la nature et le degré d'évolution des matières organiques.

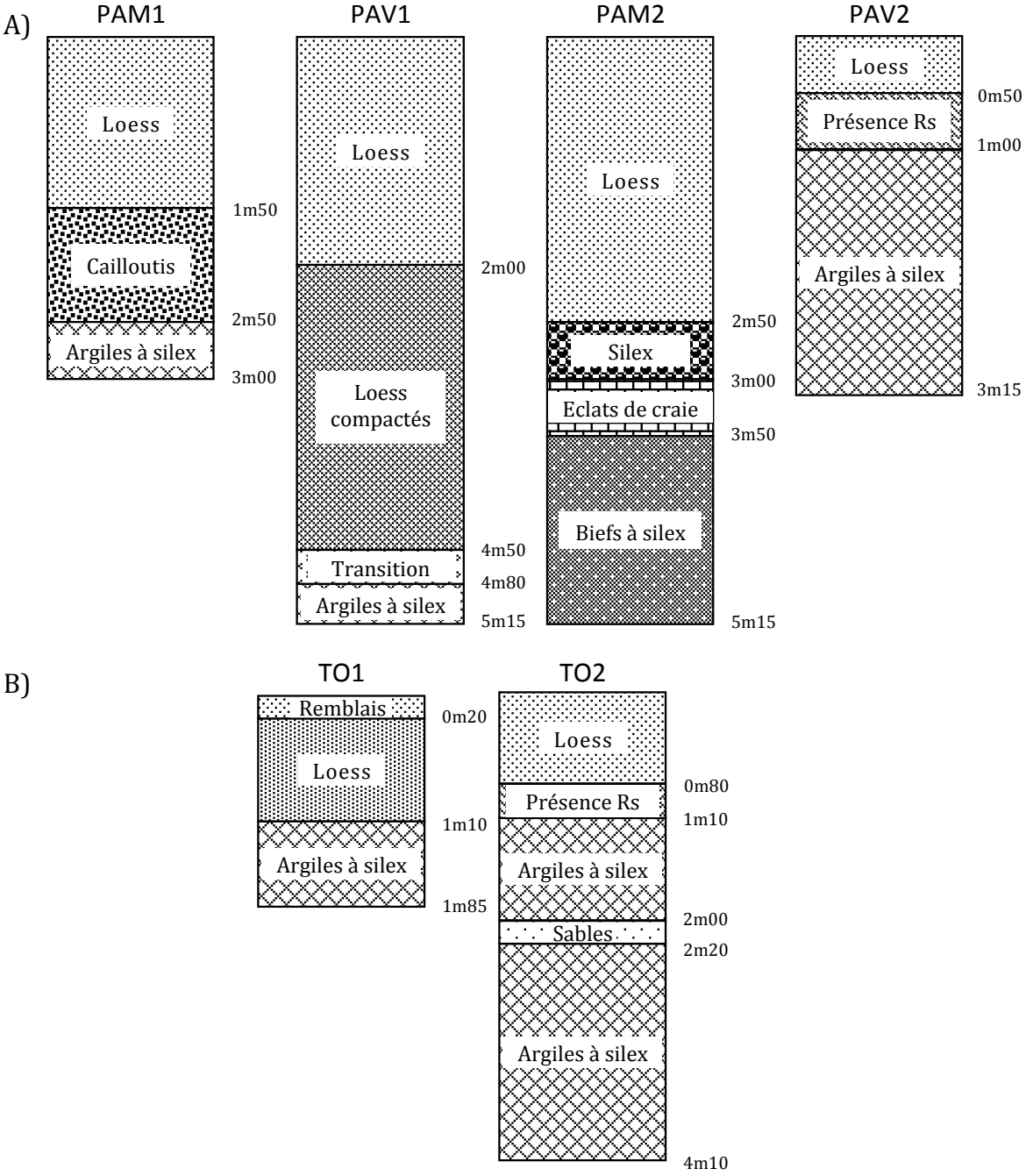
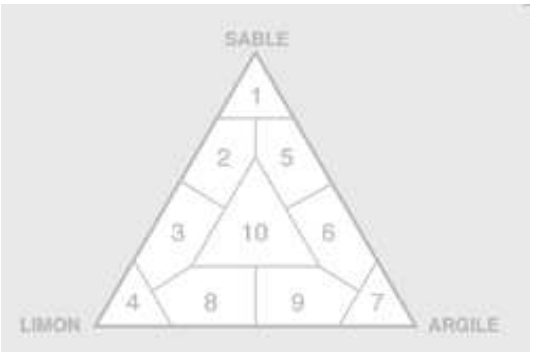


Figure 24: Profils lithologiques issus de l'implantation des piézometres (A) sur le bassin versant des Varras (PA) et (B) sur le bassin versant du Bec (TO).

Ces mesures physiques ont été appliquées sur les échantillons de sols prélevés lors de l'implantation des piézomètres. Des profils lithologiques ont aussi été établis visuellement lors de l'échantillonnage (Figure 24).

1. Les classes granulométriques

La granulométrie laser est réalisée au sein de l'UMR M2C Caen. La classification de Wentworth (1922), l'une des plus populaires en sédimentologie, comprend quatre classes principales de particules : les graviers (Ø > 2mm), les sables (64µm <Ø< 2mm), les limons (2µm <Ø< 64µm) et les argiles (Ø <2µm). Afin d'obtenir une description qualitative de la texture, les résultats de la classification de Wentworth sont utilisés sur des diagrammes ternaires selon la nomenclature de Shepard (1954) (Figure 25).



1 Sable	3 Limon sableux	5 Sable argileux	7 Argile	9 Argile Limoneuse
2 Sable Limoneux	4 Limon	6 Argile sableuse	8 Limon argileux	10 Sédiments mixtes

Figure 25: Diagramme ternaire déterminant la texture des sols selon Shepard (1954)

D'un point de vue général, les sols des deux bassins versants sont essentiellement composés de limons argileux (Figure 26).

Dans le détail, quelques différences doivent être signalées. Le profil de PAM1 montre qu'en profondeur les limons argileux tendent à être remplacés par des argiles limoneuses. Dans la même ravine, le profil de PAV1 présente une évolution texturale moins marquée avec notamment une lentille de limons sableux (40-50cm) au milieu des limons argileux. En revanche, la présence d'argiles limoneuses en profondeur se retrouve sur les deux profils avec une augmentation des teneurs en graviers et cailloutis de silex non visibles sur ce type de diagramme.

La deuxième ravine du bassin versant des Varras présente des textures différentes. PAM2 est composé de limons argileux sur les 4 premiers mètres du profil puis de sables limoneux à la base du forage. PAV2 est composé de sables en subsurface puis de sédiments mixtes (mélange de sables, limons et argiles) et enfin de limons argileux selon un axe vertical.

Les classes granulométriques déterminées sur le bassin versant des Varras soulignent la différence de profil de PAM2 comme l'analyse visuelle lors des prélèvements le suggérait.

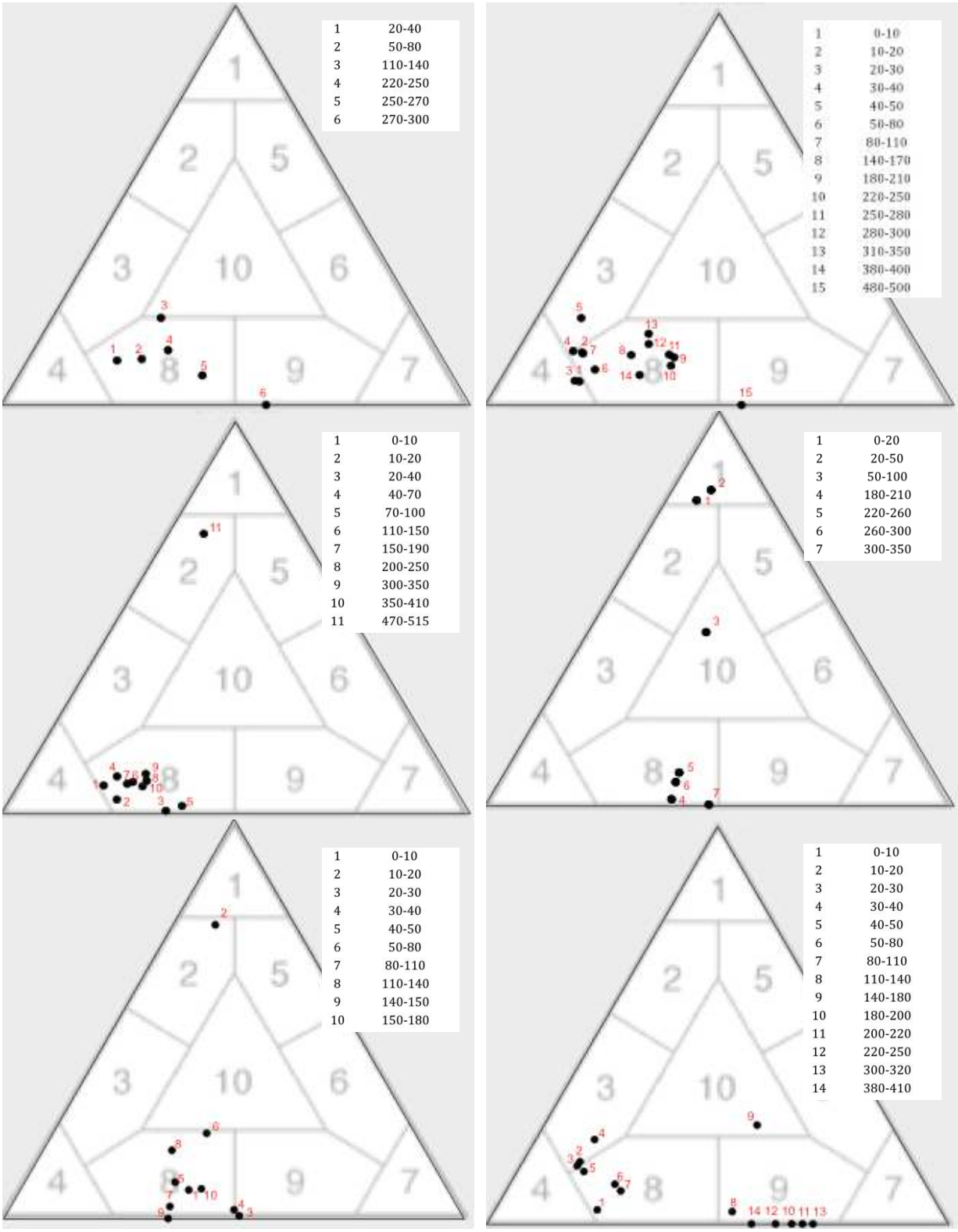


Figure 26: Diagrammes ternaires représentant les classes granulométriques des profils lithologiques de chaque piézomètre (la représentation ne prend pas en compte la part de cailloutis ex PAM2 en dépit de son importance en terme de conductivité hydraulique)

Le bassin versant du Bec présente des profils lithologiques différents entre les deux piézomètres. Le profil de TO1 est composé de limons argileux dans lesquels s'intercale une lentille de sable limoneux (10-20 cm). Le profil de TO2 est complexe, probablement à cause du labour effectué sur la parcelle. En effet, bien qu'éloigné du bord de la parcelle,

le sol a été remanié avant l'implantation du piézomètre. Les premiers centimètres (jusqu'à 180cm) sont un mélange de limons argileux, limons sableux et de sédiments mixtes. En dessous de 180cm, le sol est composé d'argiles limoneuses sur les derniers centimètres.

2. La composition argileuse

La composition argileuse est obtenue par analyse en DRX réalisée au sein du laboratoire Géosystèmes de l'Université de Lille 1. Les minéraux argileux appartiennent à la famille des phyllosilicates ou silicates en feuillet. Leur structure est un empilement de couches tétraédriques et octaédriques. L'agencement de ces couches permet de distinguer trois principaux types de minéraux : (i) Type 1 :1 pour la famille des Kaolinites ; (ii) Type 2 :1 pour la famille des Illites et des Smectites et (iii) Type 2 :1 :1 pour la famille des Chlorites. Les minéraux interstratifiés se caractérisent par la superposition, selon un empilement vertical, de deux ou plus types de couches (Eslinger et Peaver, 1988).

Les analyses minéralogiques de la fraction inférieure à 2 microns présentent l'ensemble des caractéristiques de la composition argileuse des profils de chaque piézomètre (Tableau 11). Les échantillons traités proviennent d'un mélange des 40 premiers centimètres de chaque profil piézométrique.

A	PAV1	PAM1	PAV2	PAM2	TO2	TO1
Chlorite	19	21	14	15	12	0
Illite	41	46	40	46	50	33
Kaolinite	29	33	36	29	28	32
Smectite	0	0	0	0	0	35
Interstratifiés Illite/Chlorite	10	10	10	10	10	0
Minéraux accessoires	Quartz - Feldspaths					Quartz - Goethite

B	Craie	Rs	Loess
Chlorite	0	0	0 - 10
Illite	5 - 20	0 - 15	15 - 30
Kaolinite	0 - 2	30 - 95	15 - 25
Smectite	80 - 95	5 - 60	45 - 60

Tableau 11 : Composition argileuse (%) de la fraction inférieure à 2 microns des profils de chaque piézomètre (A) et des formations superficielles dans la région d'après Laignel, 2003

Les résultats sont quasi-identiques pour 5 des 6 profils. L'ensemble des profils des Varras plus le profil de TO2 ont comme composition argileuse : (i) Illite (41 à 50%) ; (ii)

Kaolinite (28 à 36%) ; (iii) Chlorite (12 à 21%) ; (iv) Interstratifiés Illite/Chlorite (10%). Cette composition met en avant l'absence de smectite dans les sols agricoles étudiés. Seul le profil de TO1 est composé de smectite (35%) associée à de l'illite (33%) et à de la kaolinite (32%).

Ces valeurs soulignent une composition argileuse différente de celle recensée dans la littérature.

Ces informations nous renseignent sur la capacité de rétention de argiles. En effet, la smectite est la seule argile possédant 3 couches d'équidistance variable impliquant des propriétés gonflantes associées à une importante surface spécifique (8.10^6 $m^2.kg^{-1}$). Ces propriétés structurales font de la smectite, l'argile ayant la plus grande capacité d'adsorption (Bailey et White, 1970).

3. La géochimie du cortège argileux

L'analyse du cortège argileux montre la prédominance de l'illite dans les sols étudiés mais ne permet pas de déterminer les sources potentielles de cette argile. Les analyses des éléments majeurs de la fraction inférieure à 2 microns rendent possible cette distinction. En effet, les synthèses de Laignel (2003) et Laignel et al. (2004) sur les sources potentielles de sédiments dans l'Ouest du Bassin de Paris (incluant le bassin versant aval de la Seine) ont permis de distinguer des signatures géochimiques des différentes sources sédimentaires potentielles (craie, loess et résidus à silex) (Figure 27).

Les loess purs peu argileux ont une signature chimique bien ciblée formant un nuage de points resserré proche du pôle SiO_2. Les fractions fines insolubles des craies présentent une signature géochimique plus étalée qui correspond à la nature des niveaux stratigraphiques de craie avec aussi des pourcentages d'argiles différents : cela conduit donc à un étirement du nuage de points entre le pôle SiO_2 et le pôle Al_2O_3. La dispersion des nuages de points des RS, en fonction des secteurs échantillonnés traduit le mélange entre la part autochtone des résidus de dissolution des niveaux de craie concernés avec les apports liés au contexte géochimique de cette karstification et les contaminations par les formations de recouvrement, en particulier des loess : ces conditions sources expliquent une dispersion accrue par rapport au nuage de point des craies.

Le nuage des points des échantillons des forages étudiés traduit un étirement comparable à celui des sources initiales des craies et conforme aux textures plus ou moins argileuses : ex. nuage TO2 incluant les échantillons les plus argileux (Figure 27).

Les signatures des sols montrent la prédominance des argiles à silex dans les échantillons et expliquent l'importance de l'illite et de la kaolinite dans la composition argileuse.

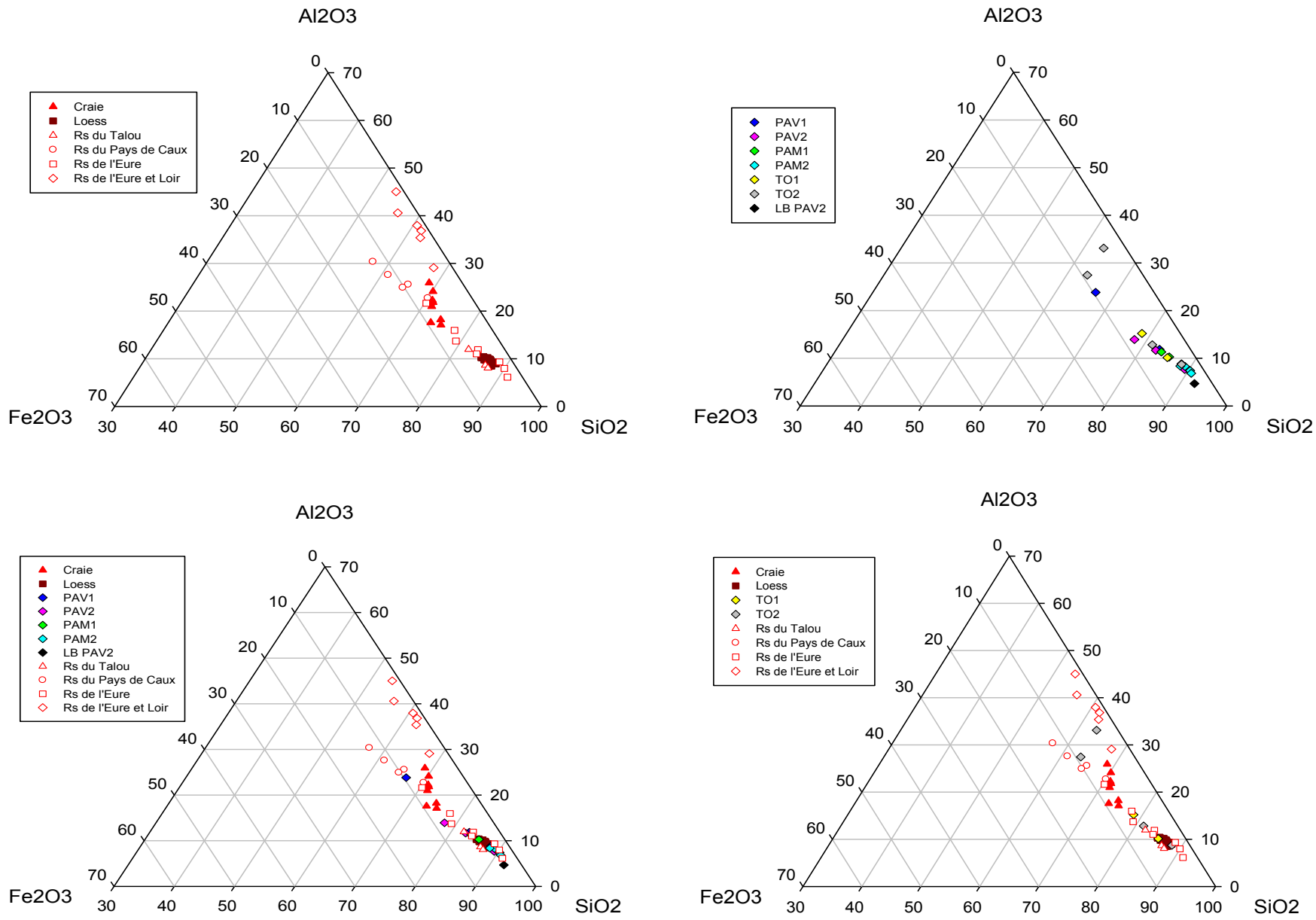


Figure 27: Diagrammes ternaires de la composition chimique des sols comparées à celles des sources sédimentaires potentielles

4. La teneur en matière organique

Les analyses des sols par la Pyrolyse Rock Eval 6 (PyRE6 ou RE6) contribuent à fournir plusieurs données pour la caractérisation de la matière organique.

La première est le COT ou Carbone Organique Total. La représentation des profils de carbone organique dans le sol montre des faibles valeurs (Figure 28). En effet, la limite de significativité des valeurs données par l'analyse est de 0,1% matérialisée par le trait rouge. Or, pour la majorité des points, les valeurs sont en dessous du seuil de significativité. Le seul profil présentant des valeurs au dessus de cette limite est le piézomètre PAM2, avec des valeurs néanmoins très faibles puisqu'inférieures à 0,4%.

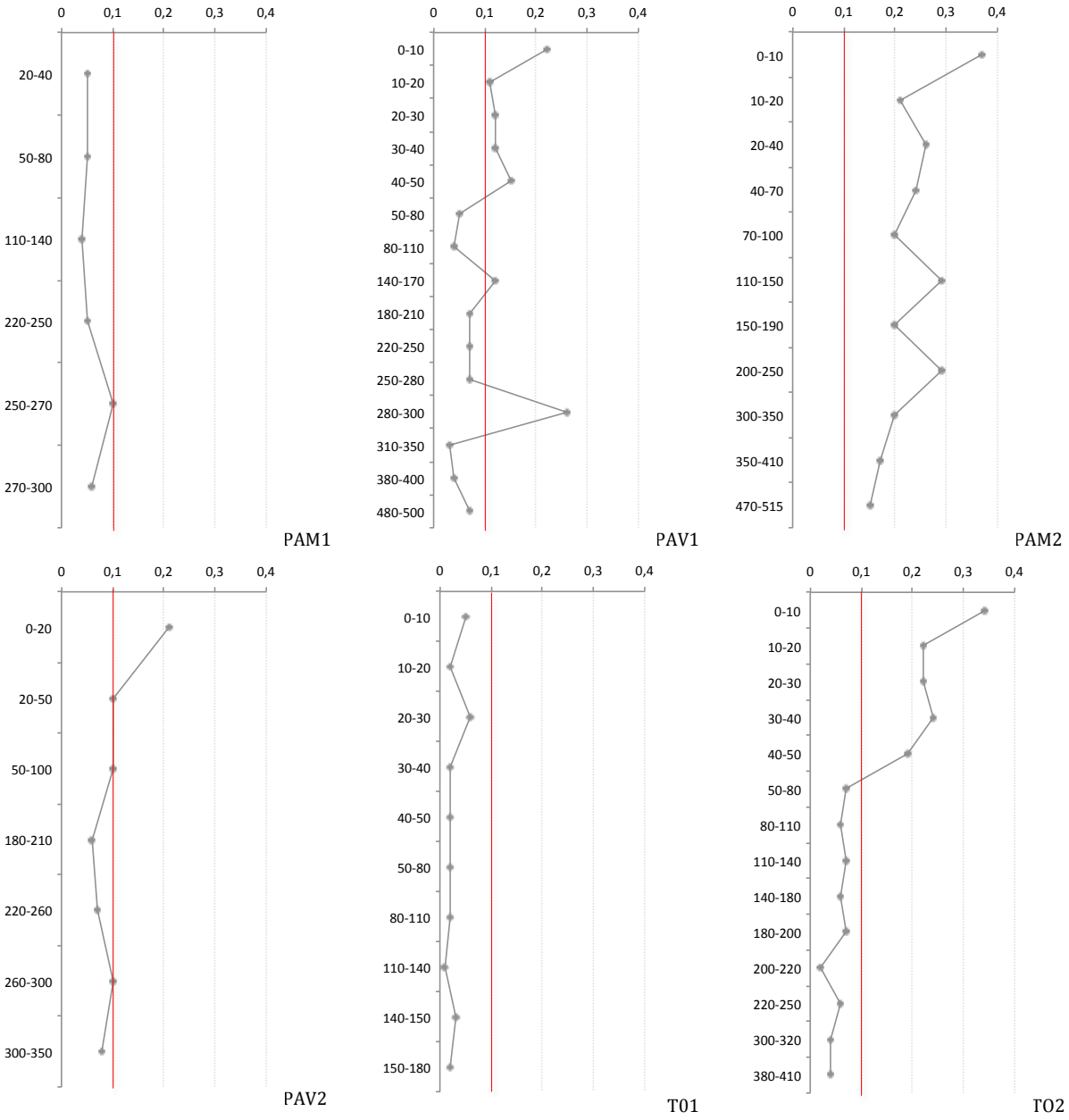


Figure 28: Représentation de la teneur en COT (%) en fonction de la profondeur (cm) pour chacun des piézomètres. La ligne rouge indique la valeur seuil en deçà de laquelle les valeurs ne sont pas significatives.

Les données obtenues par la PyRE6 comprennent également un indice d'hydrogène (IH) et un indice d'oxygène (IO). Ces indices permettent de déterminer l'origine et le taux de transformation (MO plus ou moins dégradée) par les processus d'altération qui ont lieu en surface (e.g. hydrolyse, biodégradation, oxydation) de la matière organique grâce au pseudo-diagramme de Van Krevelen. Compte tenu des valeurs de COT dans les sols, seul le piézomètre PAM2 est analysé (Figure 29).

Les points se situent au niveau de la matière organique de type III d'origine terrestre. Cette matière organique est le résultat d'une accumulation de matériel issu de végétaux supérieurs (Di-Giovanni et al., 1999 ; Disnar et al., 2003). Les échantillons proviennent de sols agricoles, la culture de graminées permet d'expliquer la présence de ce type de matière organique. Néanmoins, la matière organique de type III peut également correspondre à de la matière organique de type I et II très dégradée.

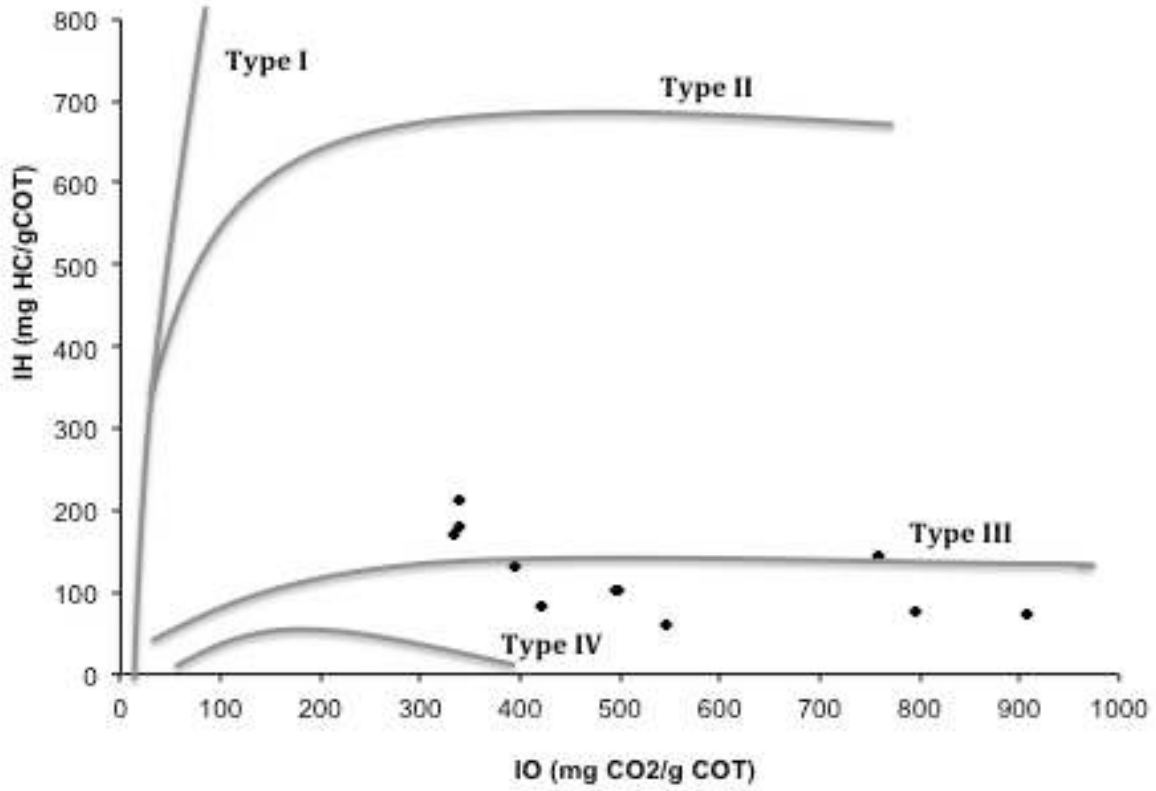


Figure 29: Pseudo-diagramme de Van Krevelen des données du piézomètre PAM2.

Le diagramme IH vs Tmax (Figure 30) permet d'estimer le degré de résistance (MO labile vs MO récalcitrante) de la MO vis à vis de processus d'altération ultérieurs. Dans ce diagramme, si la valeur de Tmax est supérieure ou égale à 430°C (Disnar et al., 2003) alors la MO est supposée plus réfractaire (ou récalcitrante) que celle dont le Tmax est inférieur à cette température. En d'autres termes, ce diagramme fixe une limite théorique de la résistance de la matière organique vis à vis d'une quelconque dégradation en domaine supergène.

Dans le cadre de notre étude, la matière organique contenue dans les sols est faible (COT<0,4%), et montre des Tmax<430°C. Cette MO proviendrait selon toute

vraisemblance de l'accumulation de matériel issu de l'agriculture par l'intermédiaire des graminées (Type III).

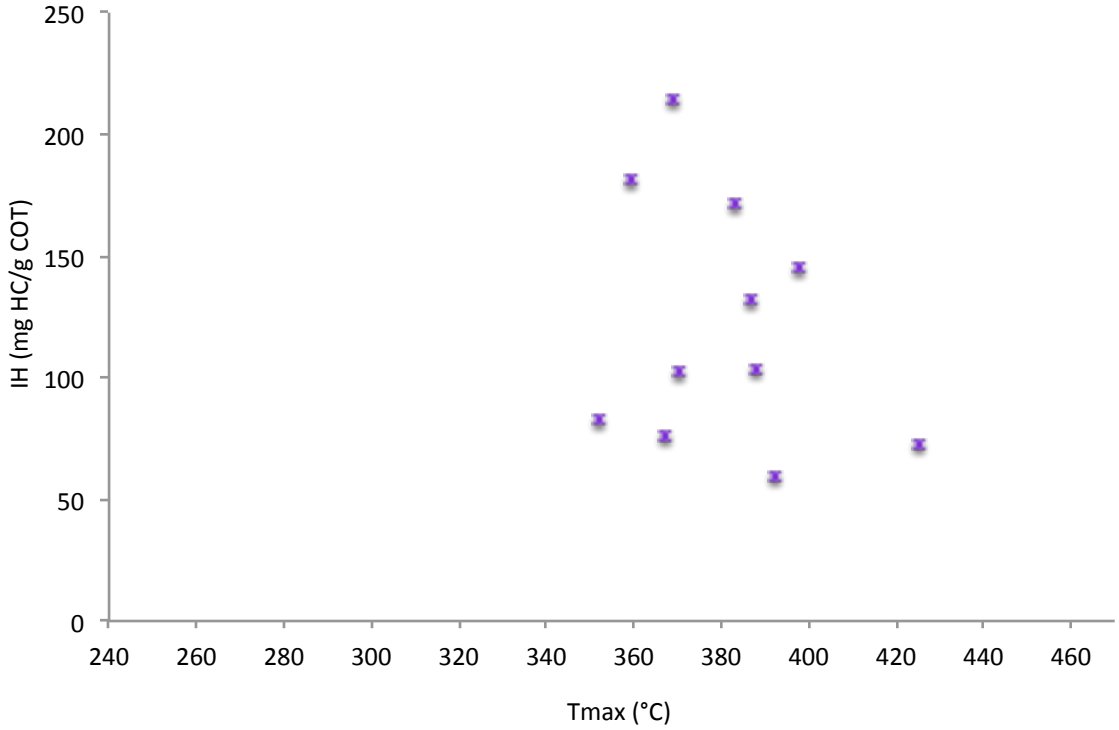


Figure 30: Diagramme IH versus Tmax sur l'ensemble des échantillons de sols du profil PAM2.

5. Conclusion partielle

La caractérisation des formations superficielles par des mesures physiques a permis de déterminer le pouvoir théorique de rétention des sols. La faible teneur en carbone organique total (<0,4%), l'absence de smectite et la texture dominante de limons argileux font des sols agricoles étudiés des sols à faible capacité théorique de fixation des composés organiques.

1. Réactivité du bassin durant la période étudiée

a. La pluviométrie

Les données journalières de pluviométrie proviennent de Météo France. La localisation de plusieurs pluviomètres dans le département de l'Eure a permis d'obtenir des données géographiquement précises avec la station de Routot à proximité des piézomètres du bassin versant des Varras et la station du Neubourg à proximité de ceux du bassin versant du Bec.

Ces données ont ensuite été comparées aux normales de la station de Boos (Varras) et de la station d'Evreux (Bec) (Figures 31 et 32). Les normales correspondent aux moyennes calculées sur la période 1971-2000. La normale annuelle à la station de Boos est de 820,6mm alors que celle de la station d'Evreux est de 611,7mm.

Sur les années de mesures pour lesquelles les chroniques sont complètes, soit les années 2009 et 2010, les tendances sont opposées pour les deux bassins. Le cumul annuel sur le bassin versant des Varras est inférieur aux normales avec 701,8mm en 2009 et 804,9mm en 2010 pour une normale annuelle à 820,6mm. En revanche, le cumul annuel sur le bassin versant du Bec est supérieur aux normales avec 645,9mm en 2009 et 650,5mm en 2010 pour une normale annuelle de 611,7mm.

La comparaison mensuelle des cumuls de précipitations permet de se focaliser sur les tendances observées en période « sèche » et en période « humide ».

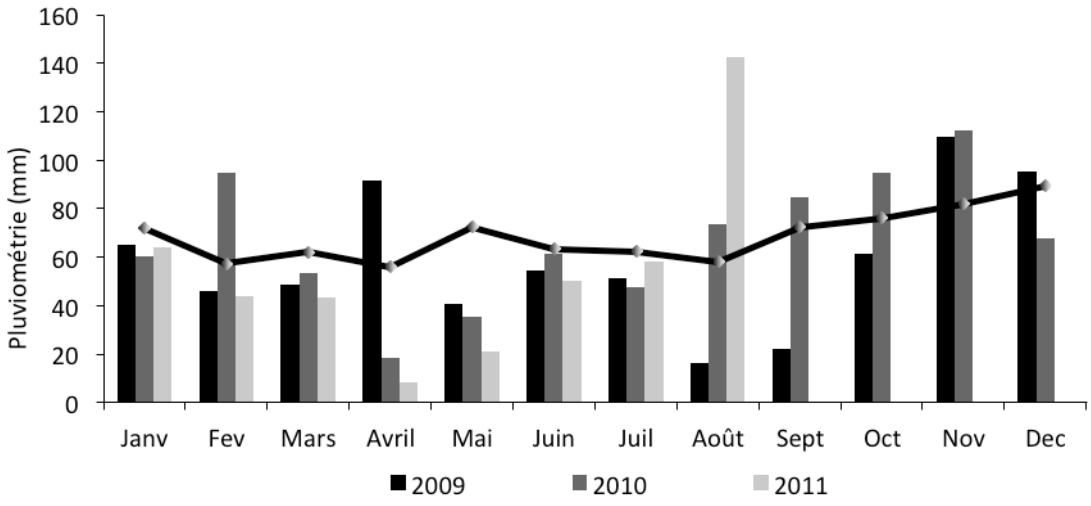


Figure 31: Comparaison sur le bassin versant des Varras des cumuls mensuels de précipitations (histogramme en barres) entre 2009, 2010, 2011 par rapport aux normales (courbe) sur la station de Boos.

Sur la station de Routot (Figure 31), les cumuls mensuels sont globalement inférieurs sur les trois années aux normales pour les 7 premiers mois de l'année à l'exception d'avril 2009 et de Février 2010. La période hivernale et la période printanière tendent à devenir des périodes « sèches ». En revanche, la fin de l'été et l'automne tendent à

devenir des périodes « humides » notamment en 2010 où les cumuls ont systématiquement dépassés les normales. Le mois d'août 2011 confirme cette tendance avec un cumul 3 fois supérieur à la normale.

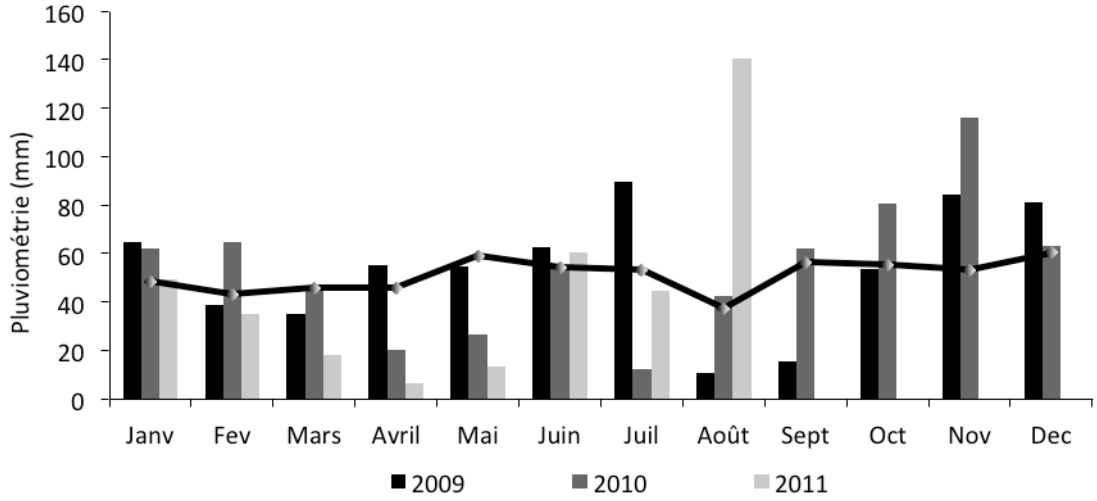


Figure 32: Comparaison sur le bassin versant du Bec des cumuls mensuels de précipitations (histogrammes en barres) entre 2009, 2010, 2011 par rapport aux normales (courbe) sur la station d'Evreux.

Ce comportement se retrouve sur le bassin versant du Bec (Figure 32) avec des cumuls proches des normales sur les premiers mois de l'année puis des valeurs de cumuls qui surpassent les normales sur la fin de l'année. Le cumul exceptionnel sur le mois d'août 2011 est du même ordre de grandeur que celui des Varras.

Ces cumuls de précipitations permettent de mettre en avant les périodes automnale et hivernale comme périodes clés des pluies efficaces.

b. Le niveau d'eau

La mise en place de piézomètres permet d'échantillonner les eaux libres des formations superficielles. Le suivi hydrologique des eaux (Figure 33), présentes dans les piézomètres, met en évidence la succession de phases de saturation en eaux des sols à la suite d'épisodes pluvieux efficaces puis à la perte d'humidité lors des périodes peu pluvieuses en fonction des paramètres d'évaporation (température, vent et humidité de l'air) et d'évapotranspiration (activité des végétaux).

Les piézomètres de la ravine 1 du bassin versant des Varras présentent 3 phases de saturation en eau du sol : (i) Juin 2009 à la suite d'un orage le jour et la nuit précédents ; (ii) sur la période allant de décembre 2009 à mars 2010 inclus et (iii) sur la période allant de novembre 2010 à février 2011 inclus.

Les piézomètres de la ravine 2 du bassin versant des Varras ne présentent pas ces phases de saturation. Le piézomètre PAM2 n'a d'ailleurs quasiment jamais contenu d'eau pour les 2 années de prélèvements. A contrario, le piézomètre PAV2 a la particularité de n'avoir jamais été sec mais n'a atteint qu'une seule fois le seuil de saturation en eau sur l'ensemble des campagnes de prélèvements en janvier 2010.

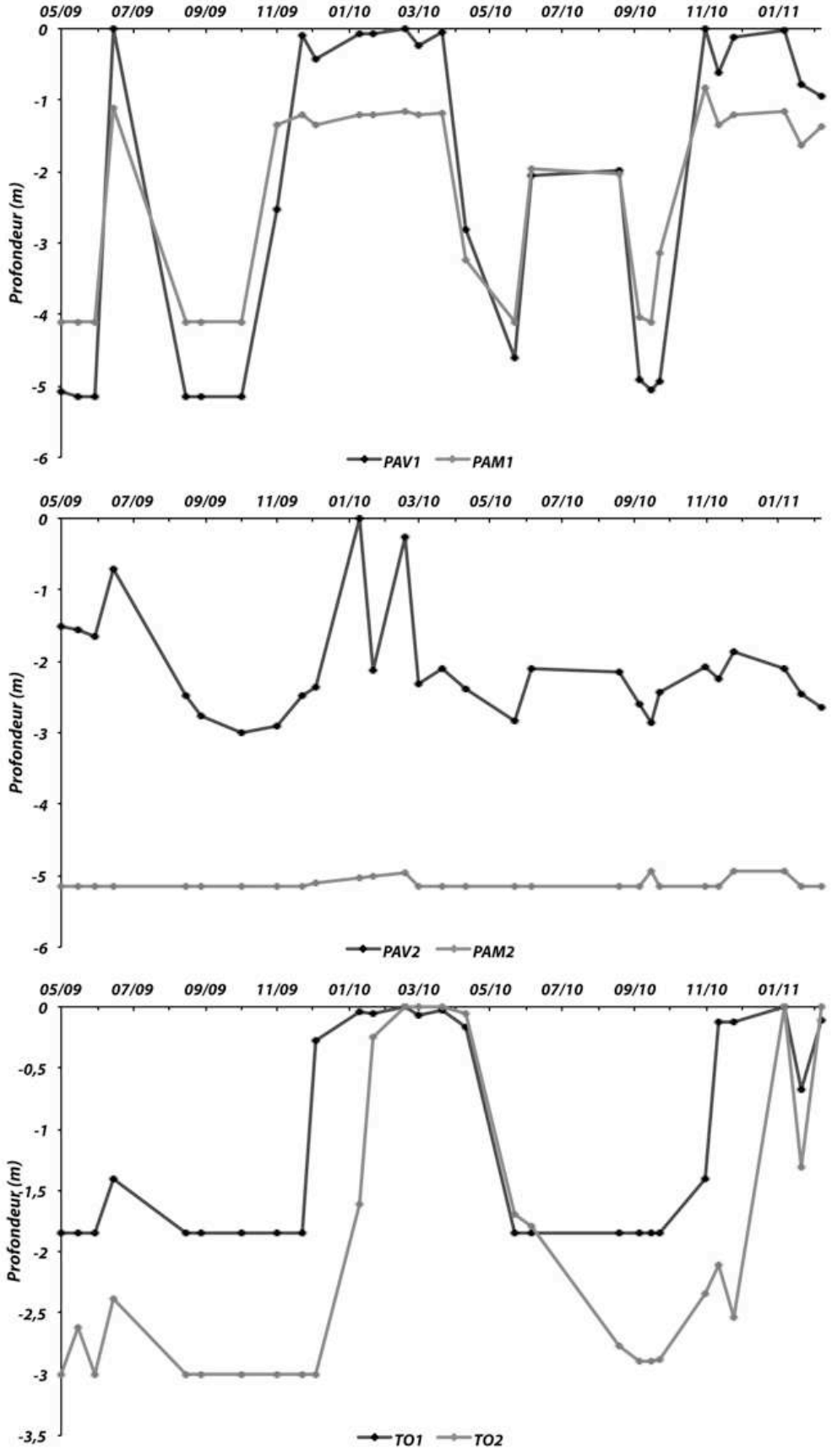


Figure 33: Evolution des hauteurs d'eau (m) dans les piézomètres selon le profil des carottes

Les piézomètres du bassin versant du Bec se comportent comme les piézomètres de la ravine 1 du bassin versant des Varras en présentant des phases de saturation en eau du sol sur les mêmes périodes de l'année.

L'étude de l'évolution du niveau d'eau traduit l'hétérogénéité spatiale des capacités de stockage et de conductivité hydraulique dans les piézomètres. Dans le cas de PAM2, cette hétérogénéité suggère la proximité probable d'un point d'infiltration de type pseudobétoire c'est-à-dire un point de soutirage en eau mais sans soutirage en matériaux (Jardani et al., 2006). Une autre hypothèse peut être formulée pour cette anomalie. Le profil lithologique, n'étant pas conforme aux autres avec une très forte épaisseur de limons, pourrait provenir d'une ancienne bétoire remblayée artificiellement mais dont la drainance hydrologique a été maintenue.

Cette hypothèse peut être étudiée par le calcul du gradient hydraulique et le suivi de son évolution entre le piézomètre amont et le piézomètre aval dans chacune des deux ravines du bassin versant des Varras.

Entre les piézomètres PAM1 et PAV1, le gradient hydraulique présente des valeurs stables autour de 0,03 quelque soit la date de prélèvement. Ceci suggère l'existence d'une connexion relativement rapide entre les deux piézomètres avec un sens d'écoulement allant de PAM1 vers PAV1.

En revanche, entre les piézomètres PAM2 et PAV2, le gradient hydraulique évolue au cours du temps. A titre d'exemple, durant l'hiver 2009-2010, le gradient hydraulique a augmenté en un mois passant de 0,07 (15/12/09) à 0,13 (21/01/10), puis a chuté en revenant à 0,07 (02/02/10) 15 jours plus tard. Cette succession de phases se poursuit début mars 2010 avec une nouvelle augmentation du gradient hydraulique atteignant 0,12 (01/03/10) puis une diminution et un retour à une valeur de 0,07 (12/03/10).
Ainsi, dans cette ravine, l'augmentation du gradient hydraulique induit une augmentation du niveau d'eau dans PAV2 et réciproquement une diminution du gradient hydraulique induit une diminution du niveau d'eau. Ceci implique que l'écoulement se produit dans le sens PAV2 vers PAM2.
L'étude de la variation du gradient hydraulique appuye l'hypothèse de la présence d'une pseudobétoire aspirant les eaux libres des formations superficielles au niveau du piézomètre PAM2.

c. Evolution de la conductivité électrique

La conductivité électrique de l'eau est utilisée comme un traceur qui permet de détecter les apports d'eau de ruissellement pluvial dans les eaux libres ou gravitaires des formations superficielles.

Les valeurs de conductivité électrique sont différentes selon le lieu de mesure (Figure 34). La différence entre les deux ravines du bassin versant des Varras est notable avec des valeurs allant jusqu'à 1980µS/cm (PAM1, 21/01/10) et 1683µS/cm (PAV1, 02/02/10) pour la ravine 1 et « seulement » jusqu'à 654µS/cm (PAV2, 30/04/09) et 187µS/cm (PAM2, 06/12/10) pour la ravine 2. Cette différenciation existe aussi en ce qui concerne les minima avec des valeurs plus faibles pour la ravine 2 (74,5µS/cm

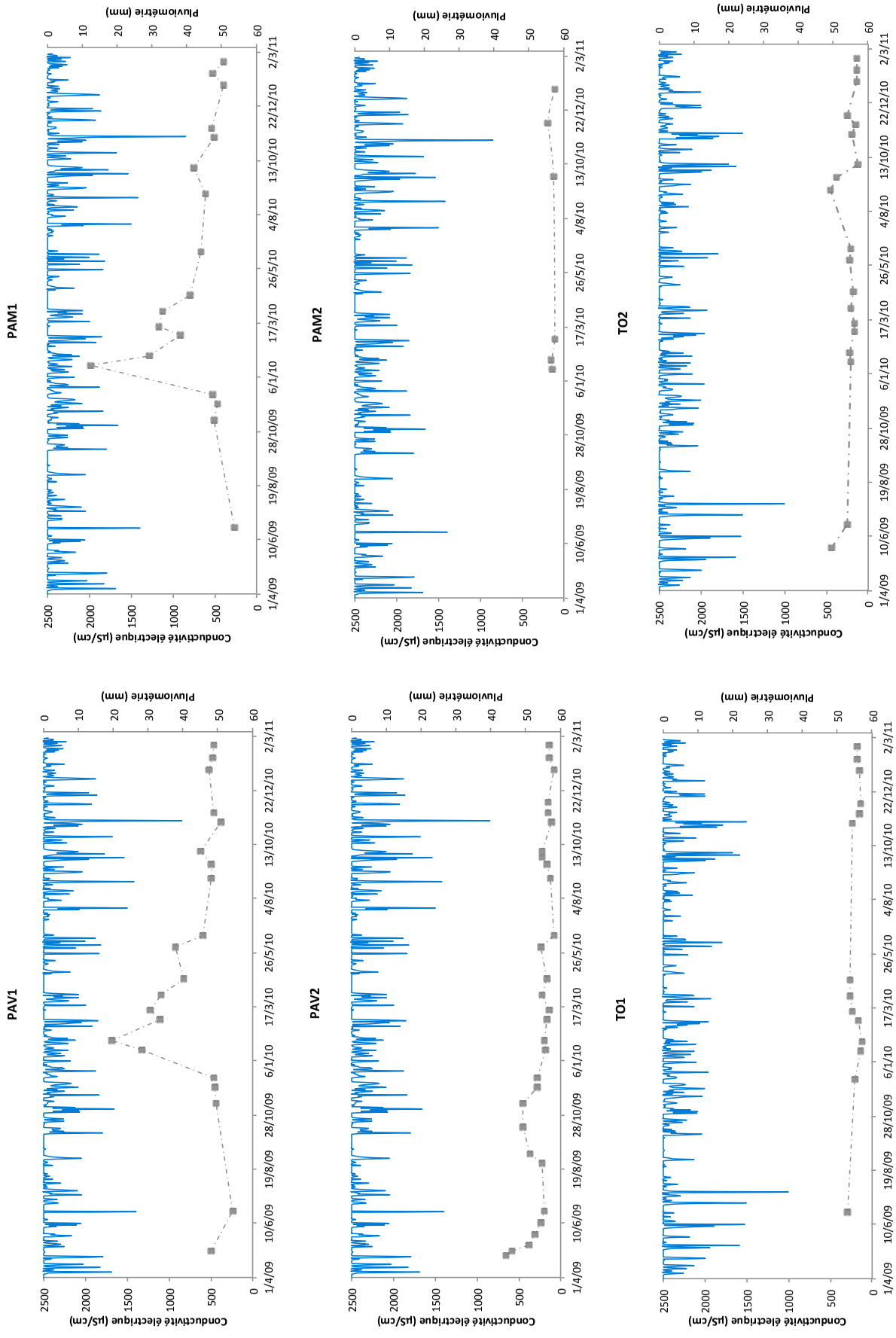


Figure 34: Evolution de la conductivité électrique dans les eaux libres des formations superficielles de chacun des piézomètres

(PAV2) et 108,3µS/cm (PAM2) en date du 18/01/11) que pour la ravine 1 (240µS/cm (PAV1) et 260,5 µS/cm (PAM1) en date du 26/06/09).

Les valeurs de conductivité sur le bassin versant du Bec sont du même ordre de grandeur que la ravine 2 des Varras avec des mimimums de 119µS/cm (TO1, 02/02/10) et 120µS/cm (TO2, 04/10/10) pour des maximums atteignant 449 µS/cm (TO2, 31/08/10) et 292,5 µS/cm (TO1, 26/06/09).

Les valeurs médianes consolident la disparité entre les piézomètres de la ravine 1 et les autres piézomètres. En effet, les valeurs médianes de la ravine 1 sont de l'ordre de 500 µS/cm (PAM1 : 574µS/cm et PAV1 : 497µS/cm) alors que pour les autres piézomètres, les valeurs sont comprises globalement entre 130 et 200µS/cm.

Cette différence de valeurs de conductivité électrique met en évidence des origines diverses en ce qui concerne les apports d'eau. La brusque augmentation de la conductivité électrique dans la ravine 1 intervient en janvier 2010 suite aux épisodes neigeux de décembre 2009 et de janvier 2010. La présence de l'autoroute A13 en amont de la parcelle pourrait expliquer cette augmentation de part le salage effectué sur l'autoroute. Les épisodes de ruissellement apportant ainsi ce sel qui modifie la minéralisation des eaux et ainsi la conductivité électrique. Passé cet épisode extrême, les valeurs de la conductivité électrique tendent à diminuer. Etrangement, l'épisode neigeux de l'hiver 2010 n'a pas eu le même impact que celui de l'année 2009 puisque les valeurs n'ont que très légèrement augmenté.

Les fluctuations de conductivité électrique dans les autres piézomètres suivent globalement l'augmentation du niveau d'eau dans les piézomètres. En effet, l'apport d'eau de surface tend à la diminution de la conductivité électrique.

2. Inertie du système

a. La turbidité au forage

La turbidité est suivie au captage des Varras par télésurveillance depuis 1995 (Figure 35). Les données de turbité, depuis Janvier 2008 à Décembre 2010, au captage montrent de forts épisodes turbides. Les valeurs obtenues au pas de temps semi-horaire présentent des variations importantes selon la saisonnalité. Les épisodes les plus importants en terme de durée et d'intensité ont lieu durant la période hivernale. Les maxima enregistrés ont atteints près de 44 NTU alors que la turbidité de l'eau ne doit pas dépasser la valeur de 2 NTU. En effet, la valeur limite de potabilité pour la turbidité est de 2 NTU (Nephelometric Turbidity Unit) au niveau du robinet, et de 0,5 au point de mise en distribution pour les eaux superficielles et les eaux souterraines présentant une turbidité supérieure à 2 et hors augmentation due à une reminéralisation.

Deux origines peuvent être énoncées pour les augmentations de turbidité au forage. D'une part, il peut s'agir d'apports directs par rapport aux cumuls de précipitations et d'autre part, il peut s'agir de remises en suspension de dépôts intra-karstiques qui peuvent intervenir en fonction de l'évolution des gradients hydrauliques avec ou sans apports d'eaux de surface.

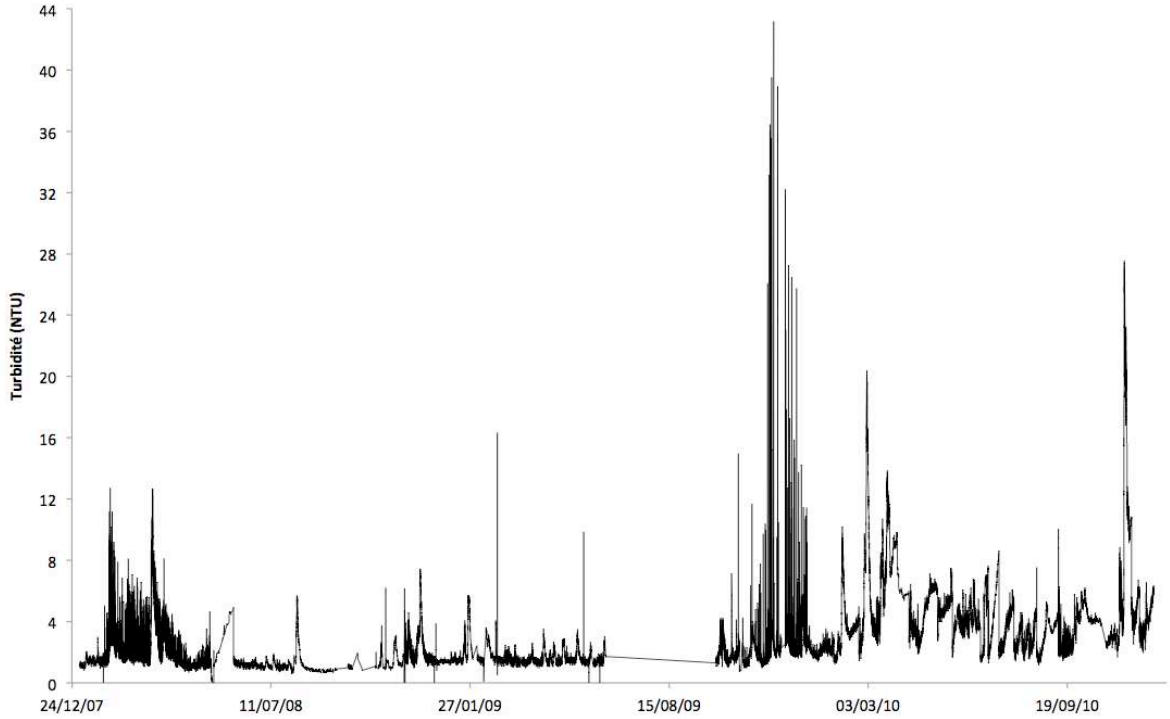


Figure 35: Chronique de turbidité sur les eaux brutes du captage des Varras

b. L'effet mémoire au forage

L'effet mémoire quantifie l'inertie du système c'est à dire le temps d'influence d'un événement sur la chronique. Autrement dit, il s'agit de la persistance d'un épisode turbide sur l'ensemble de la chronique.

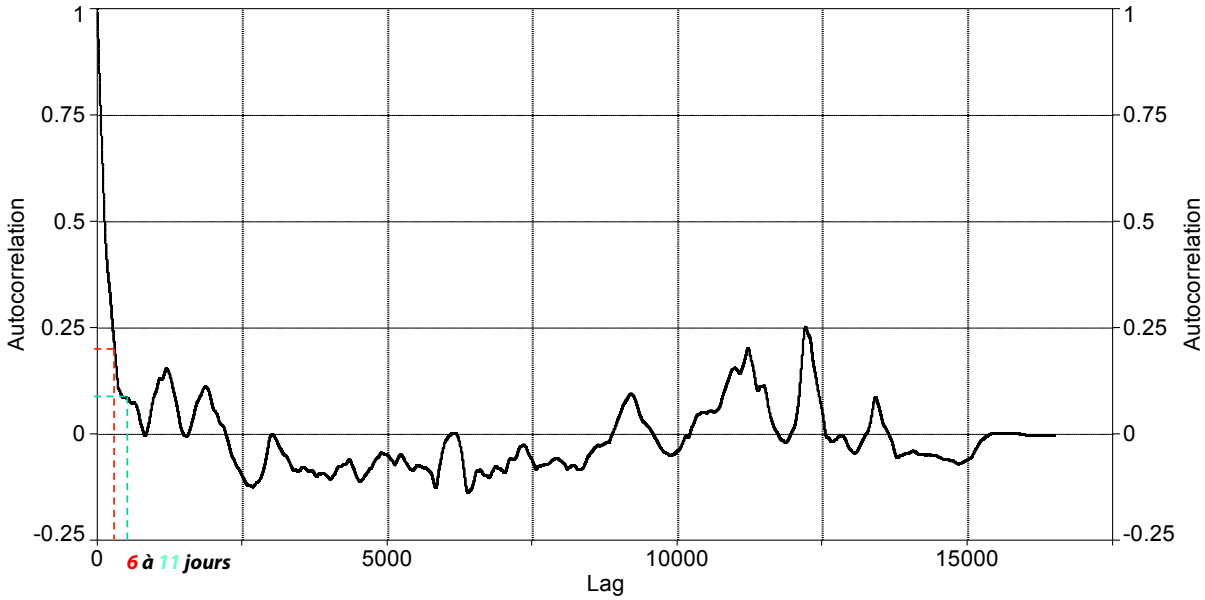


Figure 36: Fonction d'autocorrélation (1 lag = 30 minutes) sur les données de turbidité du captage des Varras

L'analyse d'autocorrélation de la turbidité indique que le système a un effet mémoire de l'ordre de 6 jours (Figure 36). Cet effet mémoire correspond à la valeur d'autocorrélation de 0,2 décrite par Mangin (1984). Cette valeur, bien qu'arbitraire est communément utilisée pour l'analyse de la fonction d'autocorrélation. Néanmoins, si l'on se réfère au ressaut sur la courbe, cet effet mémoire pourrait être de 11 jours (autocorrélation de 0,10). Cet effet mémoire compris entre 6 et 11 jours est caractéristique d'une faible inertie du système et qui peut correspondre à un degré élevé de karstification (Mangin, 1984).

c. La réponse impulsionnelle au forage

La réponse impulsionnelle est le temps de réponse du système à un signal d'entrée. L'analyse d'intercorrélation porte sur la pluviométrie comme signal d'entrée et sur la turbidité comme signal de sortie.

Le temps de réponse au forage de la turbidité à un épisode pluvieux est de 3 jours avec un coefficient de corrélation de 0,35 (Figure 37). La réponse impulsionnelle brève est illustrée par un corrélogramme croisé sous forme de « pic » très accusé du fait d'un bon drainage karstique (Mangin, 1984).

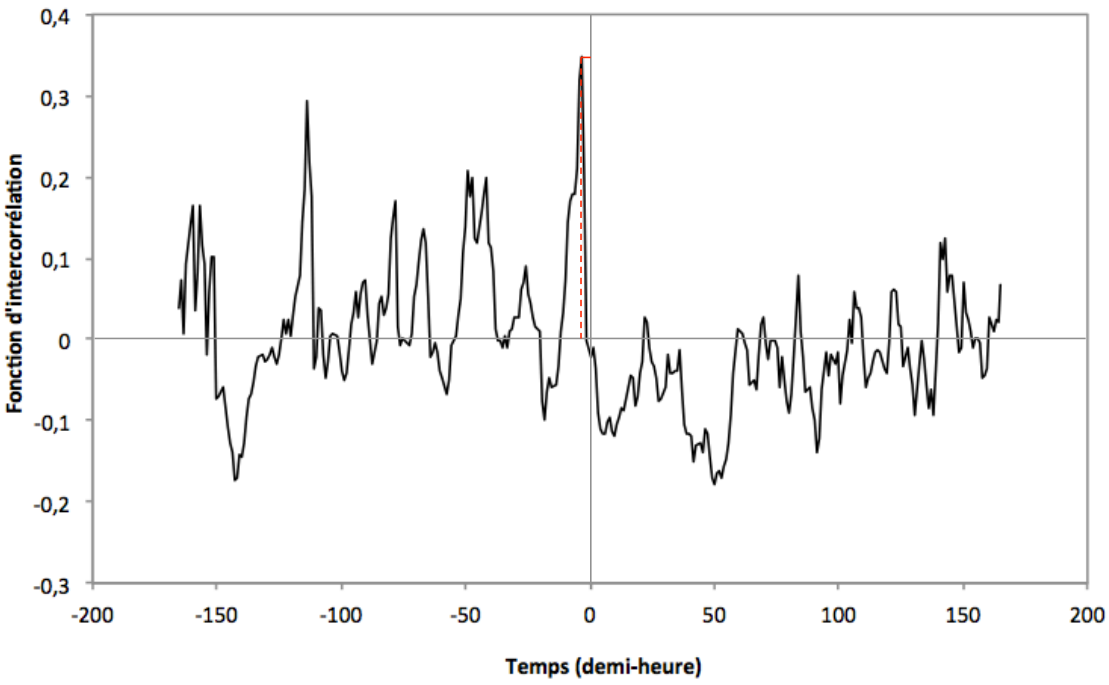


Figure 37: Fonction d'intercorrélation sur les données de turbidité du captage des Varras

Les analyses corrélatoires permettent l'obtention d'informations caractéristiques du fonctionnement hydrodynamique du système et interprétable en terme de structure de l'aquifère. Les résultats des analyses présentent un système peu inertiel associé à un bon drainage du système karstique.

3. Géochimie des eaux

Les échantillons d'eau prélevés dans les piézomètres, ainsi que quelques échantillons des captages, sont analysés en éléments majeurs. Les éléments majeurs permettent la réalisation de diagrammes de Piper (Foos, 2003) déterminant le faciès géochimique des eaux.

a. Faciès géochimiques des eaux

Les eaux libres des formations superficielles du bassin versant des Varras présentent des faciès géochimiques différents (Figure 38).

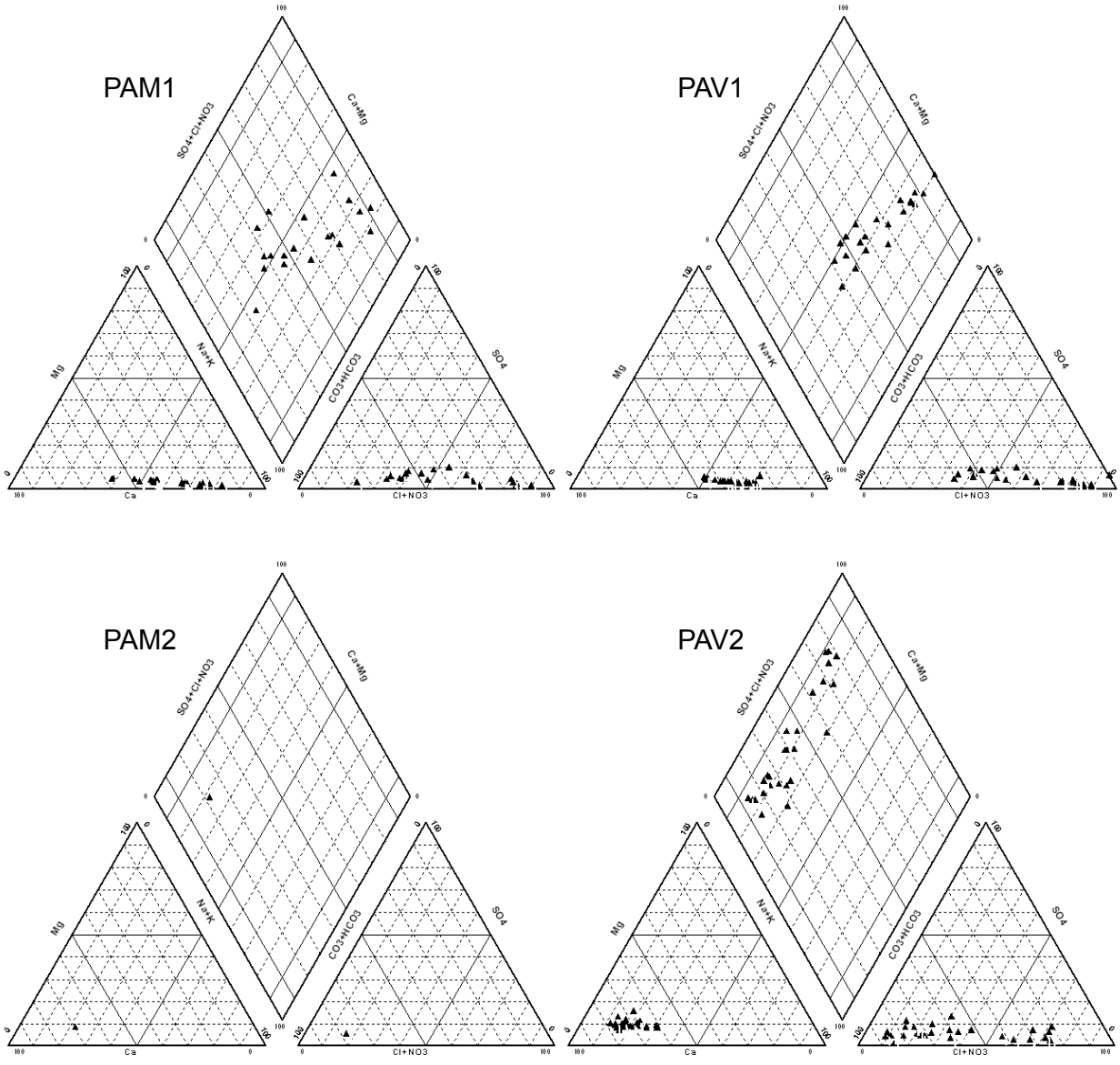


Figure 38: Diagrammes de Piper des eaux piézométriques du bassin versant des Varras

En effet, les eaux de la ravine 1 présentent un faciès « chloruré-sodique » qui tend vers le « carbonaté-sodique » alors que les eaux de la ravine 2 présentent un faciès « calcique-magnésien » qui tend vers un faciès « bicarbonaté calcique et magnésien ».

La détermination des faciès passe par l'analyse du diagramme ternaire des anions et des cations. La distribution des points de PAM1 et PAV1 suit la même distribution le long du transect « chlorures-nitrates » sur le diagramme des anions et le long du transect « sodium-potassium » sur le diagramme des cations. En revanche, pour la ravine 2, l'évolution des points ne s'effectue que sur le diagramme des anions le long du transect « chlorures-nitrates ».
Les eaux libres des formations superficielles du bassin versant du Bec (Figure 39) suivent la même tendance en terme de faciès géochimiques que celle de la ravine 2 du bassin versant des Varras, à savoir un faciès « calcique-magnésien » qui tend vers un faciès « bicarbonaté calcique et magnésien ». Mais les mesures effectuées ne subissent pas les mêmes variations anioniques et cationiques que celles précédemment observées. En effet, l'évolution a lieu dans la même subdivision anionique (carbonatée-bicarbonatée) et cationique (calcium).

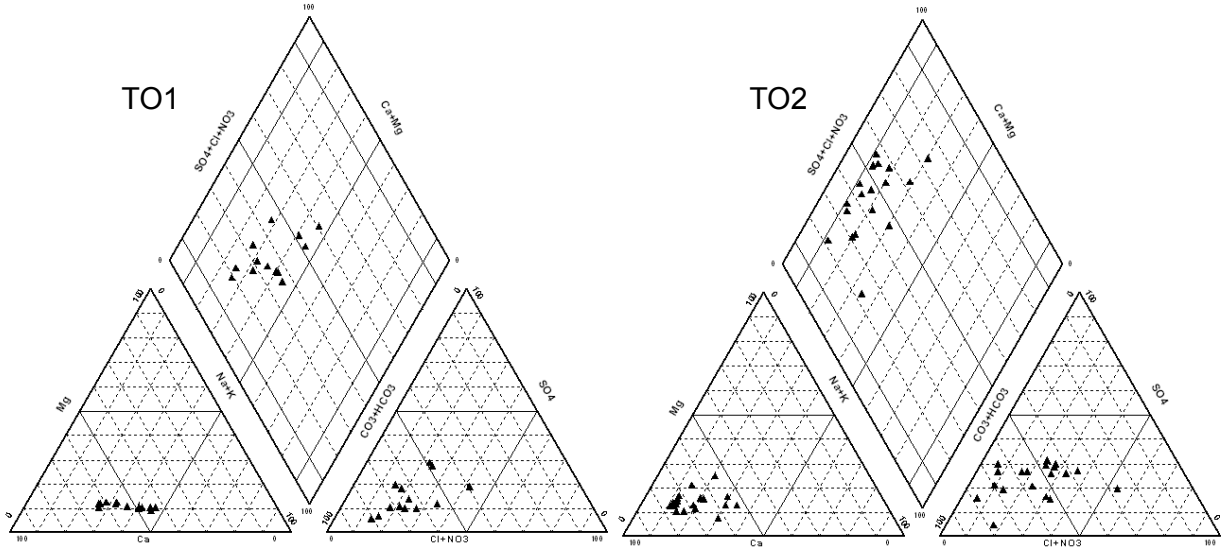


Figure 39: Diagrammes de Piper des eaux piézométriques du bassin versant du Bec

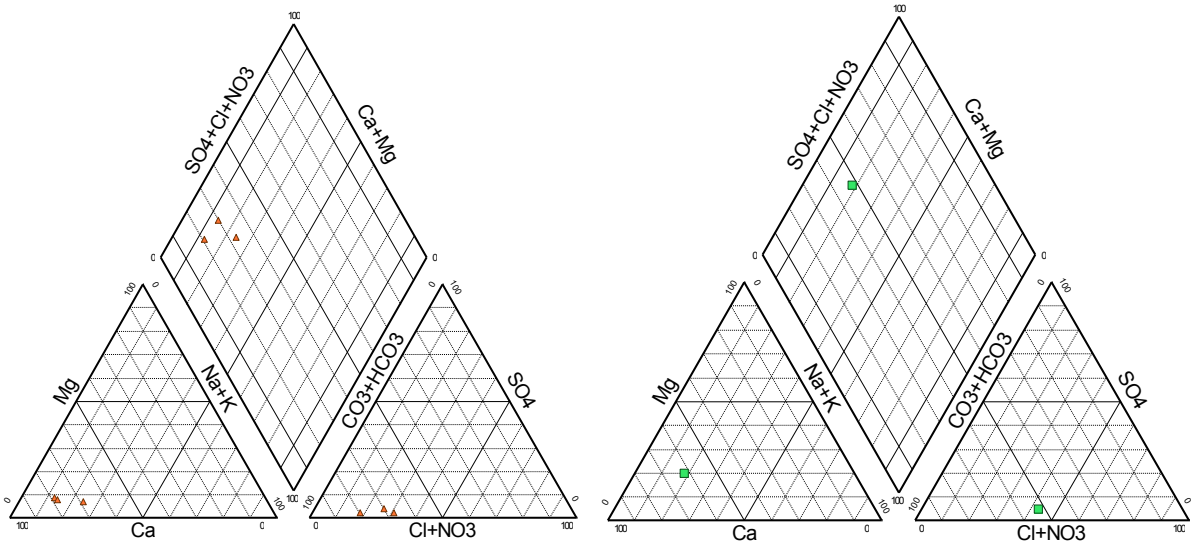


Figure 40: Diagrammes de Piper des eaux du captage des Varras (à gauche) et du château d'eau (à droite)

Les eaux du forage des Varras et du château d'eau sont des eaux bicarbonatées calciques comme attendus dans le karst de la craie (Figure 40).

Les eaux de surface sur le bassin versant des Varras ont des faciès totalement différents et comme l'analyse de ces mêmes faciès l'a démontré, les teneurs en chlorures et en nitrates semblent être à l'origine de ces changements. Cette information peut être comparée avec la conductivité électrique dans ces mêmes piézomètres. En effet, la conductivité électrique traduit la minéralisation totale des eaux. Ainsi, il est possible en croisant ces informations de calculer des coefficients de corrélation de chacun des éléments ioniques et de la conductivité électrique dans chaque piézomètre (Tableau 12).

	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-	$HCO3^-$	Ca^+	Mg^{2+}	Na^+	K^+
PAV2	0,07	0,34	***0,83***	0,11	0,06	0,12	0,03	0,18
PAV1	0,08	***0,92***	0,00	0,23	0,62	0,66	***0,87***	0,31
PAM1	0,04	***0,92***	0,00	0,16	0,02	0,19	***0,77***	0,01
TO1	0,34	0,39	0,01	0,03	0,30	0,44	0,66	0,87
TO2	0,02	0,27	0,06	0,19	0,00	0,21	0,26	0,41

Tableau 12 : Coefficient de corrélation entre la teneur en ions et la conductivité électrique dans chaque piézomètre par l'utilisation de droite de régression

La conductivité électrique des eaux piézométriques du bassin versant des Varras n'est pas corrélée avec les mêmes éléments ioniques. Ainsi, les eaux de PAV2 sont fortement corrélées (0,83) avec la concentration en nitrates, tandis que les eaux de PAM1 et de PAV1 sont très fortement corrélées avec la concentration en chlorures (0,92) et fortement corrélées avec la concentration en sodium (0,77 et 0,87 respectivement).

La conductivité électrique des eaux piézométriques du bassin versant du Bec ne trouve pas son origine à partir des mêmes éléments ioniques. En effet, les eaux de TO1 sont corrélées avec la concentration en potassium (0,87) tandis qu'aucun élément ne discimine la conductivité électrique des eaux de TO2.

Les résultats ainsi obtenus permettent d'une part de déterminer l'origine de la conductivité électrique et d'autre part d'expliquer l'évolution des faciès géochimiques dans les eaux piézométriques. Afin d'approfondir le rôle de ces éléments ioniques, la concentration de chacun d'entre eux dans les eaux est étudiée au cours du temps.

b. Evolution de la concentration en nitrates

La localisation en zone agricole des piézomètres amène à étudier la concentration en nitrates au cours des différentes campagnes. De plus, l'analyse précédente des faciès géochimiques présente les nitrates comme source potentielle des changements observés.

L'évolution de la concentration en nitrates est appréhendée pour chaque piézomètre au cours de l'ensemble des prélèvements d'eau (Figure 41). L'échelle des concentrations atteint un maximum de 40 mg/l pour les piézomètres à l'exception du piézomètre PAV2 dont le maximum est de 250 mg/l.

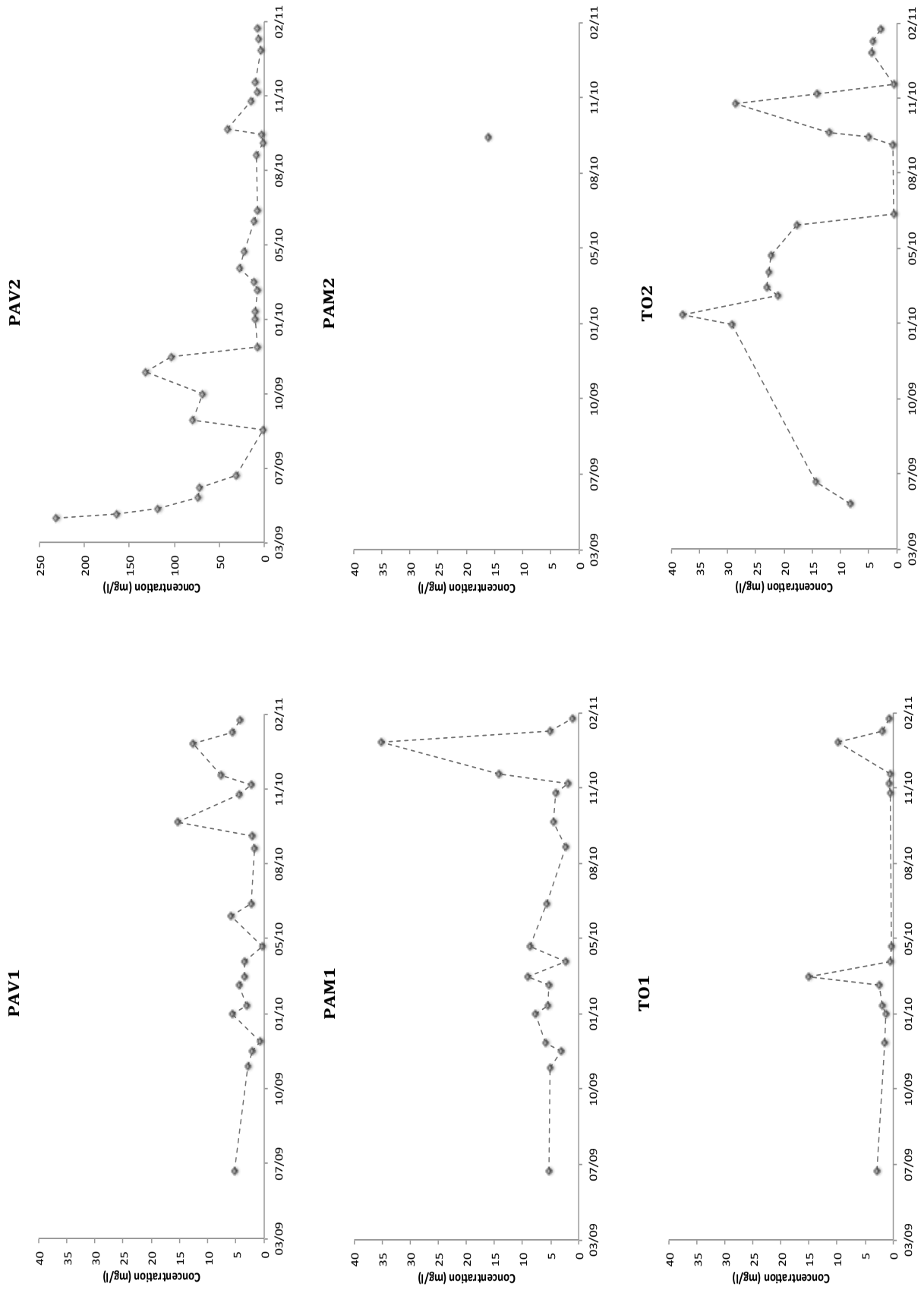


Figure 41: Evolution de la concentration en Nitrates dans les eaux libres des formations superficielles de chacun des piézomètres

Sur le site des Varras, les concentrations de nitrates dans la ravine 1 suivent les mêmes fluctuations au cours du temps. La comparaison ne peut être effectuée sur la ravine 2 dû au manque de données du piézomètre PAM2. Néanmoins, la comparaison entre les deux ravines indique une différence notable. Les fluctuations de concentration en nitrates dans le piézomètre PAV2 sont importantes. Les données recueillies sur l'année 2009 montrent des valeurs importantes (230,5 mg/l, 30/04/09). La diminution observée au début de l'été correspond à un phénomène de dilution du fait d'orages localisés ayant cumulés jusqu'à 45mm d'eau durant la nuit du 25/06 au 26/06/09. Durant la suite de l'été, la pluviométrie est très faible arguant une re-concentration en nitrates. Depuis le début de l'année 2010, les concentrations en nitrates sont inférieures à 40mg/l. Cette disparité très marquée entre les années civiles est expliquable par les amendements apportés ou non à la parcelle. Durant les années 2008-2009, des amendements en solution azotée ont été réalisés régulièrement pour être stoppés sur l'année 2010 en parallèle du changement de culture opéré (Figure 42).

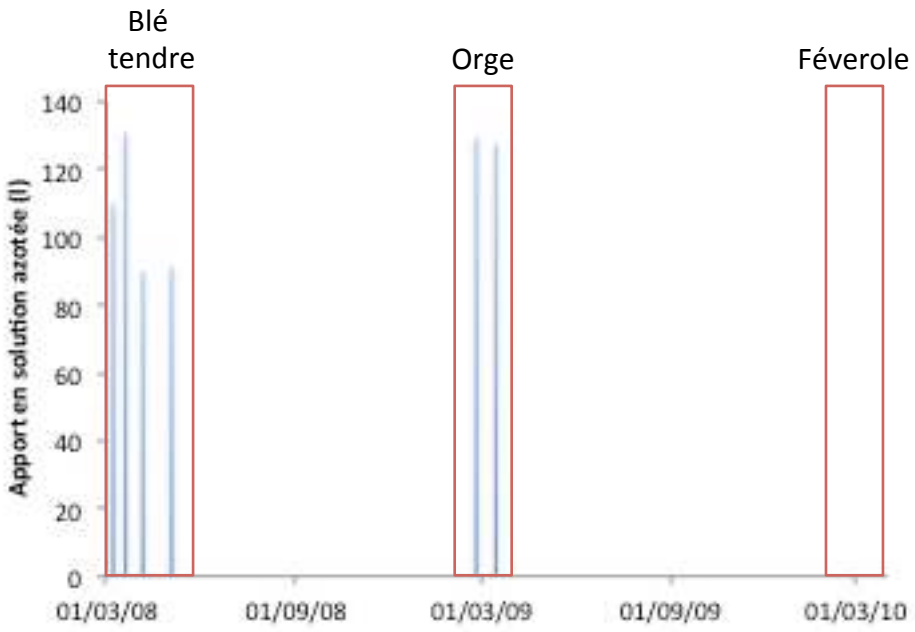


Figure 42: Apports en solution azotée sur la parcelle étudiée du bassin versant des Varras

La différence de réponse aux apports azotés, effectués sur la parcelle, entre les deux ravines fournit un élément de réponse supplémentaire à la compréhension du fonctionnement hydraulique de ces deux ravines. L'évolution de la concentration en nitrates dans les eaux libres du piézomètre PAV2 est à l'origine du changement de faciès géochimique déterminé précédemment.

Les concentrations en nitrates dans les eaux piezométriques de la parcelle du bassin versant du Bec sont inférieures à 40mg/l. Les eaux de TO1 (fossé) sont peu impactées et ne présentent que peu de fluctuations. Les deux augmentations constatées correspondent aux périodes de fertilisation des sols. Les eaux de TO2 présentent des valeurs plus importantes que TO1. Comme précédemment, les fluctuations proviennent des périodes de fertilisation par des solutions azotées. Nous ne disposons malheureusement pas des quantités épandues mais les fiches parcellaires des années antérieures avec la même culture confirme cette hypothèse.

c. Evolution de la concentration en chlorures

Les chlorures sont parties intégrantes des paramètres de la qualité de l'eau potable. Ils peuvent également servir de marqueurs de l'impact du ruissellement autoroutier comme suggéré par les données de conductivité électrique. De plus, la concentration en chlorures, comme précédemment pour les nitrates, est une source potentielle des changements de faciès géochimiques. Ainsi, l'évolution de la concentration en chlorures est appréhendée au cours de l'ensemble des prélèvements d'eau (Figure 43).

Les concentrations en chlorures dans la ravine 1 des Varras sont extrèmement élevées. En effet, les maxima enregistrés sont de 580 mg/l pour PAM1 (21/01/10) et 440 mg/l pour PAV1 (02/02/11). Le minimum est de 30mg/l et date du premier prélèvement effectué le 26/06/09. Cette valeur ne peut être considérée comme représentative du bruit de fond de la concentration dans les eaux piézométriques de la ravine. En effet, comme mentionné précédemment, l'orage de la nuit du 25 au 26/06/09 peut avoir provoqué un effet de dilution dans les concentrations.
Les concentrations en chlorures dans la ravine 2 ne présentent pas du tout les mêmes fluctuations que celles recensées dans la ravine 1. En effet, le maximum enregistré est de 15mg/l en décembre 2009. La valeur moyenne de la chronique de données est de 9mg/l suggérant que cette valeur puisse être assimilée au bruit de fond du signal.
Cette disparité entre les ravines du site des Varras suggère que seule la ravine 1 est impactée par le ruissellement autoroutier. Ceci met en évidence que c'est la teneur en chlorures dans les eaux libres des formations superficielles des piézomètres PAM1 et PAV1 qui est à l'origine de l'évolution des faciès géochimiques.

Le bassin versant du Bec présente des valeurs inférieures à 40mg/l quelque soit le piézomètre. Le bruit de fond de TO2 (10mg/l) est proche de celui de PAV2 (9mg/l) impliquant qu'aucune source anthropique ne soit à l'origine des fluctuations. Le bruit de fond de TO1 est quelque peu plus élevé (16mg/l) probablement du fait de sa localisation dans le fossé de drainage.

d. Evolution de la concentration en sodium

Les résultats obtenus sur la ravine 1 des Varras en terme de conductivité électrique et de concentration en chlorures suggèrent que cette ravine serait impactée par le ruissellement autoroutier. Afin d'étayer cette hypohèse, l'évolution de la concentration en sodium est étudiée (Figure 44) puisque la « saumure » utilisée lors du salage des routes est un mélange de sel (NaCl) et d'eau.

Les résultats indiquent que seules les eaux des piézomètres de la ravine 1 du bassin versant des Varras ont des teneurs élevées en sodium. La concentration dans les autres piézomètres étudiés est inférieure à 25mg/l.
Les fluctuations observées pour la concentration en sodium se superposent à celles décrites pour la concentration en chlorures dans les eaux de la ravine 1. Le maximum de sodium (229mg/l) dans PAM1 intervient à la même date (21/01/10) que le maximum des chlorures. Ce constat s'applique aussi à PAV1 dont le maxima (229mg/l) est observé le 02/02/10 soit lors de la même campagne de prélèvement que pour les chlorures. Ces observations corroborent le rôle du ruissellement autoroutier dans la géochimie des eaux piézométriques de la ravine 1 des Varras.

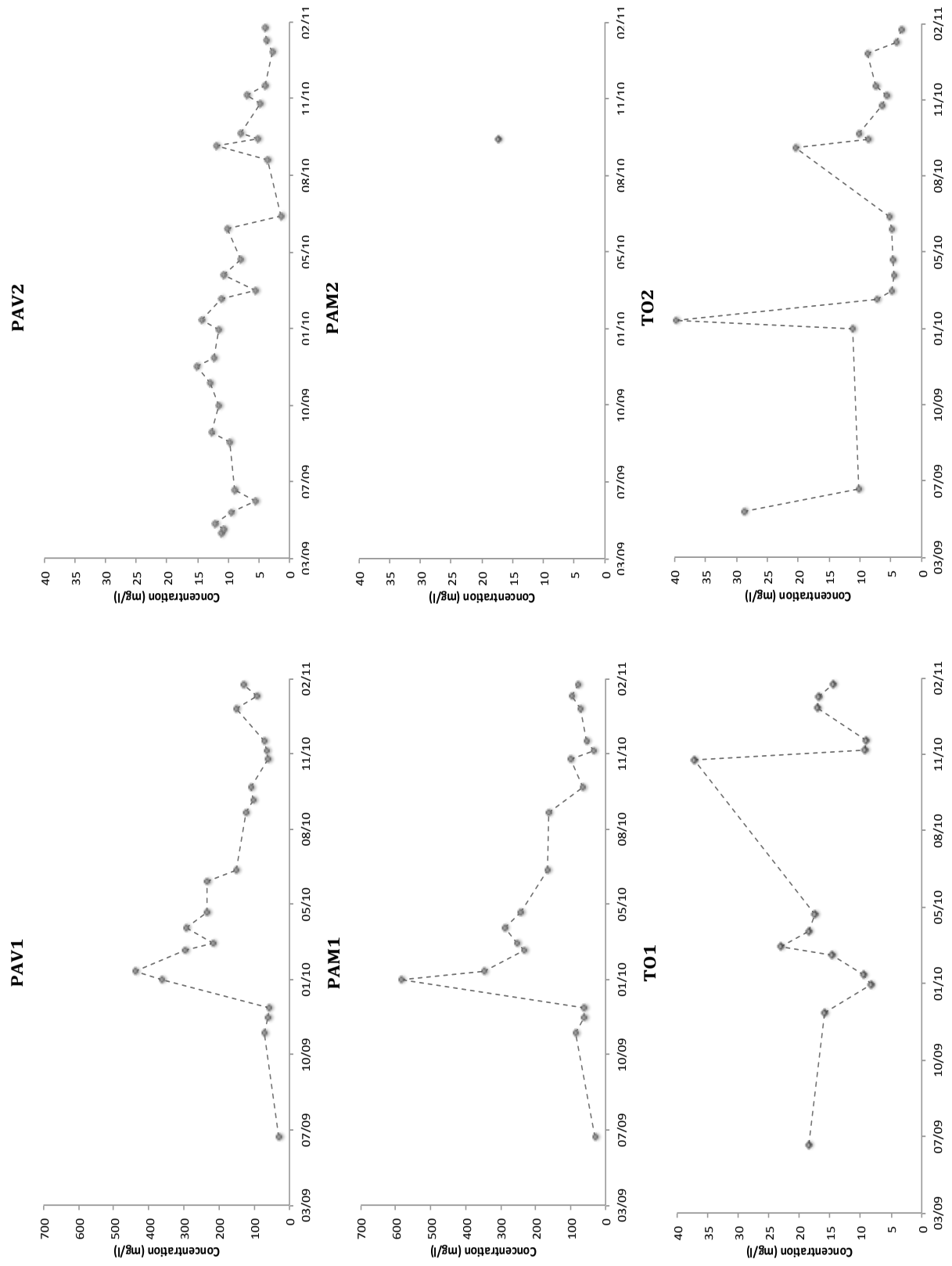


Figure 43: Evolution de la concentration en chlorures dans les eaux libres des formations superficielles de chacun des piézomètres

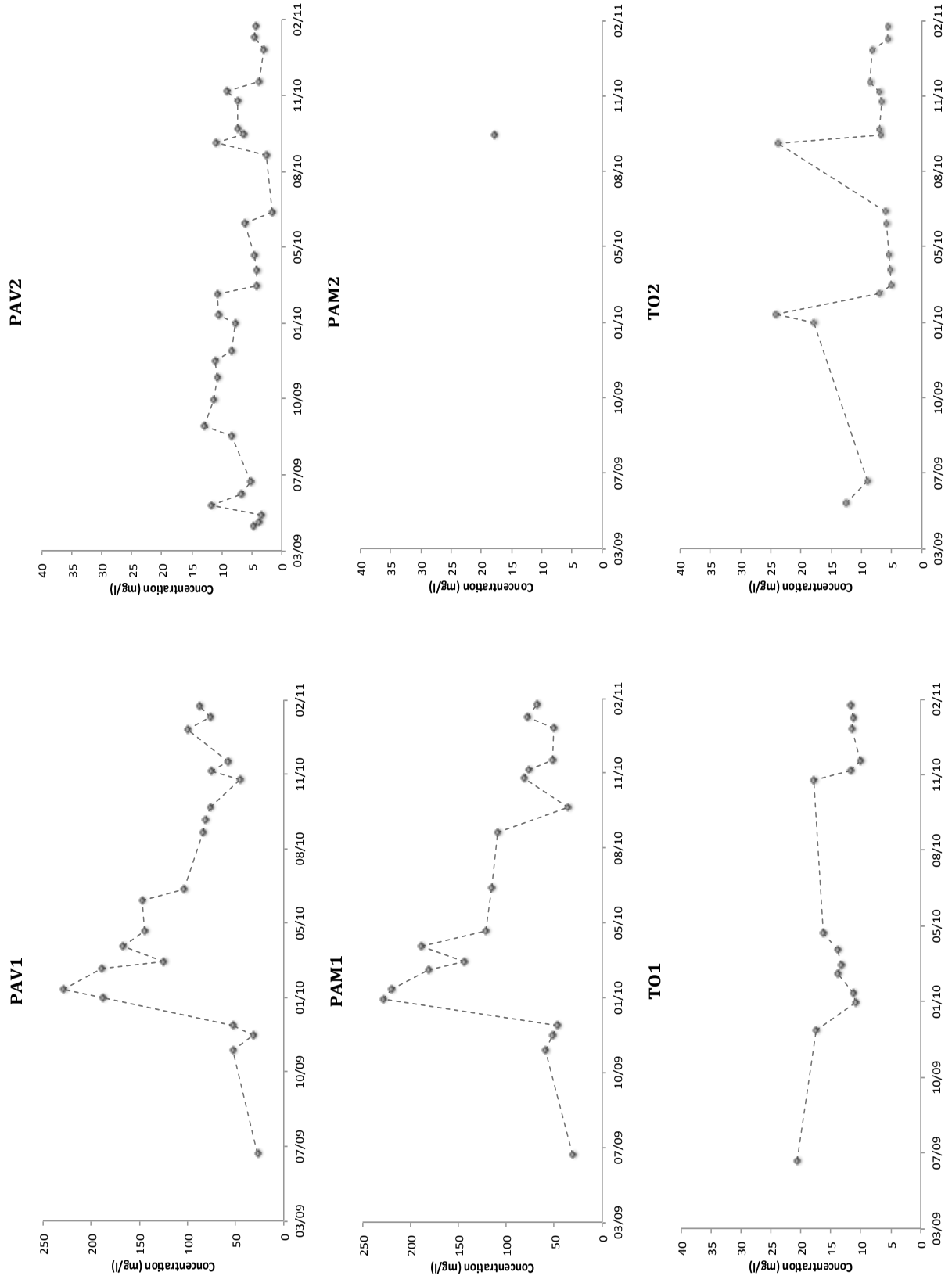


Figure 44: Evolution de la concentration en sodium dans les eaux libres des formations superficielles de chacun des piézomètres

4. Conclusion partielle

Les analyses physico-chimiques des eaux libres ont mis en évidence deux comportements diamétralement opposés entre les deux ravines du bassin versant des Varras (Figure 45).

La ravine 1 semble impactée par le ruissellement autoroutier notamment par le chlorure de sodium utilisé pour la « saumure » employée lors du salage des routes. La réponse des deux piézomètres de la ravine (PAM1 et PAV1) est sensiblement identique avec des augmentations en chlorures et en sodium simultanées.

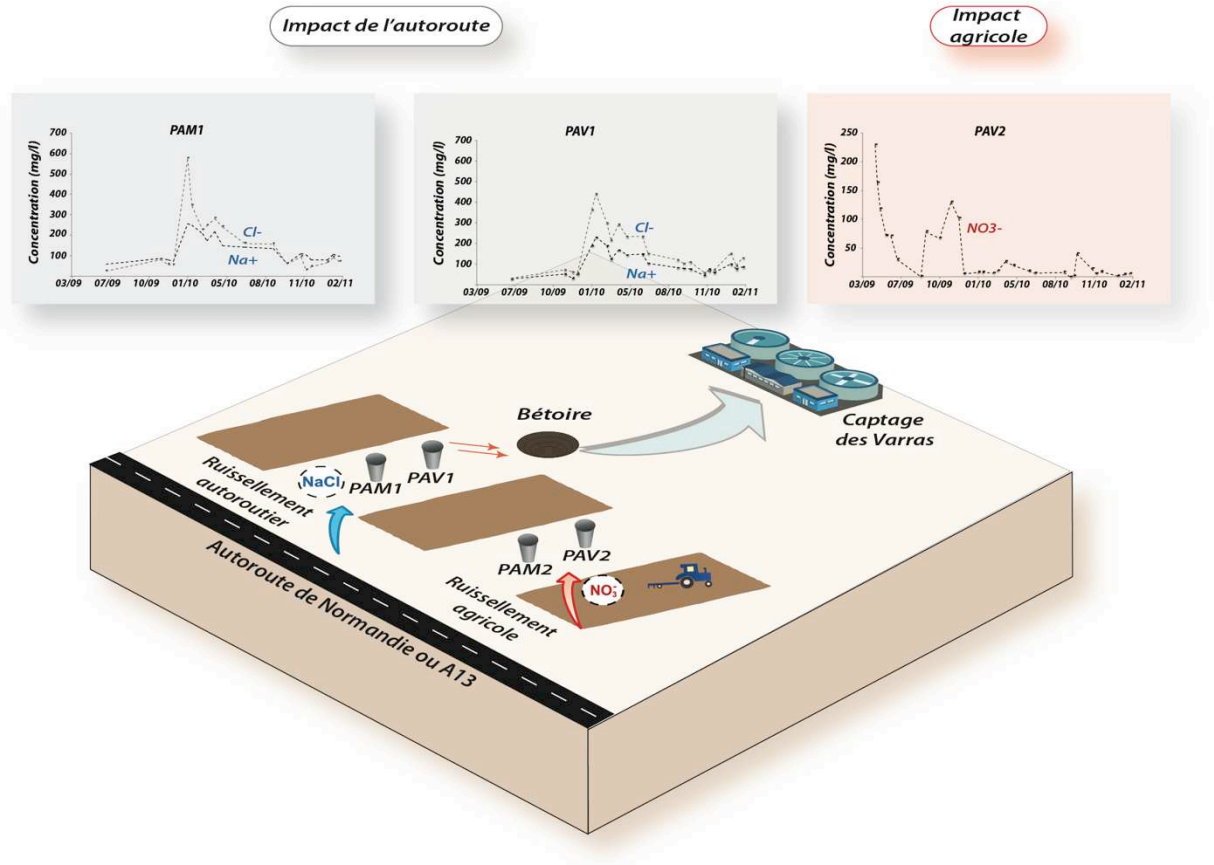


Figure 45: Récapitulatif des transferts géochimiques dans les eaux du bassin versant des Varras

Par ailleurs, cette ravine semble être en connexion avec la bétoire, qui elle-même est connectée au forage. En effet, durant les mois de décembre 2009 et 2010, les enregistrements effectués au captage ont montré une augmentation de la conductivité électrique passant d'un bruit de fond de 600µS/cm à 720 µS/cm en 2009 et à 726 µS/cm en 2010. De plus, l'augmentation en conductivité électrique coïncide avec une augmentation de la teneur en chlorures passant d'un bruit de fond de 30mg/l à une concentration de 64mg/l (22/12/10).

La ravine 2, quant à elle, n'est pas impactée par le ruissellement autoroutier mais par le ruissellement agricole. En effet, parmi les ions majeurs analysés, seuls les nitrates ont présenté des concentrations importantes. L'évolution des teneurs enregistrées au cours du temps sont corrélées par les apports réalisés par l'exploitant de la parcelle. Les fiches

parcellaires mises à notre disposition ont mis en évidence un risque de contamination des eaux piézométriques par les nitrates selon le type de culture.

Les analyses effectuées sur le bassin versant du Bec ne présentent pas de contrastes entre les deux piézomètres. De plus, les mesures effectuées n'indiquent aucune contamination des eaux piézométriques que ce soit en terme de nitrates ou de chlorure de sodium.

Les informations obtenues par l'analyse géochimique des eaux piézométriques du bassin versant des Varras amènent à se poser plusieurs questions : Est-ce que le comportement différent entre les deux ravines vis à vis des ions majeurs est similaire en terme de contaminants organiques ? Est-ce que les HAP ne contamineront que les eaux de la ravine 1 tandis que les pesticides ne contamineront que les eaux de la ravine 2 ?

PARTIE 4

Etude du devenir des contaminants dans les bassins versants des Varras et du Bec

Les HAP étant des composés ubiquistes, l'étude de leur devenir est établie dans les différents compartiments tels que le sol et les eaux ainsi que leur transfert entre ces deux compartiments. Les analyses sont effectuées en chromatographie en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse (GC-MS).

Les objectifs de cette étude sont en premier lieu d'établir un état des lieux de la contamination des sols (avec et sans amendements) et en second lieu de suivre l'évolution de la concentration en contaminants des eaux piézométriques jusqu'aux eaux des captages. Ceux-ci permettront de réaliser un modèle conceptuel des transferts des HAP dans l'environnement.

1. Les sources potentielles des HAP dans l'environnement

Les HAP peuvent être introduits dans l'environnement par différents processus que ceux-ci soit d'origine pyrolytique, d'origine pétrogénique ou d'origine diagénétique. Ainsi, les sources potentielles des HAP dans les sols agricoles sont essentiellement les apports par amendements agricoles et les apports par retombées atmosphériques (Tolosa et al., 2004).

a. Les amendements agricoles

Les concentrations en HAP dans les sols agricoles peuvent être augmentées de manière substantielle quand sont épandus des boues d'épurations (Wild et al., 1991 ; Knoche et al., 1995), du fumier (Wild et al., 1990 ; Schulz, 1995) ou du compost (Brüne, 1986). En effet, les amendements peuvent être contaminés par l'intermédiaire des déchets organiques utilisés en amont. Les amendements agricoles utilisés sur les bassins versants étudiés sont de trois types : le calcichap, les cendres et le compost.

i. Le calcichap

Le Calcichap est un amendement organique-calcique qui est fabriqué par l'usine Chapelle Darblay (Grand-Couronne, 76). C'est un sous produit issu du traitement des vieux papiers. Sa distribution en agriculture est contrôlée par les arrêtés du 20/12/1999 et 16/10/2000. Il est constitué de fibres de cellulose et de matières minérales et notamment le carbonate de calcium et le talc. Il présente les caractéristiques moyennes suivantes : 55% de matières sèches, un pH de 8.2 et un rapport C/N d'environ 50. Les apports en composés traces organiques quantifiés par le fabricant sont de 0,17mg/kg MS (matière sèche) pour le fluoranthène, 0,25mg/kg MS pour le benzo(b)fluoranthène et 0,23mg/kg MS pour le benzo(a)pyrène.

ii. Les cendres

Les cendres ou chaux de la papeteries proviennent également de l'usine Chapelle Darblay (Grand-Couronne, 76), ce sont des sous produits de l'incinération d'amendement fibro-calcique qui contiennent des oxydes de calcium et de magnésium. Il

présente les caractéristiques moyennes suivantes : 80% de matières sèches et un pH de 12,2. Les apports en composés traces organiques quantifiés par le fabricant sont inférieurs à 1mg/kg MS pour le fluoranthène, inférieurs à 0,5mg/kg MS pour le benzo(b)fluoranthène et inférieurs à 0,3mg/kg MS pour le benzo(a)pyrène.

iii. Le compost

Le compost est un amendement organique obtenu par compostage selon procédé d'aération pilotée d'un mélange de MIATE (Matières d'Intérêt Agronomique issues du Traitement des Eaux) urbaines et de déchets végétaux. Il présente les caractéristiques moyennes suivantes : 66% de matières sèches et un pH de 7.7. C'est le seul amendement qui ne contient pas de HAP.

b. Les retombées atmosphériques

L'origine des HAP qui se retrouvent dans l'atmosphère est essentiellement pyrolytique. En effet, le chauffage domestique, le transport et les industries sont les principales sources de HAP dans les retombées atmosphériques.

Les apports atmosphériques sont composés d'une part par des dépôts humides correspondant à la pluie et d'autre part, par des dépôts secs correspondant aux particules fines contenues dans l'atmosphère.

i. Les dépôts humides

Les dépôts humides contiennent les particules fines, qui proviennent principalement des rejets dans l'atmosphère des véhicules à moteur et des sites industriels, sous forme dissoute dans les eaux de pluie, dans le brouillard ou encore dans la neige.

Malheureusement, nous ne disposons que d'une seule mesure des concentrations en HAP contenus dans les eaux de pluie sur la période étudiée du fait de l'installation tardive du pluviomètre. Néanmoins, la valeur obtenue en Février 2011 pour la somme des HAP (205 ng/l) est conforme aux ordres de grandeurs attendus dans la région. En effet, bien que les informations quantifiées disponibles datent des années 2001-2002 (Motelay-Massei, 2003), celles ci permettent d'élargir la gamme de concentrations à l'ensemble de l'année civile. Ainsi, les échantillons analysés sur cette période indiquent une concentration moyenne de 85,3 ng/l en HAP dans les retombées atmosphériques pour la ville de Rouen. De plus, la répartition selon les saisons suggère que l'hiver est la saison présentant le plus fort taux de contamination (Tableau 13).

	Printemps	Eté	Automne	Hiver	Moyenne annuelle
Concentration (ng/l)	48,5	26,7	23,9	178	85,3

Tableau 13: Concentrations en HAP (ng/l) dans les retombées atmosphériques à Rouen durant les années 2001-2002 (Source: Motelay-Massei, 2003)

La proportion relative de chaque HAP dans la concentration totale a été déterminée sur l'unique mesure à notre disposition. Celle-ci révèle que le phénanthrène (0,020 µg/l), le pyrène (0,053 µg/l) et le fluoranthène (0,054 µg/l) représente environ 61,9% de la

concentration totale. Ces valeurs sont tout à fait comparables aux données obtenues par Motelay-Massei (2003) pour lesquelles ces 3 HAP représentaient entre 51,6% (à Rouen, 76) et 59,8% (à Notre-Dame-de-Gravenchon, 76) de la concentration totale.

A l'échelle européenne, Gevao et al. (1998) trouvent une proportion de ces trois composés supérieure à 50% au Royaume-Uni. Pour Leuenberger et al. (1988), ceux-ci représentent 50 à 77% des concentrations totales en HAP dans les précipitations en Suisse. Ces mêmes composés comptent pour 62 à 81% de la concentration totale autour du Lac Balaton en Hongrie (Kiss et al., 2001).

La prédominance de ces trois HAP peut être expliquée par leur plus importante solubilité dans l'eau (Tableau 7, 2.II.d), leur plus fort taux d'émission et/ou leur plus faible réactivité chimique dans l'atmosphère.

ii. Les dépôts secs

Les particules fines proviennent principalement des rejets dans l'atmosphère des véhicules à moteur et des sites industriels et sont transportées par le vent. Ainsi, la rose des Vents de la Haute-Normandie (Figure 46) réalisée par Air-Normand présente un vent dominant provenant de l'Ouest sur l'ensemble de l'année. Ces indications proviennent d'une moyenne effectuée sur plusieurs années. Les sites industriels en Haute-Normandie sont essentiellement regroupés autour des villes du Havre et de Rouen (Figure 46). La direction des vents pour un prélèvement donné permet d'estimer les sources potentielles en HAP des sites industriels de la région.

Malheureusement, nous ne pouvons pas quantifier ces apports atmosphériques mais l'utilisation de ratios entre des HAP de même masse moléculaire peut permettre de qualifier les sources potentielles des HAP sur différentes matrices (Tableau 14)

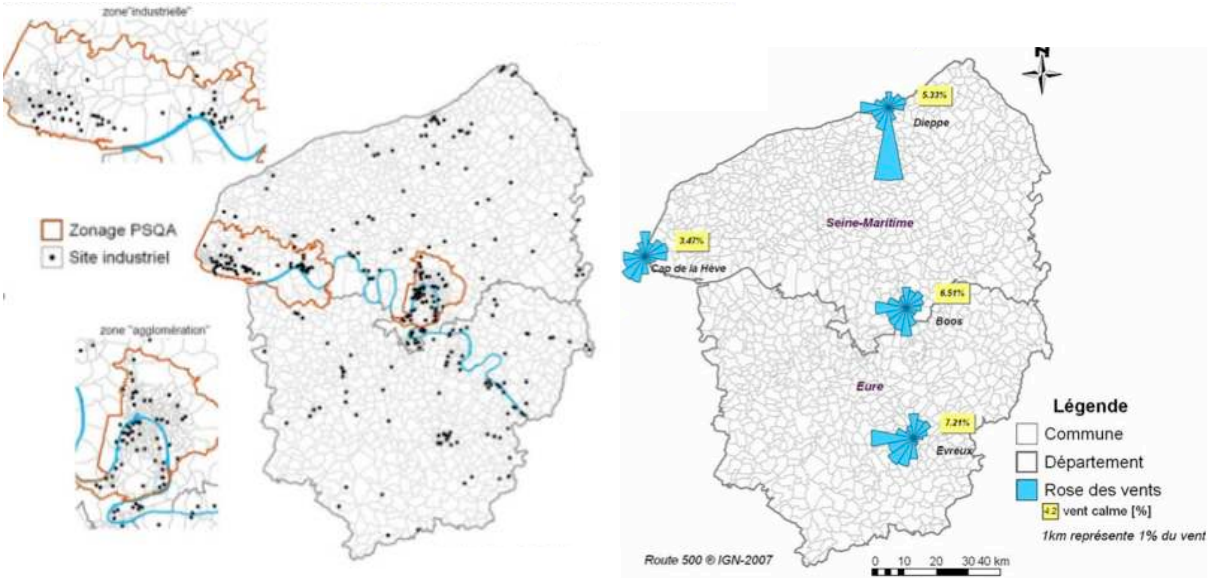


Figure 46: Localisation des sites industriels et roses des vents des plus grandes villes de Haute Normandie

Ratios des HAP	Origine		Références
	Pétrogénique	Pyrolytique	
PHE/ANT	ratio > 10	ratio < 10	Baumard et al., 1998
FTH/PYR	ratio < 1	ratio > 1	Doong et Lin, 2004
FTH/(FTH+PYR)	ratio < 0,4	ratio > 0,5	Yunker et al., 2002
IcdP/(IcdP+BghiP)	ratio < 0,2	i) ratio entre 0,2-0,5: combustion des moteurs à essence ou à diesel; ii) ratio >0,5: combustion du bois et du charbon	Luo et al., 2005

Tableau 14 : Identification des sources potentielles des HAP par l'utilisation de ratios de HAP de même masse moléculaire

2. Analyses des HAP dans les sols

L'analyse des HAP dans le sol repose sur deux campagnes de carottages effectuées en septembre et en novembre 2010. Le choix de ces dates repose sur la présence ou non d'amendements sur le sol. Ainsi, le carottage de Septembre correspond à un sol sans amendement tandis que le carottage de Novembre correspond à un sol avec amendement. Ces carottes d'une profondeur de 30 cm sont analysées par tranche de 10cm soit de 0 à 10 cm, de 10 à 20 cm et de 20 à 30 cm. Les HAP recherchés sont ceux de la liste de l'US-EPA et sont donc au nombre de 16 (cf Partie 2 : II. 1. a.)

a. Le bassin versant du Bec

Malgré la détection de quelques rares HAP (pyrène, fluoranthène, anthracène et phénanthrène) dans les échantillons de sols du bassin versant du Bec, ceux-ci n'ont pu être quantifiés. En effet, quelque soit la période d'échantillonnage, le seuil de quantification n'a jamais été atteint.

Il semblerait donc qu'il n'y ait pas de stockage de HAP dans les formations superficielles ou plus précisément dans les 30 premiers centimètres. Ce résultat met également en avant l'absence d'apports récents sur le site. Ce phénomène peut s'expliquer par la localisation du site en zone de plateau éloigné des flux des sites industriels des deux grandes agglomérations que sont Rouen et Le Havre (Figure 46) et des grands axes autoroutiers.

Cette hypothèse peut être étayée par les conditions climatiques qui ont précédé les prélèvements de sols. La campagne du 17/09/10 fut précédé d'un cumul de précipitations de 4,3mm les 5 jours précédents tandis que sur le même laps de temps le cumul de précipitations a atteint 58,5mm pour la campagne du 11/11/10. Ces cumuls mettent en avant l'absence de ruissellement direct ou hypodermique lors de la première campagne et l'absence d'impact de ce ruissellement lors de la deuxième campagne. De plus, la direction des vents dominants durant cette saison (Sud-Ouest en Septembre et Sud-Sud-Est en Octobre) ne permettent pas de transporter les particules issues des sites industriels (Figure 46).

Ainsi, l'absence de contamination quantifiable dans le sol du bassin versant du Bec permet d'utiliser ce site comme référence du bruit de fond quasi nul de la contamination en HAP dans les formations superficielles.

b. Le bassin versant des Varras

Contrairement au bassin versant du Bec, les HAP de la liste de l'US-EPA ont pu être quantifiés dans les échantillons de sols prélevés sur la parcelle des Varras et ce, pour les deux campagnes.

i. La campagne du 17/09/10

Les teneurs totales en HAP mesurées lors de cette campagne sont croissantes en fonction de la profondeur sur le profil lithologique. En effet, en sub-surface (0-10cm) la teneur en HAP est de 202 µg/kg MS (matière sèche) pour atteindre 431 et 430 µg/kg MS dans les horizons suivants soit 10-20cm et 20-30cm respectivement (Tableau 15). Ces teneurs n'incluent cependant que 11 HAP sur les 16 recherchés. En effet, le naphtalène, l'acénaphtylène, l'acénaphtène, le fluorène et le dibenzo(a,h)anthracène n'ont pas été détectés quelque soit la profondeur. L'indéno(1,2,3,c-d)pérylène n'a, quant à lui, été détecté qu'au niveau de la profondeur 10-20cm (Tableau 15).

	0-10	10-20	20-30
NAP	0,00	0,00	0,00
ACY	0,00	0,00	0,00
ACE	0,00	0,00	0,00
FLU	0,00	0,00	0,00
PHE	42,57	80,13	98,97
ANT	15,71	26,46	27,93
FTH	70,58	166,30	156,48
PYR	60,82	135,95	126,59
BaA	2,79	3,32	3,34
CHR	5,88	6,65	6,23
BbF	1,28	4,70	4,64
BkF	0,41	1,52	1,46
BaP	1,67	3,55	3,20
BghiP	0,41	1,67	0,88
DahA	0,00	0,00	0,00
IcdP	0,00	1,00	0,00
TOTAL	202,12	431,25	429,72

Tableau 15 : Concentrations (µg/kg MS) des 16 HAP de la liste de l'US-EPA dans chacun des horizons (cm) de la carotte prélevée le 17/09/10 sur le bassin versant des Varras.

Ainsi, la concentration totale en HAP dans les sols des Varras dépend de la concentration de chacun des 11 HAP quantifiés (Figure 47). Quelque soit la profondeur, 4 HAP sont prédominants dans les échantillons de sol. Il s'agit du phénanthrène, de l'anthracène, du fluoranthène et du pyrène. La concentration du phénanthrène augmente avec la profondeur (0-10cm : 42,57 µg/kg MS ; 10-20cm : 80,13 µg/kg MS ; 20-30cm : 98,97 µg/kg MS). En ce qui concerne l'anthracène (0-10cm : 15,71 µg/kg MS ; 10-20cm : 26,46 µg/kg MS ; 20-30cm : 27,93 µg/kg MS) , le fluoranthène (0-10cm : 70,58 µg/kg MS ; 10-20cm : 166,30 µg/kg MS ; 20-30cm : 156,48 µg/kg MS) et le pyrène (0-10cm : 60,82 µg/kg MS ; 10-20cm : 135,95 µg/kg MS ; 20-30cm : 126,59 µg/kg MS), une augmentation est constatée de 0-10cm puis une stagnation entre 10-20cm et 20-30cm (Tableau 15). Ces 4 HAP représentent de 94% (0-10cm et 20-30cm) à 96% (10-20cm) de la teneur totale en HAP (Figure 48).

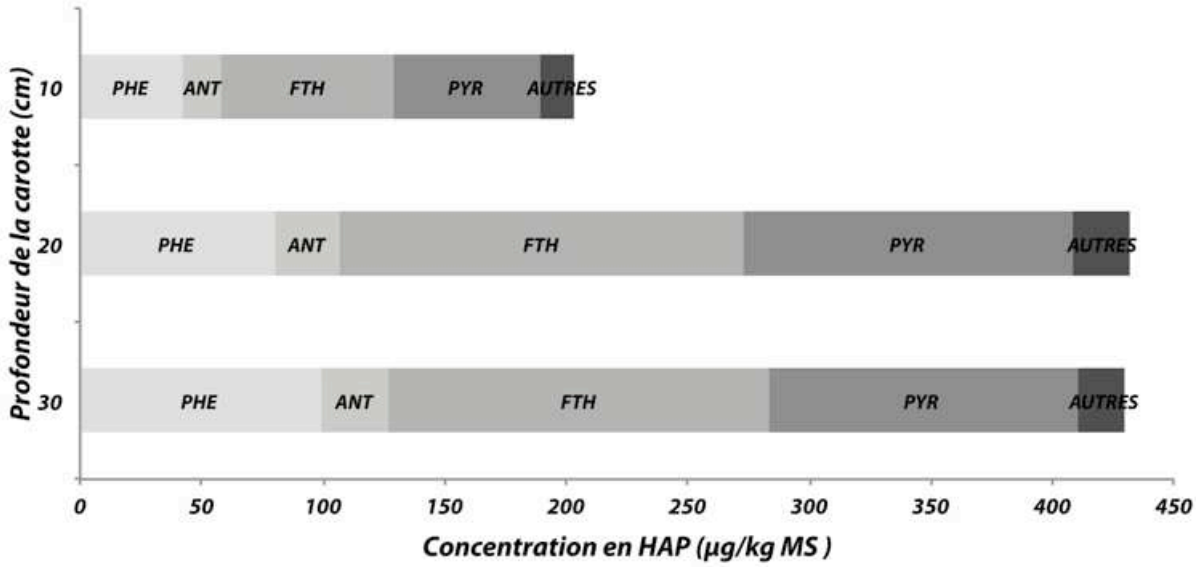


Figure 47 : Concentration de chaque HAP dans la concentration totale selon la profondeur de la carotte du 17/09/10.

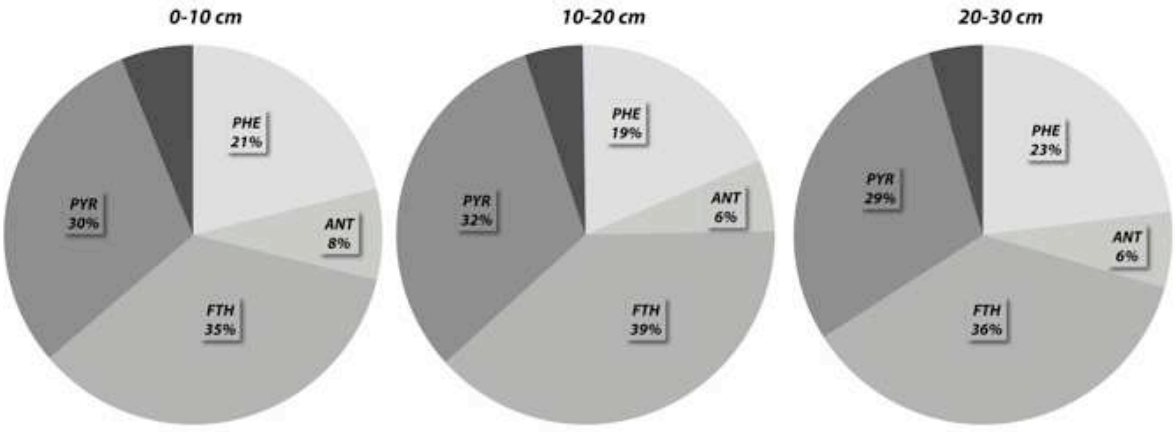


Figure 48: Contribution de chaque HAP à la teneur totale selon la profondeur de la carotte du 17/09/10

Parmi ces 4 HAP, le fluoranthène et le pyrène sont majoritaires avec des proportions de 29 à 32% pour le pyrène et de 35 à 39% pour le fluoranthène. Ces proportions sont, par ailleurs, relativement stables entre les 3 profondeurs.

ii. La campagne du 11/11/10

Durant cette campagne, les teneurs totales en HAP suivent un gradient décroissant de la surface jusqu'aux 30 premiers centimètres de profondeur. Ce gradient est en opposition avec le gradient de teneur croissant déterminé lors de la campagne précédente.

Les premiers centimètres présentent une teneur de 430 µg/kg MS de 0 à 10cm puis de 226 µg/kg MS de 10 à 20cm et enfin de 158 µg/kg MS de 20 à 30cm (Tableau 16).

	0-10	10-20	20-30
NAP	0,00	0,00	0,00
ACY	0,00	0,00	0,00
ACE	16,31	51,55	0,00
FLU	61,95	13,50	16,48
PHE	106,30	31,84	33,19
ANT	15,10	8,96	8,29
FTH	119,26	59,84	51,30
PYR	92,97	47,30	39,97
BaA	2,92	2,49	1,86
CHR	6,51	5,74	3,87
BbF	3,54	1,47	1,21
BkF	1,13	0,48	0,42
BaP	2,90	2,01	1,55
BghiP	1,35	0,40	0,00
DahA	0,00	0,00	0,00
IcdP	0,09	0,00	0,00
TOTAL	430,33	225,58	158,14

Tableau 16 : Concentrations (µg/kg MS) des 16 HAP de la liste de l'US-EPA dans chacun des horizons (cm) de la carotte prélevée le 11/11/10 sur le bassin versant des Varras.

Ces teneurs comprennent 13 des 16 HAP de l'US-EPA. En effet, comme précédemment, le naphtalène, l'acénaphtylène et le dibenzo(a,h)anthracène ne sont pas détectés. En revanche, l'acénaphtène et le fluorène sont détectés et quantifiés dans cette nouvelle campagne.

Parmi les HAP détectés, l'acénaphtène et le benzo(g,h,i)pérylène affectent les échantillons de 0 à 20cm tandis que l'indéno(1,2,3,c-d)pyrène n'affecte que l'échantillon de 0 à 10cm.

Ainsi, la concentration totale en HAP dans les sols des Varras dépend de la concentration de chacun des 13 HAP quantifiés (Figure 49). Comme lors de la campagne précédente, le phénanthrène, l'anthracène, le fluoranthène et le pyrène sont parmi les HAP ayant les teneurs les plus élevées. Néanmoins, les concentrations tendent à diminuer contrairement à la campagne précédente. Les concentrations du fluoranthène et du pyrène ont diminué de 50% entre 0-10cm et 10-20cm, passant respectivement de 119,26 à 59,84 µg/kg MS et de 92,97 à 47,30 µg/kg MS. Ces concentrations diminuent encore de 15% entre 10-20cm et 20-30cm pour atteindre 51,30 µg/kg MS (FTH) et 39,37 µg/kg MS (PYR) (Tableau 16). Les concentrations du phénanthrène et de l'anthracène diminuent de 66% (106,30 à 31,84 µg/kg MS) et 50% (15,10 à 8,96 µg/kg MS) respectivement entre 0-10cm et 10-20cm alors qu'elles stagnent entre 10-20cm et 20-30cm (33,19 µg/kg MS (PHE) et 8,29 µg/kg MS (ANT)). La somme de ces 4 HAP représente 79% de la teneur totale pour la fraction 0-10cm, 66% pour celle 10-20cm et 83% pour la fraction 20-30cm (Figure 50).

Ces proportions, bien qu'importantes, sont inférieures à celles déterminées précédemment. La quantification du fluorène et l'acénaphtène a modifié la contribution relative de chaque HAP à la teneur totale. Ces deux derniers HAP représentent 18% de la teneur totale pour la fraction 0-10cm, 29% pour la fraction 10-20cm et 10% pour la fraction 20-30cm.

Le cumul de ces 6 HAP représente ainsi 97% de la teneur totale en HAP pour les fractions 0-10cm et 20-30cm et 95% pour la fraction 10-20cm.

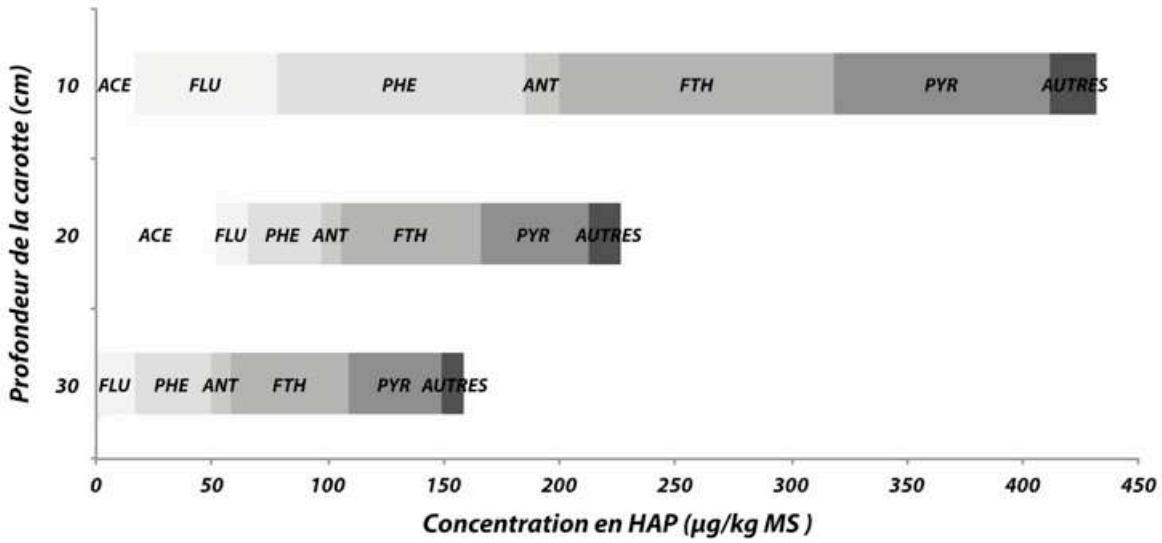


Figure 49 : Concentration de chaque HAP dans la concentration totale selon la profondeur de la carotte du 11/11/10.

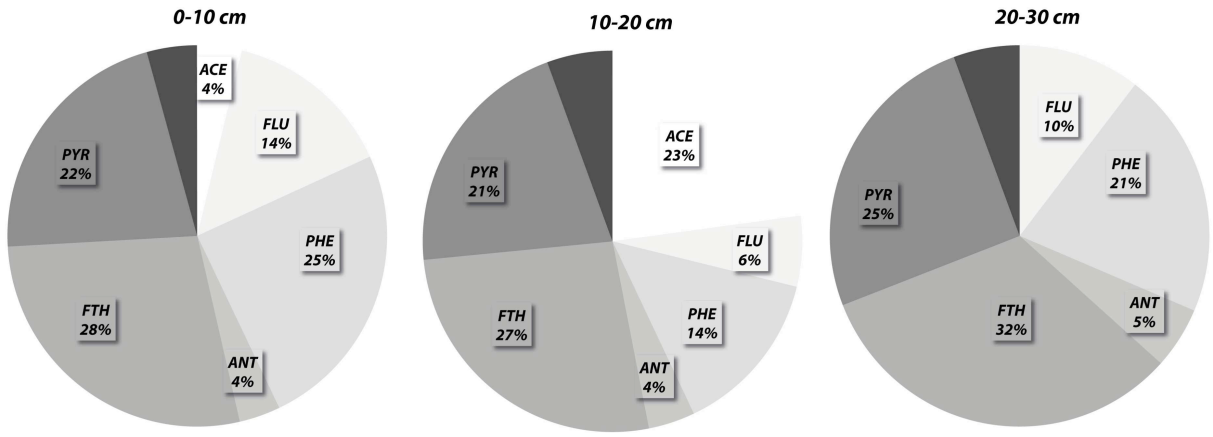


Figure 50: Contribution de chaque HAP à la teneur totale selon la profondeur de la carotte du 11/11/10

La proportion de pyrène, fluoranthène et d'anthracène sont sensiblement les mêmes entre les différentes profondeurs et comprises respectivement entre 21 et 25%, 27 et 32% et enfin 4 et 5%. En revanche, la proportion de phénanthrène fluctue entre 14 et 25%. La présence du fluorène et de l'acénaphtène affecte la proportion de phénanthrène dans le sol mais très peu celles des 3 autres HAP.

iii. Comparaison entre les deux campagnes

La comparaison du gradient de concentration entre les deux campagnes de prélèvement indique une évolution contraire entre les deux prélèvements. Lors de la campagne de Septembre, les concentrations s'accroissent avec la profondeur tandis qu'au mois de Novembre, les concentrations décroissent avec la profondeur.

Cette inversion des répartitions des HAP selon le gradient de profondeur peut être suivie au travers de l'exemple du pyrène (Tableau 17). Cette évolution est valable pour le phénanthrène, l'anthracène et le fluoranthène soit pour l'ensemble des 4 HAP prédominants dans les sols. Bien que cette tendance se poursuive pour les HAP plus « lourds », les concentrations devenant de plus en plus faible, l'interprétation est plus difficile.

PYR	0-10	10-20	20-30
17/09/10	60,82	135,95	126,59
11/11/10	92,97	47,3	39,97

Tableau 17 : Evolution de la concentration (µg/kg MS) en pyrène entre les deux carottes du bassin versant des Varras selon le gradient de profondeur (cm)

Cette modification de la répartition avec la profondeur peut avoir plusieurs origines. Tout d'abord, l'hétérogénéité des sols entre les deux campagnes peut être une explication. En effet, bien que prélevées sur la même zone, les carottes ne proviennent pas exactement du même endroit. De plus, les apports d'amendements effectués sur la parcelle ont pu modifié quelque peu les premiers centimètres de sols. Néanmoins, cette origine possible ne peut expliquer à elle seule les différences de concentration entre les deux campagnes.

Les propriétés physico-chimiques de ces 4 HAP sont approximativement les mêmes en terme de solubilité (Tableau 7, 2.II.d) et en terme de sensibilité à la dégradation (Doyle et al., 2008). Ainsi, ceci ne peut être un élément discriminant en terme d'explication de la modification de la répartition entre les deux campagnes.

Les conditions climatiques qui ont précédé chaque carottage peuvent jouer un rôle. Le cumul de précipitations des 5 jours précédant la carotte du 17/09/10 est de 6,2mm pour atteindre 32,7mm pour la carotte du 11/11/10. De plus, le cumul de précipitations totales entre les deux prélèvements est de 182,6mm sachant que la concentration moyenne en HAP est de l'ordre de 205 ng/l dans ces eaux. Associée à la pluviométrie, la direction du vent est un élément important. Comme mentionné pour le bassin versant du Bec, les vents du sud-ouest (Septembre) transportent peu de particules issues des industries mais peuvent transportés celles issues des gaz d'échappements de l'autoroute A13 notamment, située en amont de la parcelle. En revanche, les vent du sud-sud-est (Octobre) peuvent transporté les particules issues des industries rouennaises. Les amendements effectués sur la parcelle ne justifient pas les concentrations dans les sols tant leurs teneurs en HAP sont faibles (< 1mg/kg MS de fluoranthène ; 0,5mg/kg MS pour le benzo(b)fluoranthène ; 0,3mg/kg MS pour le benzo(a)pyrène).

Cette modification de la répartition selon le gradient de profondeur proviendrait probablement d'un entrainement vers la zone saturée éventuellement associé à un processus de (bio)dégradation des HAP les plus légers dans un premier temps (17/09/10) puis d'une recharge par les apports pluvieux et/ou par le ruissellement dans un second temps (11/11/10).

c. Sources des HAP dans les sols

La source potentielle des HAP dans les échantillons de sols du bassin versant des Varras est déterminée par l'utilisation de ratios notamment entre le phénanthrène et l'anthracène, entre le fluoranthène et le pyrène, et entre l'indéno(1,2,3,c-d)pyrène et le benzo(g,h,i)pérylène (Tableau 18).

	17/09/10			11/11/10			Origine pyrolytique
	0-10	10-20	20-30	0-10	10-20	20-30	
PHE/ANT	2,71	3,03	3,54	7,04	3,55	4,00	< 10
FTH/PYR	1,16	1,22	1,24	1,28	1,27	1,28	> 1
FTH/(FTH+PYR)	0,54	0,55	0,55	0,56	0,56	0,56	> 0,5
IcdP/(IcdP+BghiP)		0,37					0,2-0,5

Tableau 18: Détermination des sources potentielles des HAP dans les sols (cm) du bassin versant des Varras par l'utilisation de ratios entre HAP de même masse moléculaire

Les calculs effectués pour les deux campagnes montrent que, quelque soit le ratio utilisé, les HAP présents dans les sols sont d'origine pyrolytique. Une précision peut être apportée sur cette origine pyrolytique grâce au ratio « IcdP/ (IcdP + BghiP) » qui indique que les HAP proviennent de la combustion des moteurs à essence ou à diesel (Tableau 20). Toutefois, cette précision n'est valable que pour le mois de septembre puisque ces HAP n'ont pu être quantifiés lors de la campagne du mois de novembre.

3. Analyses des HAP dans les eaux

Afin de comprendre les transferts des HAP dans l'environnement, des analyses sont réalisées dans les eaux piézométriques des deux bassins versants pour l'ensemble des campagnes de prélèvement. En effet, puisque les pluies semblant avoir une influence sur les teneurs en HAP, l'analyse dans les eaux a pour objectif de préciser leurs sources et les processus comme l'adsorption et le transport qui peuvent les affecter.

Les analyses mettent en avant que les 16 HAP de la liste de l'US-EPA ne se retrouvent pas dans leur totalité dans les échantillons d'eaux. En effet, les HAP dits « lourds » possédant 5 et 6 cycles aromatiques ne sont pas quantifiés quelque soit la date et le lieu de prélèvement à l'exception du benzo(a)pyrène pour quelques échantillons. De plus, le fluorène, le benzo(a)anthracène et le chrysène ne sont quantifiés que dans quelques échantillons également. Ainsi ces 4 derniers HAP sont regroupés sous le terme générique « autres » dans les représentations graphiques.

Finalement, sur les 16 HAP recherchés, seuls 7 d'entre eux ont une occurrence significative durant l'ensemble des campagnes. Il s'agit du Naphtalène (NAP), de l'acénaphtène (ACE), de l'acénaphtylène (ACY), de l'anthracène (ANT), du phénanthrène (PHE), du fluoranthène (FTH) et du pyrène (PYR).

a. Le bassin versant du Bec

L'ensemble des teneurs totales en HAP quantifiées dans les deux piézomètres est compris entre 0,03 et 3,12 µg/l (Tableau 19). Les statistiques calculées sur les concentrations permettent de comparer les valeurs entre les deux piézomètres. Les minima et maxima ainsi calculés sont similaires entre TO1 et TO2 avec des minima de 0,03 et 0,05 µg/l et des maxima de 3,10 et 3,12 µg/l respectivement. La médiane ainsi que la moyenne sont plus élevées pour TO1 (med : 0,88 µg/l ; moy : 1,07 µg/l) que pour TO2 (med : 0,69 µg/l ; moy : 0,78 µg/l) avec un nombre de mesures inférieur.

L'évolution temporelle de la concentration en HAP dans les eaux piézométriques du bassin versant du Bec est globalement similaire entre les deux piézomètres (Figure 51).

Afin de comparer les teneurs en HAP des eaux piézométriques entre elles, une concentration seuil est déterminée. Cette valeur fixée à 2 µg/l est un choix arbitraire.
Les campagnes, dont la concentration totale est supérieure à 2 µg/l, sont au nombre de deux pour TO1 et d'une seule pour TO2. Ainsi la campagne du 15/12/09, avec une concentration de 2,08 µg/l dans les eaux de TO1, ne peut être comparée avec TO2 ne disposant pas de données pour cette date. En revanche, l'augmentation constatée dans les eaux de TO1 (3,10 µg/l) le 1/04/10 est retrouvée dans les eaux de TO2 (3,12 µg/l) le 22/04/10 (Figures 52 et 53).

Parmi l'ensemble des HAP quantifiés, l'anthracène, le fluorène et le pyrène sont les HAP prédominants dans les eaux de TO1 et de TO2. Les concentrations maximales de ces 3 HAP dans les eaux des deux piézomètres ne sont pas relevées à la même période. En effet, les maxima enregistrés dans les eaux de TO1 datent du mois de décembre 2009 (ANT : 0,41 µg/l ; FTH : 0,40 µg/l ; PYR : 0,43 µg/l) tandis que ceux des eaux de TO2 datent du mois d'avril 2010 (ANT : 0,40 µg/l ; FTH : 0,53 µg/l ; PYR : 0,55 µg/l).

	TO1	TO2
27/05/09		0,91
26/06/09	0,36	0,96
15/12/09	2,08	
21/01/10	1,48	0,69
02/02/10	1,29	1,17
01/03/10	0,03	0,09
12/03/10	0,45	0,19
01/04/10	3,10	0,22
22/04/10		3,12
02/06/10		0,84
17/06/10		0,77
04/10/10		0,05
23/11/10	1,05	0,26
06/12/10	0,71	0,40
18/01/11	0,03	1,46
02/02/11	1,76	0,63
18/02/11	0,56	

	TO1	TO2
n	12	15
moyenne	1,07	0,78
médiane	0,88	0,69
minimum	0,03	0,05
maximum	3,10	3,12

Tableau 19: Comparaison des teneurs (µg/l) en HAP et des statistiques associées dans les eaux des piézomètres du bassin versant du Bec

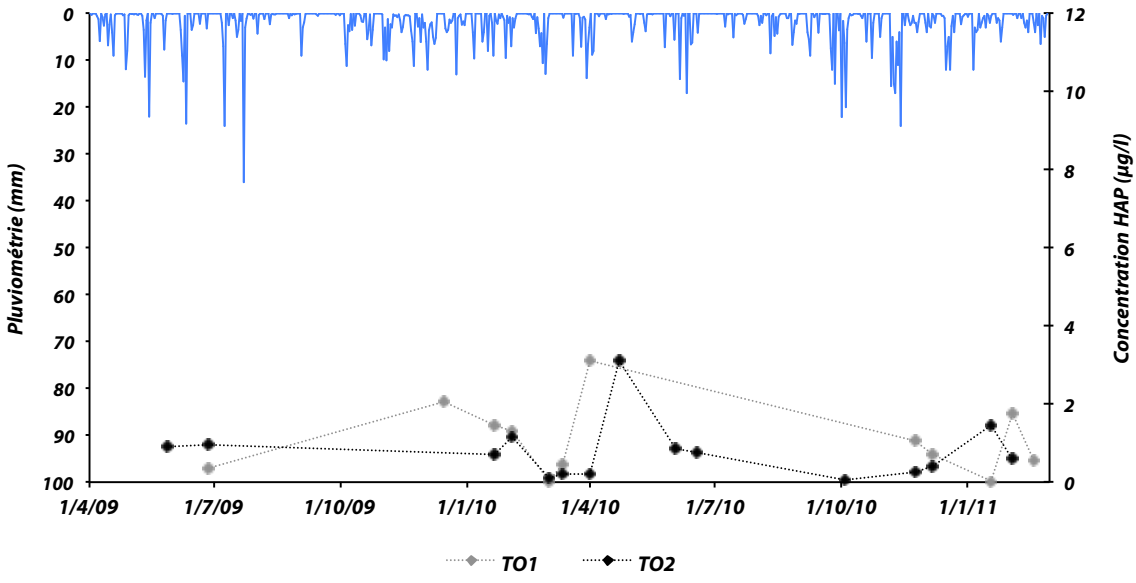


Figure 51: Evolution de la concentration totale en HAP dans les eaux piézométriques de TO1 et de TO2 entre Mai 2009 et Février 2011.

L'augmentation du mois de décembre correspond au début d'un épisode neigeux qui toucha la région durant l'hiver 2009-2010. En effet, ce sont les HAP majoritaires qui composent les retombées atmosphériques (4.I.1.b.). De plus, la localisation de TO1 dans la fossé d'émissaire de la bétoire a probablement favorisé sa contamination vis à vis des HAP par rapport au piézomètre TO2. La période printanière (Avril), en revanche, ne

correspond pas directement avec un évènement climatique particulier. Cependant, un cumul de précipitations de 25,3mm les 5 jours précédents a précédé le prélèvement du 1/04 favorisant le lessivage des formations superficielles.

Figure 52: Concentrations de chacun des HAP dans les eaux des piézomètres de TO1 d'Avril 2009 à Février 2011.

Figure 53: Concentrations de chacun des HAP dans les eaux des piézomètres de TO2 d'Avril 2009 à Février 2011.

b. Le bassin versant des Varras

L'ensemble des teneurs en HAP sur le bassin versant des Varras est compris entre 0,01 et 10,72 µg/l. Les statistiques calculées sur les concentrations (Tableau 20) permettent

de comparer les valeurs médianes entre les eaux des 3 piézomètres. Celles-ci sont comprises entre 0,59 µg/l (PAM1) et 0,93 µg/l (PAV1). Les eaux de PAV2 sont intermédiaires avec une concentration médiane de 0,63 µg/l. Néanmoins, le nombre d'échantillons n'est pas le même avec 26 échantillons pour PAV2 contre 17 et 20 échantillons pour PAM1 et PAV1 respectivement. La moyenne, quant à elle, est comprise entre 1,15 et 2,49 µg/l. Ainsi la moyenne la plus élevée correspond aux eaux de PAV1 (2,49 µg/l) suivie par celle de PAM1 (1,85 µg/l) et enfin par celle de PAV2 (1,15 µg/l).

	PAV2	PAV1	PAM1
30/04/09	1,41		
05/05/09	1,78		
27/05/09	3,31		
10/06/09	0,52		
26/06/09	2,32	7,61	2,01
26/08/09	0,94		
08/09/09	2,55		
12/11/09	0,69	6,53	10,72
03/12/09	7,63	8,60	8,99
15/12/09	0,67	3,34	
21/01/10	0,53	2,43	1,97
02/02/10	0,78	1,60	0,23
01/03/10	0,01	0,04	0,05
12/03/10	0,41	0,47	0,24
01/04/10		0,88	0,55
22/04/10	1,04	5,70	2,33
02/06/10	0,59	0,99	
17/06/10	0,54	0,46	0,31
17/09/10	0,53	0,18	
27/09/10	0,27		
04/10/10	0,26	0,11	0,24
11/11/10	0,32	0,39	0,63
23/11/10	0,35	0,26	0,37
06/12/10	0,97	1,11	0,59
18/01/11	0,93	0,74	1,45
02/02/11	0,54	0,17	0,08
18/02/11	0,09	8,23	0,61

	PAV2	PAV1	PAM1
n	26	20	17
moyenne	1,15	2,49	1,85
médiane	0,63	0,93	0,59
minimum	0,01	0,04	0,05
maximum	7,63	8,60	10,72

Tableau 20: Comparaison des teneurs (µg/l) en HAP et des statistiques associées dans les eaux des piézomètres du bassin versant des Varras

Quelques échantillons supplémentaires proviennent des eaux contenues dans les ravines en cas de saturation en eau des sols de la parcelle. Ces échantillons présentent des concentrations comprises entre 0,16 et 2,20 µg/l dans la ravine 1 et entre 0, 18 et 1,47 µg/l dans la ravine 2.

L'évolution des teneurs en HAP sur le bassin versant des Varras n'est pas similaire entre les deux ravines (Figures 54 et 55). Cette constatation est à mettre en parallèle avec le fonctionnement hydrogéologique de la parcelle et la présence d'une pseudo-bétoire dans la ravine 2 mentionnée dans la partie précédente (Partie 3).

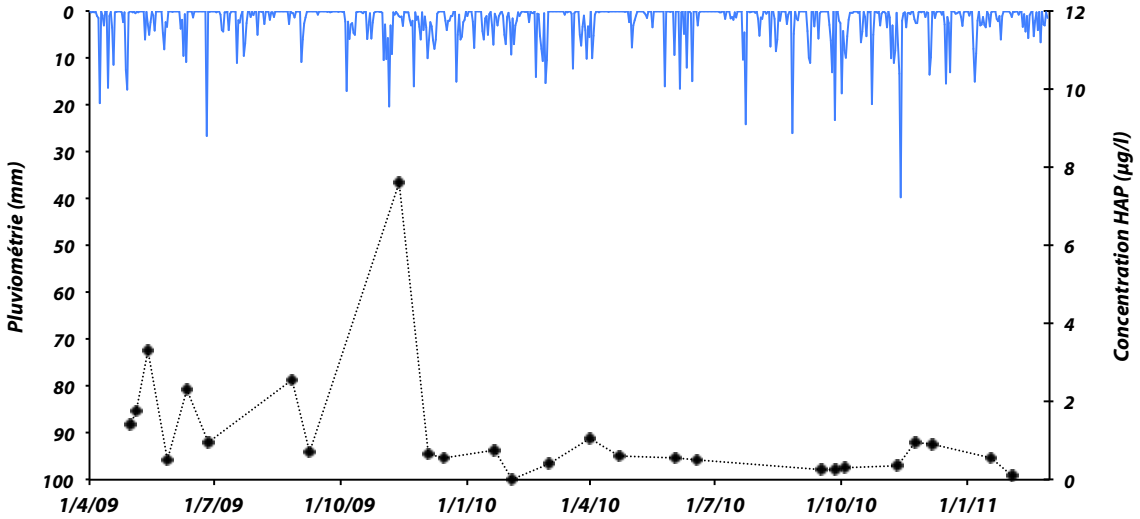


Figure 54: Evolution de la concentration totale en HAP dans les eaux piézométriques de PAV2 entre Avril 2009 et Février 2011.

Néanmoins, un certain nombre de comparaisons ne peut être effectué par manque d'échantillons. En effet, à titre d'exemple, les données collectées sur le bassin versant commencent en avril 2009 pour le piézomètre PAV2 et seulement en juin 2009 pour les piézomètres de la ravine 1 (PAM1 et PAV1). Les lacunes dans les données se répètent ainsi durant les deux années de mesures puisque seul PAV2 a toujours été en eau durant cette période.

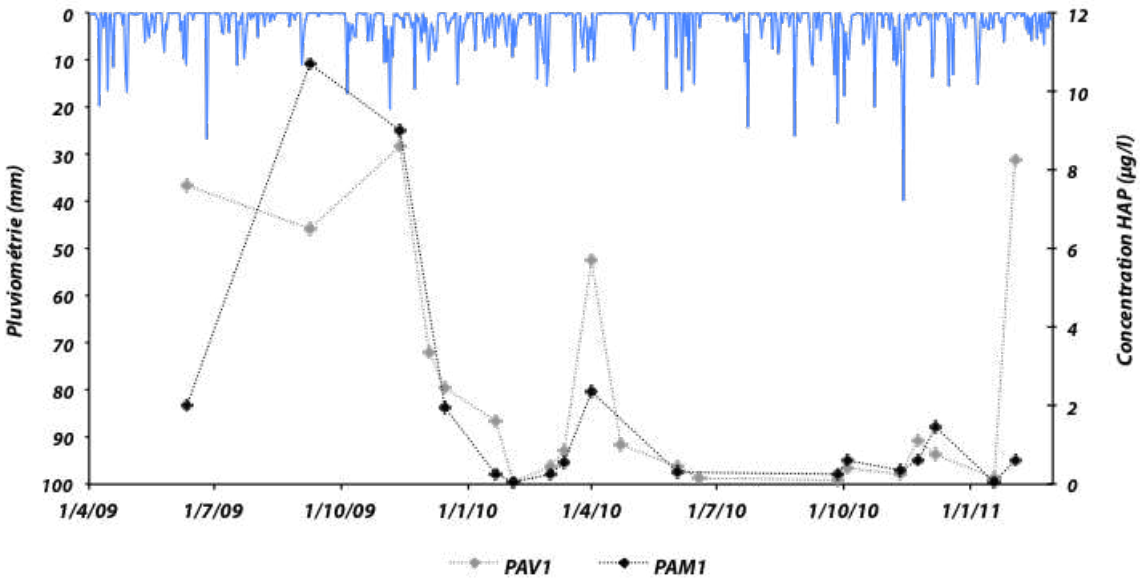


Figure 55: Evolution de la concentration totale en HAP dans les eaux piézométriques de PAM1 et de PAV1 entre Juin 2009 et Février 2011.

Sur l'ensemble des 26 mesures réalisées sur les eaux de PAV2, seules 4 séries de mesures dépassent la teneur de 2 µg/l. Ces mesures correspondent aux campagnes du 27/05/09, du 26/06/09, du 08/09/09 et enfin du 3/12/09 (Tableau 20). En comparaison sur les 17 campagnes de PAM1, 5 séries de mesures dépassent 2 µg/l. Il s'agit des mesures du 26/06/09, du 3/12/09, du 12/11/09, du 21/01/10 et du 22/04/10. Quant à PAV1, sur les 20 mesures, 7 d'entre elles dépassent 2µg/l. Il s'agit de

l'ensemble des dates précédemment citées pour PAM1 auxquelles s'ajoutent les campagnes du 15/12/09 et du 18/02/11 (Figures 56, 57 et 58).

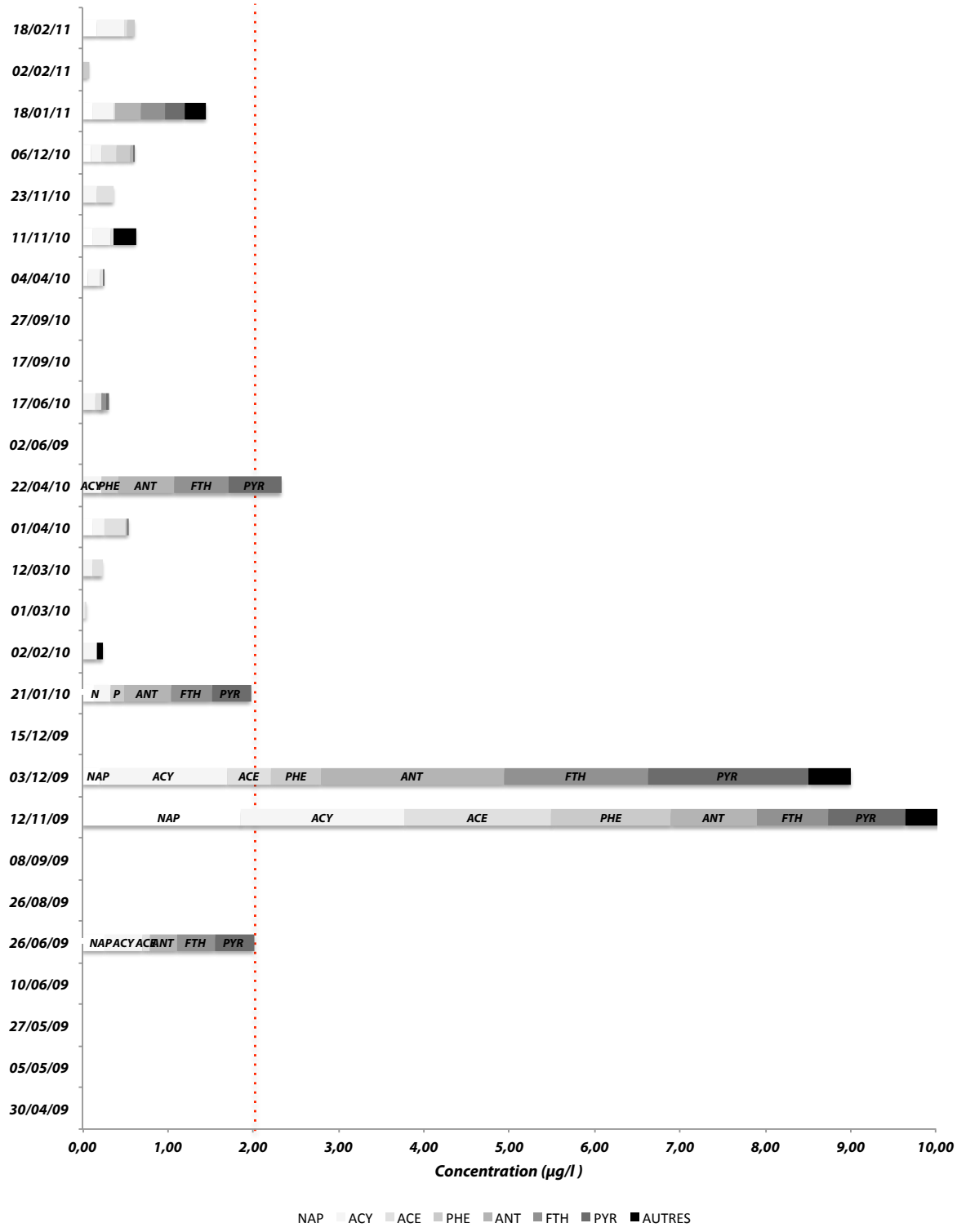


Figure 56: Concentrations de chacun des HAP dans les eaux des piézomètres de PAM1 d'Avril 2009 à Février 2011.

Ainsi, sur l'ensemble du bassin versant, seules deux campagnes de mesures, présentant une augmentation de la concentration en HAP, peuvent être comparées entre les deux ravines. Ce sont les campagnes du 26/06/09 et du 3/12/09. Ces campagnes présentent toutes deux une caractéristique climatique particulière. En effet, dans la nuit du 25 au

26/06/09, un violent orage a provoqué un ruissellement important sur la parcelle entrainant une inondation des ravines d'une hauteur approximative de 50cm. Tandis que la campagne du 3/12/09 correspond au début d'un épisode neigeux qui toucha la région durant l'hiver 2009-2010.

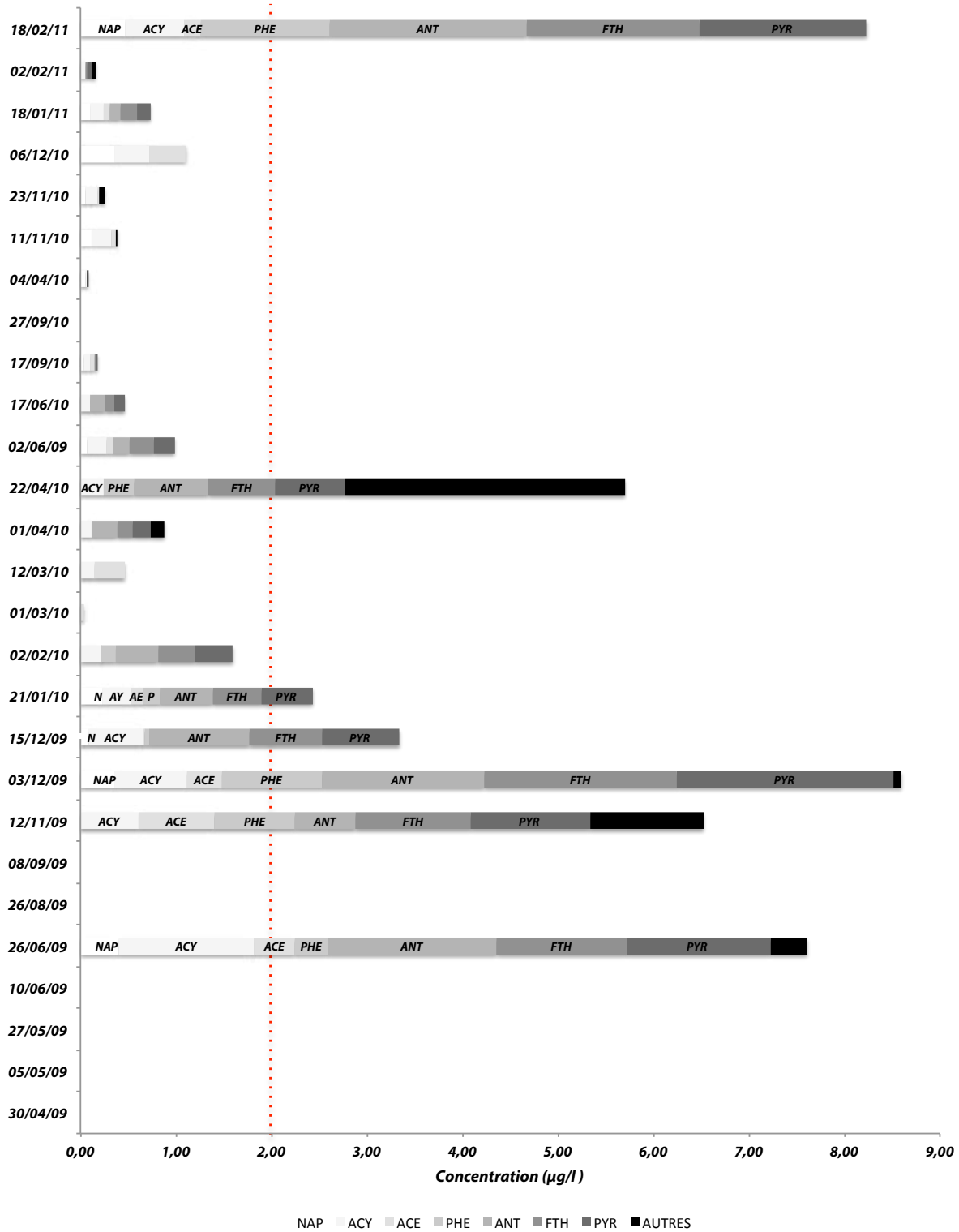


Figure 57: Concentrations de chacun des HAP dans les eaux des piézomètres de PAV1 d'Avril 2009 à Février 2011.

L'hiver 2009-2010 est, par ailleurs, la période durant laquelle les concentrations en HAP sont les plus importantes quelque soit la ravine. En effet, les maxima enregistrés pour les eaux piézométriques datent du 12/11/09 pour PAM1 (10,72 µg/l) et du 3/12/09 pour PAV1 (8,60 µg/l) et pour PAV2 (7,63 µg/l).

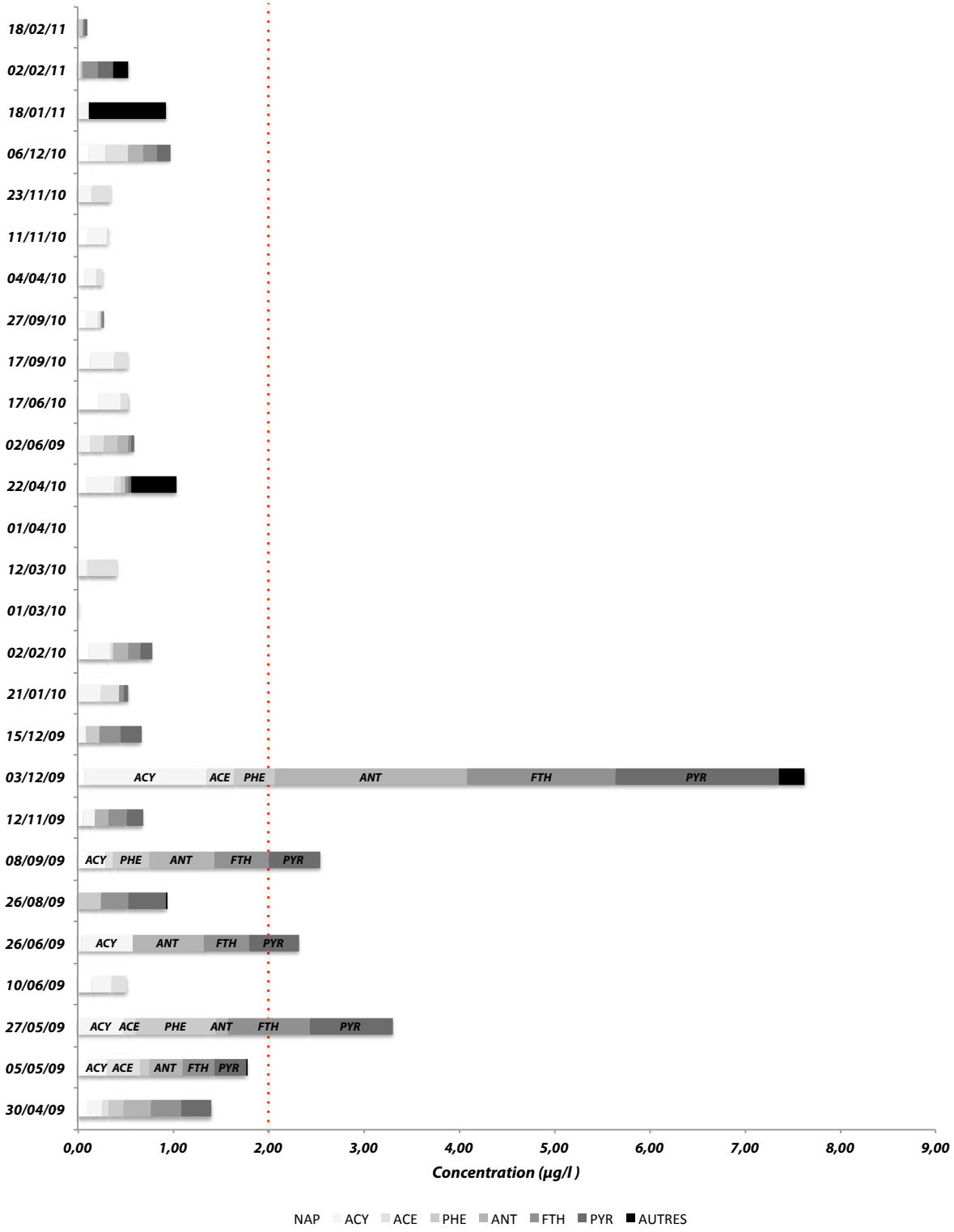


Figure 58: Concentrations de chacun des HAP dans les eaux des piézomètres de PAV2 d'Avril 2009 à Février 2011.

Comme mentionné précédemment pour le bassin versant du Bec, seuls 7 HAP ont une occurrence significative. Parmi ceux-ci, l'anthracène, le fluoranthène et le pyrène sont les HAP présentant les teneurs les plus importantes, et ce, quelque soit le piézomètre étudié et la campagne de mesure. Par ailleurs, les maxima enregistrés pour ces 3 HAP correspondent à la campagne de prélèvement du 3/12/09 pour PAV2 (ANT : 2,02 µg/l ; FTH : 1,56 µg/l ; PYR : 1,71 µg/l), pour PAM1 (ANT : 2,14 µg/l ; FTH : 1,69 µg/l ; PYR : 1,88 µg/l) et pour PAV1 (ANT : 2,06 µg/l ; FTH : 2,02 µg/l ; PYR : 2,27 µg/l).

Ces dates peuvent être mises en parallèle avec celles mises en avant sur le bassin versant du Bec. En effet, l'hiver 2009 au travers des dates du 3/12/09 pour le bassin versant des Varras et du 15/12/09 pour le bassin versant du Bec semble être une période clé dans le contamination des eaux piézométriques.

La date du 22/04/10 concerne principalement le bassin versant du Bec. Néanmoins une augmentation des concentrations totales en HAP a été mentionnée pour les échantillons d'eaux provenant de la ravine 1 du bassin versant des Varras.

Le nombre d'échantillons prélevés durant les deux années de mesure, allant quasiment du simple (12 échantillons pour TO1) au double (26 échantillons pour PAV2) entre les deux bassins, limite considérablement la comparaison des épisodes de contamination. Cependant, les contaminations constatées en décembre 2009 et au printemps 2010 suggèrent que, d'une manière générale, les deux bassins versants sont impactés sur les mêmes périodes et ce bien que distancés de 38km.

c. Sources des HAP dans les eaux

Les sources potentielles des HAP dans les eaux sont les mêmes que celles dans les sols, les ratios utilisés sont ainsi identiques.

Contrairement aux analyses dans les sols, le ratio « PHE/ANT » ne peut être calculé pour l'ensemble des résultats (Tableau 21). Néanmoins sur les résultats le permettant, le ratio est inférieur à 10 induisant une origine pyrolytique comme ce fut le cas pour les échantillons de sols. Une exception, toutefois, apparaît pour un échantillon de TO2 datant du 6/12/10 pour lequel le ratio est égal à 14,07 supposant une origine pétrogénique.

Contrairement au ratio précédent, les ratios entre le fluoranthène et le pyrène sont calculés pour l'ensemble des résultats dans les eaux (Tableau 21). Cependant, les ratios ne permettent pas de définir clairement l'origine des HAP détectés et quantifiés. En effet, les valeurs obtenues pour chaque campagne oscillent entre une origine pyrolytique et une origine pétrogénique selon les dates de prélèvement.

Ces résultats remettent en cause la validité de l'utilisation de ces ratios pour des concentrations en HAP dans les eaux. En effet, les résultats obtenus dans les sols indiquaient une origine pyrolytique et non pétrogénique. L'hypothèse retenue pour expliquer ces valeurs est la faible solubilité des HAP dans l'eau ainsi les valeurs issues des ratios ne peuvent être représentatives de leur origine.

PAM1	PHE/ANT	FTH/PYR	FTH/(FTH+PYR)
26/06/09		0,94	0,49
03/12/09	0,27	0,90	0,47
21/01/10	0,29	1,04	0,51
01/04/10		0,31	0,24
22/04/10	0,30	1,04	0,51
17/06/10		1,23	0,55
06/12/10	4,48	0,31	0,24
18/01/11		1,15	0,54

PAV1	PHE/ANT	FTH/PYR	FTH/(FTH+PYR)
26/06/09	0,19	0,91	0,48
03/12/09	0,61	0,89	0,47
15/12/09	0,04	0,94	0,49
21/01/10	0,32	0,97	0,49
02/02/10	0,34	0,98	0,49
01/04/10		0,89	0,47
22/04/10	0,41	0,96	0,49
02/06/09		1,14	0,53
17/06/10		0,86	0,46
17/09/10		0,96	0,49
18/01/11		1,22	0,55
18/02/11	0,66	1,03	0,50

TO1	PHE/ANT	FTH/PYR	FTH/(FTH+PYR)
26/06/09	4,35	0,92	0,48
15/12/09	0,05	0,94	0,48
21/01/10	1,10	0,89	0,47
02/02/10	1,35	-	0,47
12/03/10	-	0,88	0,50
01/04/10	0,05	1,00	0,50
23/11/10	3,80	0,89	0,47

PAV2	PHE/ANT	FTH/PYR	FTH/(FTH+PYR)
30/04/09	0,51	0,98	0,49
05/05/09	0,27	1,03	0,50
27/05/09	7,10	0,98	0,50
10/06/09	3,01	1,02	0,50
26/06/09	-	0,94	0,48
26/08/09	-	0,71	0,42
08/09/09	0,53	1,02	0,50
12/11/09	-	1,14	0,53
03/12/09	0,21	0,91	0,48
15/12/09	-	1,09	0,52
21/01/10	-	0,64	0,39
02/02/10	-	1,02	0,50
22/04/10	-	0,98	0,49
02/06/09	1,32	1,27	0,56
27/09/10	-	1,29	0,56
06/12/10	-	1,02	0,50
02/02/11	0,46	1,06	0,52
18/02/11	-	0,26	0,21

TO2	PHE/ANT	FTH/PYR	FTH/(FTH+PYR)
27/05/09	-	0,87	0,47
26/06/09	5,68	0,85	0,46
21/01/10	2,01	0,67	0,40
02/02/10	0,19	1,03	0,50
22/04/10	0,31	0,96	0,49
02/06/09	-	0,92	0,48
17/06/10	0,52	1,02	0,50
06/12/10	14,07	-	-
18/01/11	0,25	0,95	0,49
02/02/11	-	0,81	0,45

Tableau 21 : Détermination des sources potentielles des HAP dans les eaux des bassins versants des Varras et du Bec par l'utilisation de ratios entre HAP de même masse moléculaire

d. Impact aux captages

La qualité de l'eau potable est dépendante des sources d'alimentation des captages. Les captages du château d'eau (Bec) et des Varras sont deux captages dont l'alimentation repose en totalité sur les eaux souterraines. Des études de traçages précédemment effectuées sur les deux bassins versants ont montré que les bétoires situées sur les parcelles étudiées étaient en connexion avec les captages. Ainsi, les épisodes de contamination en HAP enregistrés dans les eaux piézométriques des deux parcelles posent la question d'une contamination potentielle des eaux des captages.
La norme française, publiée au journal officiel de la république datant du 6 Février 2007, impose une limite de 0,10 µg/l pour les eaux destinées à la consommation humaine. Pour autant, cette limite ne correspond qu'à la somme de 4 HAP que sont le benzo(b)fluoranthène, le benzo(k)fluoranthène, le benzo(g,h,i)pérylène et l'indéno(1,2,3,c-d)pyrène, soit les HAP dits « lourds ».

De plus, une norme concernant les eaux brutes arrivant aux forages existe et fixe la concentration limite à 1 µg/l. Cette concentration inclut les 4 HAP précédemment cités ainsi que le fluoranthène et le benzo(a)pyrène.

i. Le château d'eau

Durant les années de mesures, aucune augmentation significative de turbidité et ainsi aucun épisode de crue n'a été signalé au Château d'eau. Néanmoins, les quelques mesures ponctuelles effectuées ne présentent pas de contamination aux HAP.

En effet, les HAP quantifiés ne font pas parti des HAP dont la norme française impose une concentration limite à l'exception du fluoranthène. La teneur maximale en fluoranthène ainsi quantifiée est de 0,067µg/l qualifiant donc les eaux brutes du Château d'eau d'eaux de bonne qualité vis à vis de cette famille de contaminants.

ii. Le captage des Varras

Durant le mois de novembre 2010, un épisode de crue a touché le captage des Varras. Par l'intermédiaire d'un préleveur automatique installé sur le site, des échantillons d'eaux brutes ont été prélevés toutes les 3h du 15 au 20 novembre. Les échantillons collectés d'une capacité d'1 litre ont été mis en commun par journée afin d'extraire le maximum de molécules et permettre ainsi une quantification lors des analyses.

Les HAP, détectés et quantifiés lors de cet épisode de crue, sont au nombre de 7. Il s'agit des HAP « légers » et « intermédiaires » allant du naphtalène au pyrène (Figure 59).

Néanmoins, sur les 7 HAP, seuls 5 d'entre eux ont été quantifiés plusieurs fois dans les échantillons. L'évolution des concentrations en naphtalène, en acénaphtylène, en anthracène, en fluoranthène et en pyrène est ainsi étudiée parallèlement à la concentration totale en HAP au cours de l'épisode de crue (Figure 60).

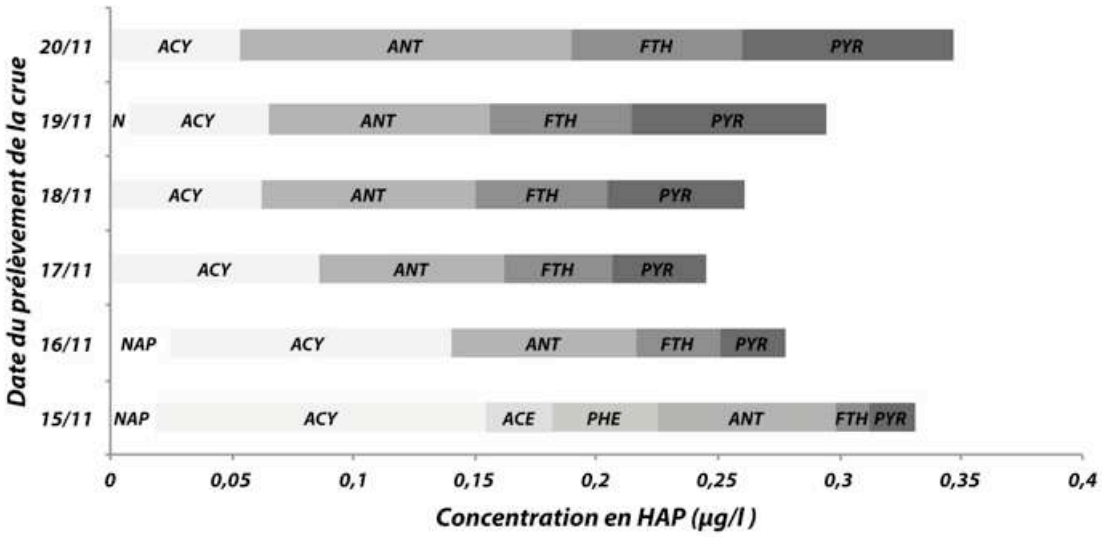


Figure 59: Concentration des HAP quantifiés dans les eaux du captage des Varras lors de l'épisode de crue du mois de Novembre 2010

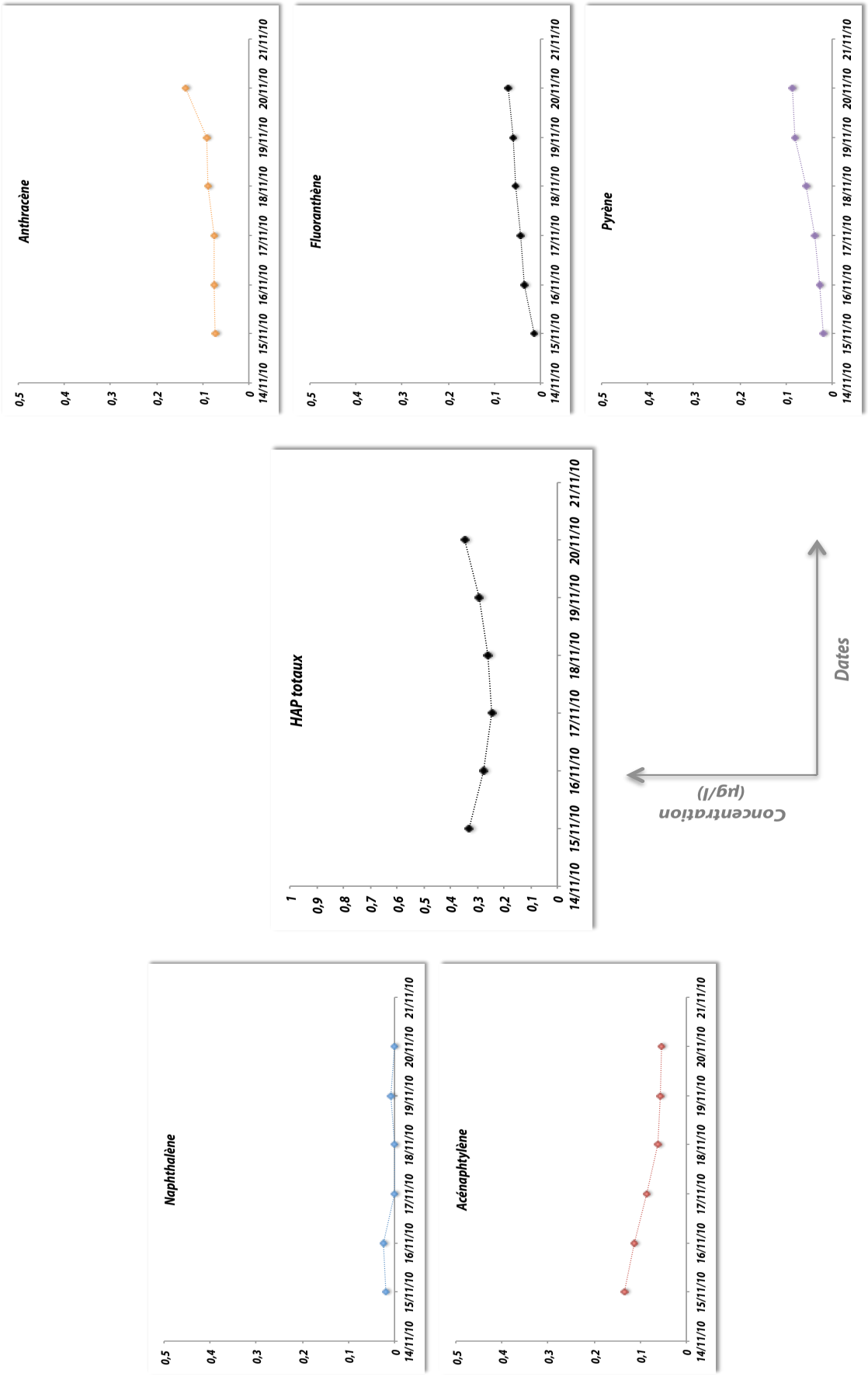


Figure 60: Evolution de la concentration totale en HAP et de certains HAP (µg/l) dans les eaux du captage des Varras lors de l'épisode de crue du mois de novembre 2010.

Deux comportements se distinguent, d'une part une évolution croissante et d'autre part une évolution décroissante au cours du temps. Les teneurs en acénaphtylène et en naphtalène diminuent tandis que les teneurs en fluoranthène, en pyrène et en anthracène augmentent au cours de la crue. Cette différence de comportement proviendrait de la solubilité des molécules. En effet, les molécules les plus solubles (S_{NAP}=31 ; S_{ACY}=16,1) sont transportées avant les molécules les moins solubles (S_{FTH}=0,27 ; S_{PYR}=0,13 ; S_{ANT}=0,04) (Cf. Tableau 7, Partie 2-II-1-d)

Si on se réfère à la norme française concernant les eaux brutes destinées à la consommation humaine, seule la concentration en fluoranthène doit être prise en compte dans la détermination de la qualité de l'eau. L'évolution de la concentration en fluoranthène est croissante durant l'épisode de crue allant de 0,014 µg/l (15/11/10) à 0,071 µg/l (20/11/10). Les concentrations sont donc inférieures à la limite fixée par la norme (1 µg/l).

Ainsi, les eaux brutes arrivées au forage des Varras lors de cet épisode de crue respectent le cadre réglementaire et peuvent être considérées comme des eaux de bonne qualité vis à vis de cette famille de contaminants.

4. Analyses des HAP dans les matières en suspension

Les échantillons de matières en suspension ont été analysés pour chacun des prélèvements d'eau piézométrique. La quantité prélevée dans les piézomètres n'a pas permis de récolter suffisamment de matières afin d'obtenir une quantification des HAP dans les MES. Cependant, les analyses ont révélé la présence de quelques HAP de la liste de l'US-EPA tels le phénanthrène, l'anthracène, le fluoranthène et le pyrène. De plus, d'autres HAP ont été détectés, il s'agit du 4H-cyclopenta(def)phénanthrène (CdefP), de l'1-aminonaphthalène (AN), du benzo(b)naphto(2,3-d)thiophène (BNT) et du Dibenzothiophène (DBT). Des analyses supplémentaires ont alors été menées pour tenter de quantifier ces autres HAP mais celles-ci n'ont abouti à aucune quantification.

5. Discussion partielle

La synthèse partielle de l'étude du devenir des HAP dans l'environnement est construite de la manière suivante : la détermination (i) des causes de la variabilité de la contamination entre les deux bassins versants et (ii) des causes de l'apparition des différents pics de concentration pour aboutir à la présentation (iii) des mécanismes de transferts des HAP.

Les causes de la variabilité de la contamination entre les deux bassins versants

Les résultats de la concentration en HAP dans les sols permettent de faire une distinction significative entre les deux bassins versants. Ainsi, le bassin versant du Bec peut être qualifié de bassin versant rural puisque non-impacté par les HAP dans les formations superficielles. A contrario, le bassin versant des Varras situé dans une zone plus urbanisée (15% vs 7% de zones urbaines, Tableau 1, Partie 1-I-3) présente des teneurs significatives en HAP dans le sol comprises entre 158 et 431 µg/kg MS. Ces teneurs sont en grande partie dues à l'autoroute A13 traversant le bassin versant et à des vents dominants favorisant le transport de particules. Ces deux caractéristiques ne

peuvent être transposées sur le bassin versant du Bec ce qui explique cette distinction entre les deux sites.

Ces teneurs peuvent être comparées avec les valeurs présentes dans la littérature. Ainsi, Maliszewska-Kordybach et al. (2008) présentent une synthèse des teneurs en HAP dans les sols agricoles européens. Ces teneurs vont de 66 à 145 µg/kg MS en Suisse (Bucheli et al., 2004), de 75 à 1139 µg/kg MS en 1995 (Maliszewska-Kordybach, 2000) et de 54 à 6680 µg/kg MS en 2000 (Terelak et al., 2002) dans les sols agricoles polonais.

Au delà de l'occupation du sol, une autre hypothèse peut expliquer la différence de contamination entre les deux bassins versants. Cette hypothèse se base sur une différence de topographie. La bétoire du bassin versant du Bec se situe en contre bas de la parcelle (environ 10m) augmentant le gradient hydraulique c'est à dire que la circulation de l'eau libre dans les formations superficielles est plus rapide réduisant donc le temps de contact et ainsi la fixation dans les sols. En revanche, le dénivelé est plus faible sur le bassin versant des Varras (environ 1,5m) ce qui favorise la stagnation de l'eau dans les ravines et donc la fixation des HAP dans le sol.

Bien que les sols du bassin versant du Bec ne présentent pas de HAP en teneur quantifiable, les eaux piézométriques de ce bassin en contiennent en quantité relativement faible. Les HAP retrouvés dans les eaux correspondent aux HAP dits « légers » et « intermédiaires » soit ceux présentant la solubilité la plus importante (Tableau 4, Partie 2-II-1-a). Ces HAP sont les mêmes molécules que les analyses des eaux de pluie ont permis de quantifier (PHE, PYR et FTH notamment). Ainsi, les apports de HAP par les retombées atmosphériques semblent être la source potentielle privilégiée sur ce bassin versant. En effet, l'augmentation constatée en décembre 2009 correspond, comme déjà mentionné, au début d'un épisode neigeux. Motelay-Massei (2003) explique qu'une augmentation significative de la concentration en HAP dans les retombées atmosphériques a déjà été relevée durant un épisode neigeux durant l'hiver 2001 en Haute-Normandie. Concernant l'augmentation du mois d'avril 2010, il s'agit vraisemblablement d'un phénomène de lessivage qui a augmenté la concentration dans TO1 puis dans TO2 suite à une chute du niveau d'eau dans le piézomètre (Figure 33, Partie 3-II-1-b).

Les causes de l'apparition des pics de concentration

Les augmentations brutales de la concentration en HAP dans ces eaux trouvent leur explication dans différents processus et/ou sources :

- ✓ Comme pour le bassin versant du Bec, l'augmentation du mois de décembre (3/12/09) est due à l'épisode neigeux.

- ✓ L'augmentation en mai 2009 de PAV2 et celle de février 2011 de PAV1 peuvent s'expliquer par la présence d'eau stagnante dans les ravines les jours précédents. En effet, les échantillons d'eau prélevés dans la ravine 2 en mai 2009 présentent des concentrations comprises entre 1,47 µg/l (13/05/09) et 0,83 µg/l (27/05/09) tandis que ceux de la ravine 1 en février 2011 présentent des concentrations comprises entre 0,16 µg/l (18/01/11) et 2,20 µg/l (02/02/11).

- ✓ Les augmentations de novembre 2009 et avril 2010 dans PAM1 et PAV1 s'expliquent par le niveau d'eau dans les piézomètres. Le prélèvement de novembre correspond à une remise en eau des piézomètres issue du ruissellement hypodermique dans les formations superficielles et ainsi d'un lessivage des HAP fixés dans le sol. En revanche, le prélèvement d'avril correspond à une chute du niveau d'eau dans les piézomètres après une phase de saturation d'environ 4 mois (Figure 33, Partie 3-I-1-b).

L'épisode de crue qui a touché le captage des Varras au mois de Novembre 2010 montre une concentration comprise entre 0,30 et 0,35 µg/l pour l'ensemble des HAP. Or, lors des prélèvements sporadiques, les concentrations totales en HAP sont comprises entre 0,10 et 0,15 µg/l. Ainsi, le bruit de fond de la concentration en HAP augmente en cas de certains épisodes pluvieux à même de provoquer une crue au captage. De plus, les molécules retrouvées au captage sont les molécules les plus solubles soit celles qui sont contenues dans les retombées atmosphériques (Tableau 7, Partie 2-II-1-d).

Les mécanismes de transfert

En terme de transfert des molécules, il est possible de suivre 3 molécules particulièrement : le fluoranthène, l'anthracène et le pyrène. En effet, ces HAP, à l'instar du fluoranthène, ont été retrouvés dans l'ensemble du continuum sol - eau de surface et de subsurface - aval hydraulique (Figure 61). Ces molécules qui atteignent le sol par les retombées atmosphériques peuvent suivre 3 voies de transferts : (i) infiltration ; (ii) infiltration jusqu'au seuil de déclenchement du ruissellement ou (iii) ruissellement en cas d'épisodes pluvieux intenses sur une courte durée. Lors des périodes sèches, les HAP sont stockés dans les formations superficielles dans lesquelles ils peuvent être soumis au processus de dégradation biotique. Une nouvelle phase de pluviométrie provoque un lessivage des HAP non dégradés de la zone non saturée vers la zone saturée qui permet l'alimentation des eaux souterraines et ainsi, les captages situés en aval hydraulique. Il y a donc un transfert avec une continuité entre le sol, les eaux des piézomètres et les eaux de la ressource en aval (Figure 61).

Ces éléments de réponse au fonctionnement hydrogéologique et aux voies de transferts des contaminants amènent d'autres questions quant au processus de sorption des HAP.
En effet, l'inversion du gradient de concentration dans le sol de la parcelle des Varras en deux mois pose la question des apports effectués sur la parcelle durant ce laps de temps. Pour répondre à cette question, un HAP en particulier, le fluoranthène, est suivi dans le continuum sol - eaux ravinaires - eaux gravitaires (Figure 62). Les apports entre les deux carottes correspondent d'une part à l'amendement de cendres en Août 2009 (FTH= 5 µg/kg MS) et d'autre part aux retombées atmosphériques (99 µg). Le calcul des retombées atmosphériques repose sur la concentration moyenne en fluoranthène dans les eaux de pluie multipliée par le cumul enregistré entre les deux dates de prélèvement. Le cumul de ces apports ne correspond pas aux quantités retrouvées dans le sol d'une part, ni dans les eaux ravinaires et gravitaires d'autre part. Cette différence entre apport et restitution peut en partie être expliquée par la vitesse de circulation de l'eau libre dans les formations superficielles. Cette circulation est à l'origine du lessivage et de l'infiltration du fluoranthène dans le sol. Néanmoins, les concentrations dans les eaux ne permettent pas d'obtenir un équilibre entre apport et restitution. Ces résultats amènent donc à la question : Quelle est la part de fluoranthène retenue dans le sol ?

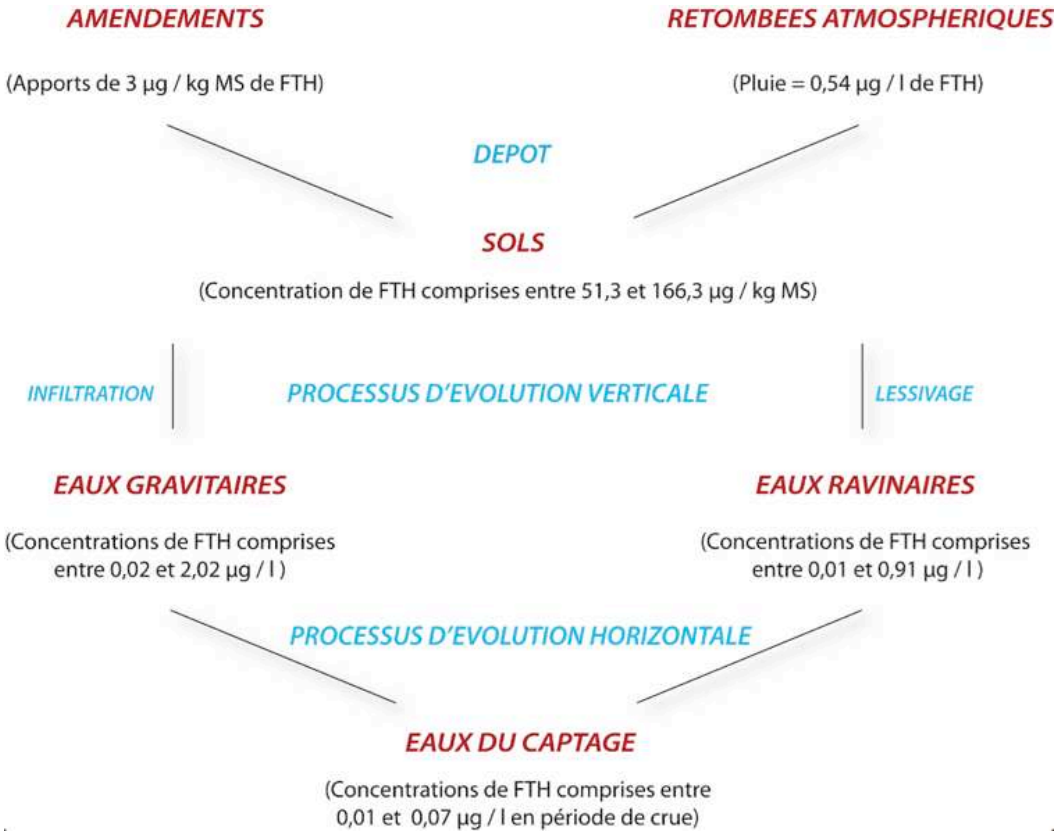


Figure 61 : Transferts et processus impliqués dans le devenir des HAP (Exemple du fluoranthène) dans l'environnement

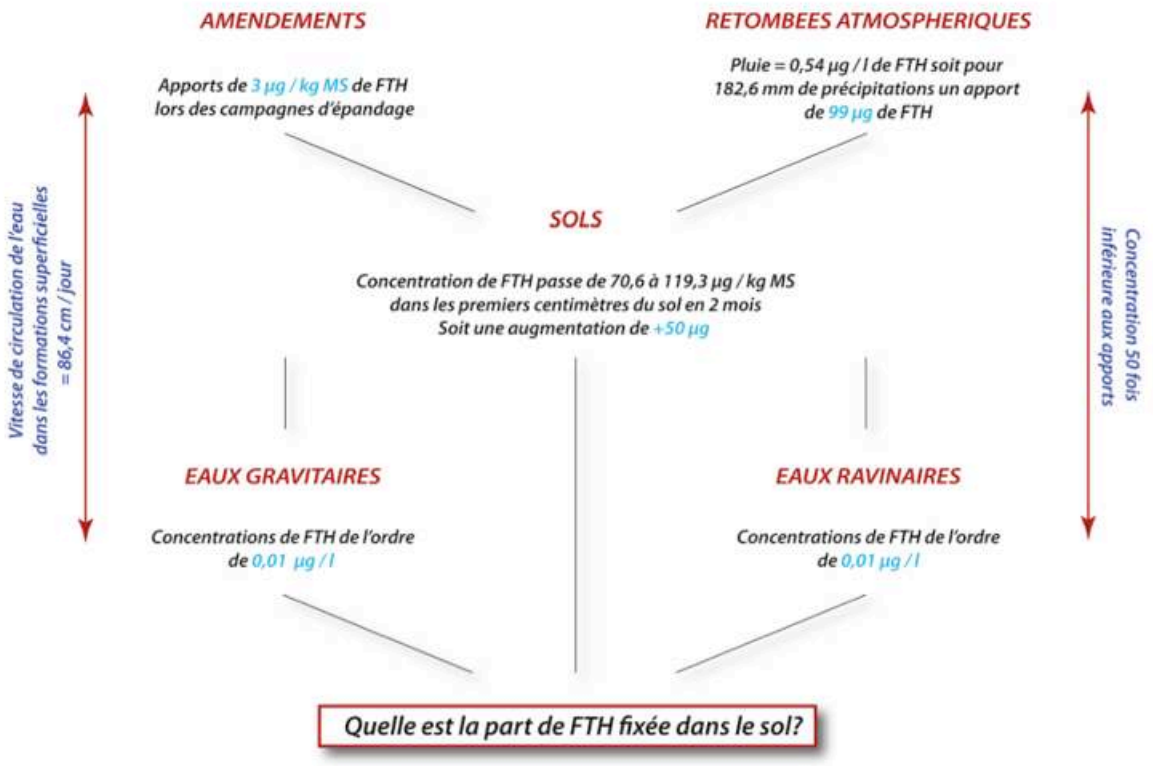


Figure 62 : Transfert du fluoranthène dans le continuum sol - eaux gravitaires- eaux ravinaires

Les pesticides étant des composés ubiquistes, l'étude de leur devenir dans l'environnement est établie dans les différents compartiments tels que le sol et les eaux. Les analyses sont effectuées en chromatographie en phase liquide couplé à un spectromètre de masse en tandem (LC-MS/MS).

Les objectifs de cette étude sont en premier lieu d'établir un état des lieux de la contamination des sols et en second lieu de suivre l'évolution de la concentration en contaminants des eaux piézométriques jusqu'aux eaux des captages et de comprendre les processus impliqués dans leur devenir (transfert vs stockage).

1. Les sources de pesticides dans l'environnement

Les informations fournies par les exploitants agricoles nous ont permis de connaître précisément les apports effectués sur chacune des deux parcelles (Tableau 22) ainsi que les dates associées.

	Isoproturon	Chlortoluron	Diflufénicanil	Aclonifen	Epoxiconazole
Bassin versant du Bec	100,0	-	3,3	27,0	7,5
Bassin versant des Varras	-	157,2	14,7	104,5	7,2

Tableau 22 : Quantité (mg/m^2) de matière active épandue sur les parcelles étudiées

Les périodes d'épandages sont sensiblement les mêmes entre les deux bassins versant. Les urées substituées, chlortoluron et isoproturon, ont été épandues respectivement en octobre et novembre 2008, tout comme le diflufénicanil sur le bassin des Varras (Octobre) et sur le bassin versant du Bec (Novembre). L'époxiconazole, quant à lui, a été épandu durant le mois de Mai 2009 quelque soit le bassin versant. Seul l'aclonifen n'a pas été épandu la même année. En effet, il a été épandu en Avril 2009 sur le bassin versant du Bec alors qu'il a été épandu en Mars 2010 sur le bassin versant des Varras.
Ces informations permettent de quantifier les intrants sur chaque bassin versant dans l'établissement d'un modèle conceptuel de transferts des contaminants.

2. Analyses des pesticides dans les sols

L'analyse des pesticides dans le sol repose une campagne de carottage effectuée en septembre 2010 dans les deux bassins versants. Cette carotte correspond à un sol sans amendement et sans culture. Cette carotte d'une profondeur de 30 cm est analysée par tranche de 10cm soit de 0 à 10 cm, de 10 à 20 cm et de 20 à 30 cm. Les pesticides recherchés sont au nombre de 4 pour chaque bassin versant. Le diflufénicanil, l'époxiconazole et l'aclonifen sont communs entre les deux sites d'étude. Les urées substituées se séparent entre l'isoproturon pour le bassin versant du Bec et le chlortoluron pour le bassin versant des Varras conformément aux molécules utilisées sur les parcelles.

a. Le bassin versant du Bec

Les analyses effectuées sur le sol du bassin versant du Bec n'indiquent aucune contamination par les pesticides. En effet, les résultats obtenus n'aboutissent à aucune quantification des 4 pesticides recherchés bien que ceux-ci soient détectés.

Une des explications possibles provient de la localisation de la carotte qui se situe en bordure de la parcelle à environ 1 mètre. Ceci limite probablement les apports lors de l'épandage et ainsi l'adsorption des pesticides dans le sol.

Une autre hypothèse repose sur le fait que les quantités épandues ne sont pas excessives et datent de plusieurs mois auparavant. En effet, les pesticides ayant la plus forte capacité d'adsorption ou Koc (Diflufénicanil = 1990 ; Aclonifen = 7126 et Epoxiconazole = 1073) sont ceux dont la quantité épandue est la plus faible (Diflufénicanil = 3,3 mg/m^2 ; Aclonifen = 27 mg/m^2 ; Epoxiconazole = 7,5 mg/m^2). La quantité épandue d'Isoproturon est plus élevée (100 mg/m^2) mais son coefficient d'adsorption est plus faible (Koc = 139) que celui des autres pesticides. La durée de demi-vie (DT50) des molécules confirme l'hypothèse (Tableau 10, 2.II.2.c). En effet, le diflufénicanil, qui a la durée de demi-vie la plus longue (de 11 à 18 mois), a été épandu près de 22 mois avant le carottage, tout comme l'isoproturon dont la DT50 est inférieure à 1 mois. L'époxiconazole et l'aclonifen épandus 16 et 17 mois auparavant respectivement ont des DT50 comprises entre 3 et 11 mois pour l'époxiconazole et jusqu'à 3 mois pour l'aclonifen.

Ainsi, l'absence de contamination quantifiable dans le sol du bassin versant du Bec permet d'utiliser ce site comme référence du bruit de fond quasi nul de la contamination en pesticides dans les formations superficielles.

b. Le bassin versant des Varras

Les échantillons proviennent d'un carottage effectué sur la parcelle du bassin versant des Varras à proximité de la ravine 1. Cette carotte d'une profondeur de 30cm est analysée par tranche de 10cm soit de 0 à 10 cm, de 10 à 20 cm et de 20 à 30 cm.

Les teneurs totales en pesticides dans le sol sont croissantes selon un gradient de profondeur. En effet, en subsurface (0-10cm), la teneur totale en pesticides est de 15,9 µg/kg MS puis augmente jusqu'à 31,3 µg/kg MS dans l'horizon suivant (10-20cm) pour atteindre une teneur totale de 33,9 µg/kg MS dans le dernier horizon (20-30cm). Les teneurs totales incluent les 4 pesticides recherchés.

La concentration totale en pesticides dans les sols des Varras est représentée en fonction de la concentration de chacun des 4 pesticides quantifiés (Figure 63). Celle-ci augmente avec la profondeur ce qui sous entend qu'il n'y a pas d'apports récents sur la parcelle des molécules recherchées.

La contribution de chaque pesticide dans la teneur totale est étudiée selon la profondeur (Figure 64). Quelque soit la profondeur, l'aclonifen est le pesticide prédominant dans les échantillons de sol. En effet, il représente à lui seul de 64 % (20-30cm) à 69% (10-20cm) de la teneur totale en pesticides dans le sol. Par ailleurs, la proportion de chacun des 3

autres pesticides dans les différents horizons est relativement stable. En effet, la proportion de chlortoluron varie de 9% (10-20cm) à 12% (20-30cm) tandis que celle d'époxiconazole varie de 9% (0-10cm ; 10-20cm) à 11% (20-30cm). Le diflufénicanil, quant à lui, à une proportion stable dans le sol, puisque quelque soit l'horizon analysé, elle représente 13% de la teneur totale.

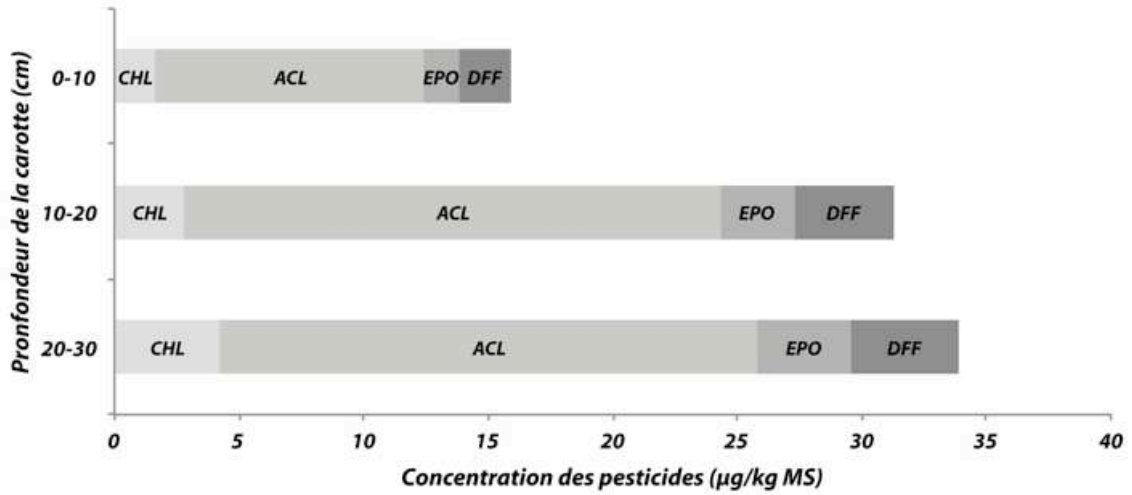


Figure 63: Concentration de chaque pesticide dans la concentration totale selon la profondeur de la carotte.

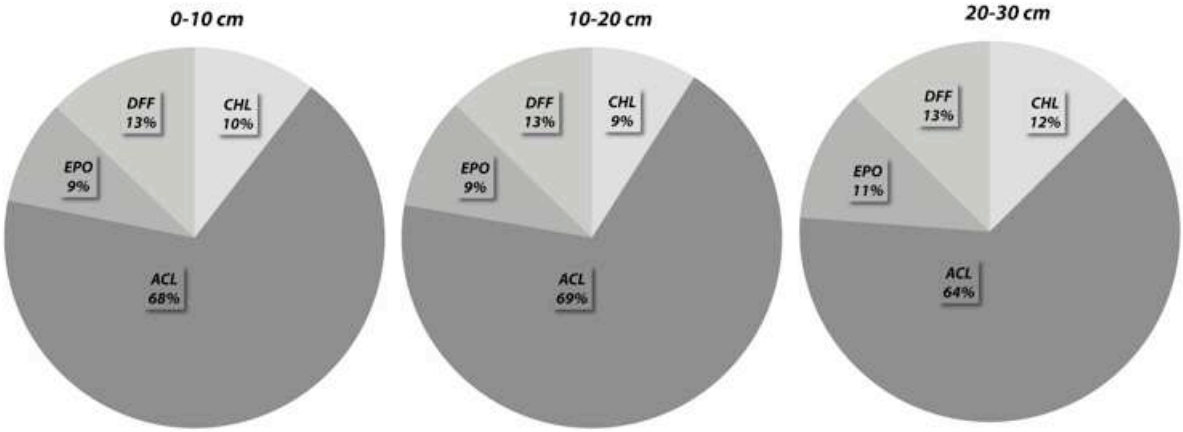


Figure 64: Contribution de chaque pesticide à la teneur totale selon la profondeur de la carotte.

Bien que la concentration totale en pesticides augmente avec la profondeur, la contribution relative de chacun d'entre eux est relativement stable, cela signifie que les pesticides sont soumis au processus d'infiltration dans les formations superficielles et ce de manière identique. L'origine de cette stabilité peut être dans les paramètres extrinsèques (date et quantité des épandages) et/ou dans les paramètres intrinsèques (propriétés physico-chimiques des molécules) :

- L'aclonifen dont l'épandage en quantité non négligeable (104,5 mg/m^2) est le plus récent (mars 2010) possède le coefficient d'adsorption le plus élevé (Koc = 7126) bien qu'un temps de demi-vie inférieur à 3 mois.
- Les quantités épandues de diflufénicanil (14 mg/m^2) et d'époxiconazole (7,2 mg/m^2) sont faibles et antérieures d'une année à celle de l'aclonifen. Cependant,

le Koc relativement élevé de ces molécules (Koc = 1990 et Koc = 1073 respectivement) et leur temps de demi-vie (DT50 = 11 à 18 mois et DT50 = 3 à 11 mois, respectivement) pourrait expliquer la fixation de ces molécules dans le sol,

- Le faible coefficient d'adsorption du chlortoluron (Koc = 205) et sa faible durée de demi-vie (DT50 < 1 mois et demi) ne semblent pas affecter sa fixation dans le sol suite à une quantité épandue relativement importante (157,2 mg/m^2).

Les proportions de pesticides dans le sol s'expliquent par les périodes d'épandage, les quantités épandues, le coefficient d'adsorption des molécules et le temps de demi-vie. Une estimation des quantités contenues dans les échantillons par rapport aux apports effectués sur la parcelle (Tableau 23) est réalisée en prenant en compte le DT50 des molécules. La dégradation des molécules est considérée comme étant linéaire dans le temps pour ce calcul. Cette estimation indique qu'au total le taux de récupération est compris entre 65,31% (Diflufénicanil) et 127,09% (Epoxiconazole).

Pesticides	Date d'épandage	Quantité épandue (mg/m2)	Quantité épandue au Ø de la carotte (µg/31,15cm2)	Quantité restante calculée à partir du DT50 (µg)	Pourcentage récupéré selon la profondeur (%)			
					0-10 cm	10-20 cm	20-30 cm	Total
Aclonifen	Mars 2010	104,50	329,18	66,12	16,19	32,52	32,59	81,30
Diflufénicanil	Octobre 2008	14,00	43,61	15,77	13,06	25,24	27,01	65,31
Epoxiconazole	Mai 2009	7,20	22,43	6,46	21,98	46,13	58,98	127,09
Chlortoluron	Octobre 2008	157,20	489,68	-	-	-	-	-

Tableau 23 : Estimation de la quantité récupérée (%) dans les sols prélevés en septembre 2010 par rapport à la quantité épandue

Cette estimation suggère que le chlortoluron ne devrait plus être contenu dans le sol et que l'époxiconazole devrait être en quantité moins importante. Le postulat de la linéarité de la dégradation biaise cette estimation, néanmoins elle permet d'avoir un ordre de grandeur de la quantité de pesticides stockée dans le sol.

3. Analyses des pesticides dans les eaux

Afin de comprendre les transferts des pesticides dans l'environnement, des analyses sont réalisées dans les eaux piézométriques des deux bassins versants pour l'ensemble des campagnes de prélèvement.

a. Le bassin versant du Bec

Pour les deux piézomètres du bassin (TO1 et TO2), le nombre d'échantillons collecté est moindre que pour ceux des analyses des HAP. Le piézomètre TO1 se compose de 9 échantillons tandis que TO2 en compte 10 (Tableau 24). Ce nombre, relativement peu élevé d'échantillons, est dû aux faibles quantités d'eau prélevées lors de certaines campagnes n'ayant pas permis d'analyser les deux familles de contaminants.

Les résultats d'analyses indiquent que seul le diflufénicanil est quantifié dans l'ensemble des échantillons d'eau du bassin versant, à l'exception du 15/12/09 (TO1) et du 02/02/12 (TO2) à cause de la faible quantité d'eau analysée (Tableau 24). En effet, l'époxiconazole et l'isoproturon, bien que détectés, n'ont pu être quantifiés dans aucun des échantillons. Concernant l'aclonifen, comme sur le bassin versant des Varras, il n'est

pas quantifié mais détecté dans 5 des 9 échantillons de TO1 et dans 3 des 10 échantillons de TO2. Par ailleurs, les dates de détection ne correspondent pas entre les deux piézomètres.

	TO1				TO2			
	ACL	EPO	DFF	IPU	ACL	EPO	DFF	IPU
30/04/09	-	-	-	-	-	-	-	-
05/05/09	-	-	-	-	-	-	-	-
13/05/09	-	-	-	-	-	-	-	-
27/05/09	-	-	-	-	nq	nq	0,12	nq
10/06/09	-	-	-	-	-	-	-	-
26/06/09	nq	nq	0,12	nq	nd	nq	0,12	nq
26/08/09	-	-	-	-	-	-	-	-
08/09/09	-	-	-	-	-	-	-	-
13/10/09	-	-	-	-	-	-	-	-
12/11/09	-	-	-	-	-	-	-	-
03/12/09	-	-	-	-	-	-	-	-
15/12/09	nq	nq	nd	nq	-	-	-	-
21/01/10	nd	nq	0,12	nq	nq	nq	0,11	nq
01/03/10	-	-	-	-	-	-	-	-
12/03/10	nq	nq	0,11	nq	nd	nq	0,12	nq
01/04/10	nd	nq	0,12	nq	nd	nq	0,12	nq
17/06/10	-	-	-	-	nq	nq	0,12	nq
17/09/10	-	-	-	-	-	-	-	-
27/09/10	-	-	-	-	-	-	-	-
04/10/10	-	-	-	-	-	-	-	-
11/11/10	-	-	-	-	-	-	-	-
23/11/10	nq	nq	0,15	nq	nd	nq	0,15	nq
06/12/10	nd	nq	0,13	nq	nd	nq	0,17	nq
18/01/11	nd	nq	0,12	nq	nd	nq	0,12	nq
02/02/11	nq	nq	0,11	nq	nd	nd	nd	nq

- Absence d'échantillon nd Non détecté nq Non quantifié

Tableau 24: Récapitulatif des échantillons analysés en LC-MS/MS pour la détection et la quantification des pesticides (µg/l) dans les eaux piézométriques du bassin versant du Bec

La teneur totale en pesticides dans les eaux piézométriques de TO1 et de TO2 dépend donc totalement de la concentration en difluénicanil (Figures 65 et 66). La valeur médiane de cette concentration est de 0,12 µg/l quelque soit le piézomètre.

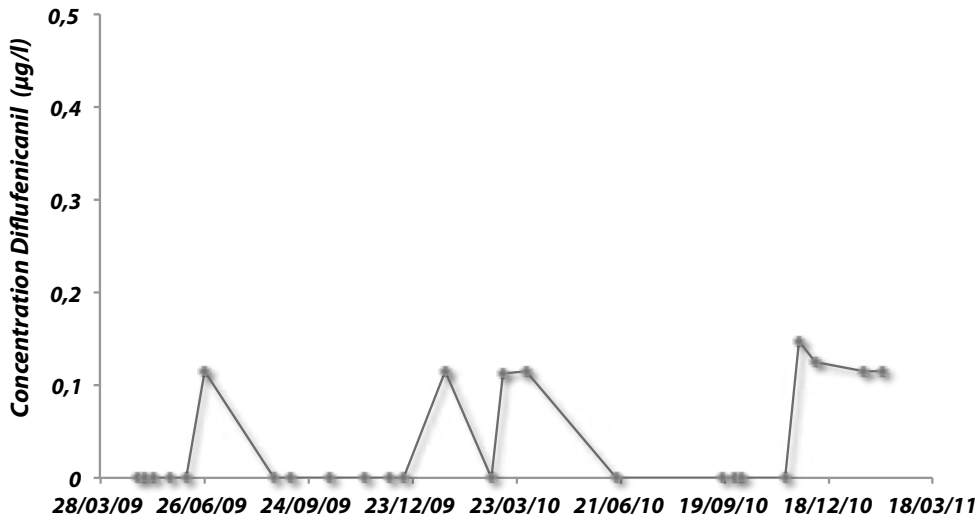


Figure 65: Teneur en diflufénicanil dans les eaux piézométriques de TO1

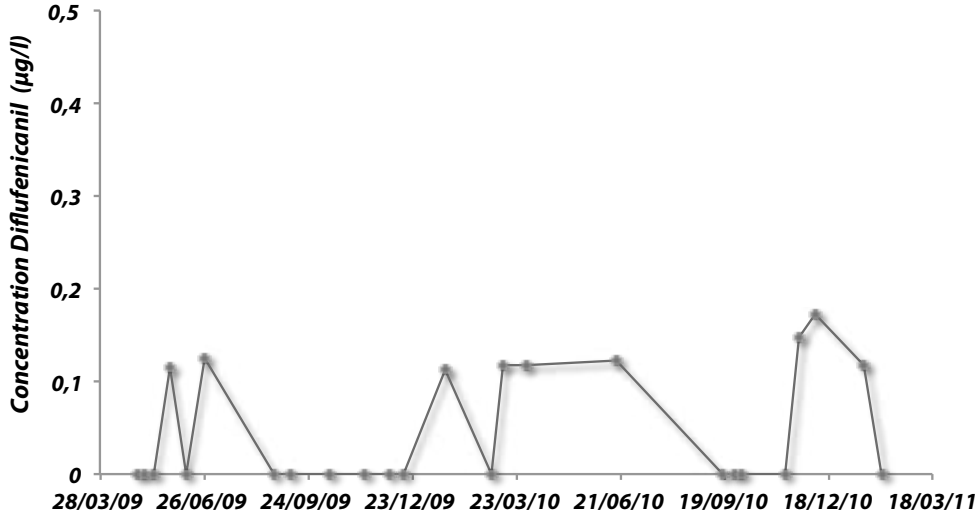


Figure 66: Teneur en diflufénicanil dans les eaux piézométriques de TO2

Les relations entre la teneur en pesticides dans les eaux et des traitements effectués sur la parcelle ont été examinées pour chaque pesticide.

- ✓ Epoxiconazole, Isoproturon et Aclonifen

Bien qu'un apport de 7,5 mg/m^2 d'époxiconazole eu lieu sur la parcelle en mai 2009 soit durant la période d'installation des piézomètres, aucune quantification n'a été rendue possible dans les échantillons de TO1 et de TO2. Le cas de figure, présenté ici pour l'époxiconazole, se retrouve pour l'isoproturon et l'aclonifen et ce malgré des apports respectifs de 100 mg/m^2 en novembre 2008 et de 27 mg/m^2 en avril 2009.
La faible solubilité (S = 1,4) et la forte capacité d'adsorption sur le sol (Koc = 7126) de l'aclonifen explique que celui-ci ne soit pas quantifié dans les échantillons d'eaux. En ce qui concerne l'isoproturon, sa non-quantification repose probablement sur sa solubilité élevée (S = 70,2) et son temps de demi-vie relativement court (DT50 < 1 mois). La faible quantité d'époxiconazole épandue, son fort Koc (Koc = 1073) et sa solubilité peu élevée (S = 7,1) expliquent que celui-ci soit détecté mais pas quantifié dans les échantillons d'eaux piézométriques.

- ✓ Diflufénicanil

Seul l'apport de 3.3 mg/m^2 de diflufénicanil a permis une quantification dans les eaux de TO1 et de TO2 (Figure 67). Néanmoins, les concentrations maximales enregistrées sont de 0,15 µg/l pour TO1 le 23/11/10 et de 0,17 µg/l pour TO2 le 6/12/10. Bien que l'épandage ait eu lieu en novembre 2008 soit 5 mois avant le premier prélèvement d'eau dans les piézomètres, le diflufénicanil a toujours été quantifié que ce soit dans TO1 ou dans TO2.
La quantification systématique du diflufénicanil dans les échantillons sans nouvel apport amène à penser à un bruit de fond géochimique dans les eaux. Ce bruit de fond pourrait trouver son origine dans la présence d'un stockage dans le sol de diflufénicanil via sa capacité d'adsorption (Koc = 1990 ml/g), sa faible solubilité (S = 0,05 mg/l) ainsi que son temps de demi-vie (DT50= 11 à 18 mois).

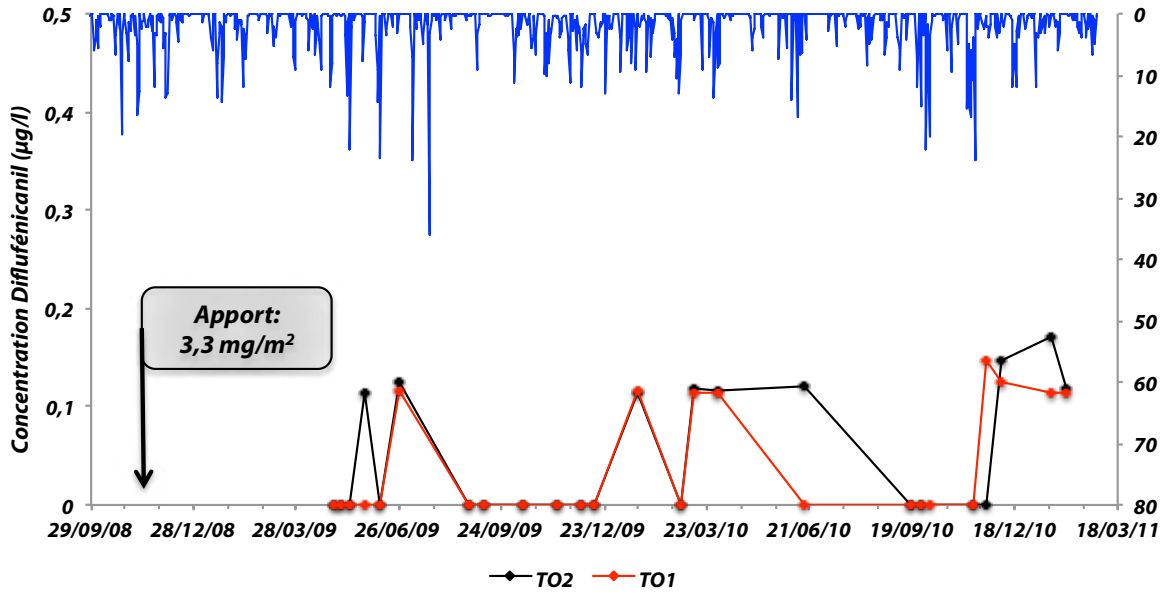


Figure 67 : Evolution de la teneur en diflufénicanil (µg/l) dans les eaux piézométriques du bassin versant du Bec en fonction des apports agricoles effectués sur la parcelle.

b. Le bassin versant des Varras

La ravine 1 du bassin versant des Varras est composée de 14 échantillons pour chacun des deux piézomètres contre 20 pour PAV1 et 17 pour PAM1 pour les analyses des HAP par manque d'échantillons d'eau suffisants pour les deux analyses (Tableau 25).

	PAV1					PAM1				
	ACL	EPO	DFF	CHL	TOTAL	ACL	EPO	DFF	CHL	TOTAL
30/04/09	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
05/05/09	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13/05/09	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
27/05/09	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10/06/09	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
26/06/09	nd	nq	0,16	nq	0,16	nd	nq	0,13	nq	0,13
26/08/09	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
08/09/09	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13/10/09	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12/11/09	nq	nq	0,12	nq	0,12	nq	nq	0,12	nq	0,12
03/12/09	nd	nq	0,11	nq	0,11	nq	nq	0,21	nq	0,21
15/12/09	nd	nq	0,56	nq	0,56	nq	nq	0,12	nq	0,12
21/01/10	nd	nq	0,13	nq	0,13	nq	nq	0,12	nq	0,12
01/03/10	nd	nq	0,12	nq	0,12	-	-	-	-	-
12/03/10	nd	nq	0,11	nq	0,11	nd	nq	0,12	nq	0,12
01/04/10	nd	nq	0,11	nq	0,11	nq	nq	0,19	nq	0,19
17/06/10	nd	nq	0,12	nq	0,12	nd	nq	0,11	nq	0,11
17/09/10	-	nq	-	nq	-	-	-	-	-	-
27/09/10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
04/10/10	-	-	-	-	-	nd	nq	0,13	nq	0,13
11/11/10	nd	nq	0,12	nq	0,12	nd	nq	0,12	nq	0,12
23/11/10	nd	nq	2,72	1,99	***4,71***	nd	nq	0,15	1,08	***1,23***
06/12/10	nd	nq	0,14	nq	0,14	nq	nq	0,13	nq	0,13
18/01/11	nq	nq	0,12	nq	0,12	nd	nq	0,13	nq	0,13
02/02/11	nd	nq	0,16	nq	0,16	nd	nq	0,13	nq	0,13

- Absence d'échantillon nd Non détecté nq Non quantifié

Tableau 25: Récapitulatif des échantillons analysés en LC-MS/MS pour la détection et la quantification des pesticides (µg/l) dans les eaux piézométriques de PAV1 et de PAM1

Sur l'ensemble des mesures effectuées sur les eaux de PAM1, la teneur totale en pesticides est comprise entre 0,11 µg/l (17/06/10) et 1,23 µg/l (23/11/10). Cette valeur maximale est unique dans les échantillons. En effet, la valeur médiane de la teneur totale en pesticides est de 0,13 µg/l (Tableau 25).

Les analyses dans les échantillons de PAM1 ont abouti à la détection de l'aclonifen (6) et de l'époxiconazole (tous) mais pas à leur quantification. Ainsi la teneur en pesticides repose en quasi totalité sur la concentration en difluénicanil dans les eaux piézométriques de PAM1 puisque le chlortoluron n'est quantifié que dans un seul échantillon (Figure 68).

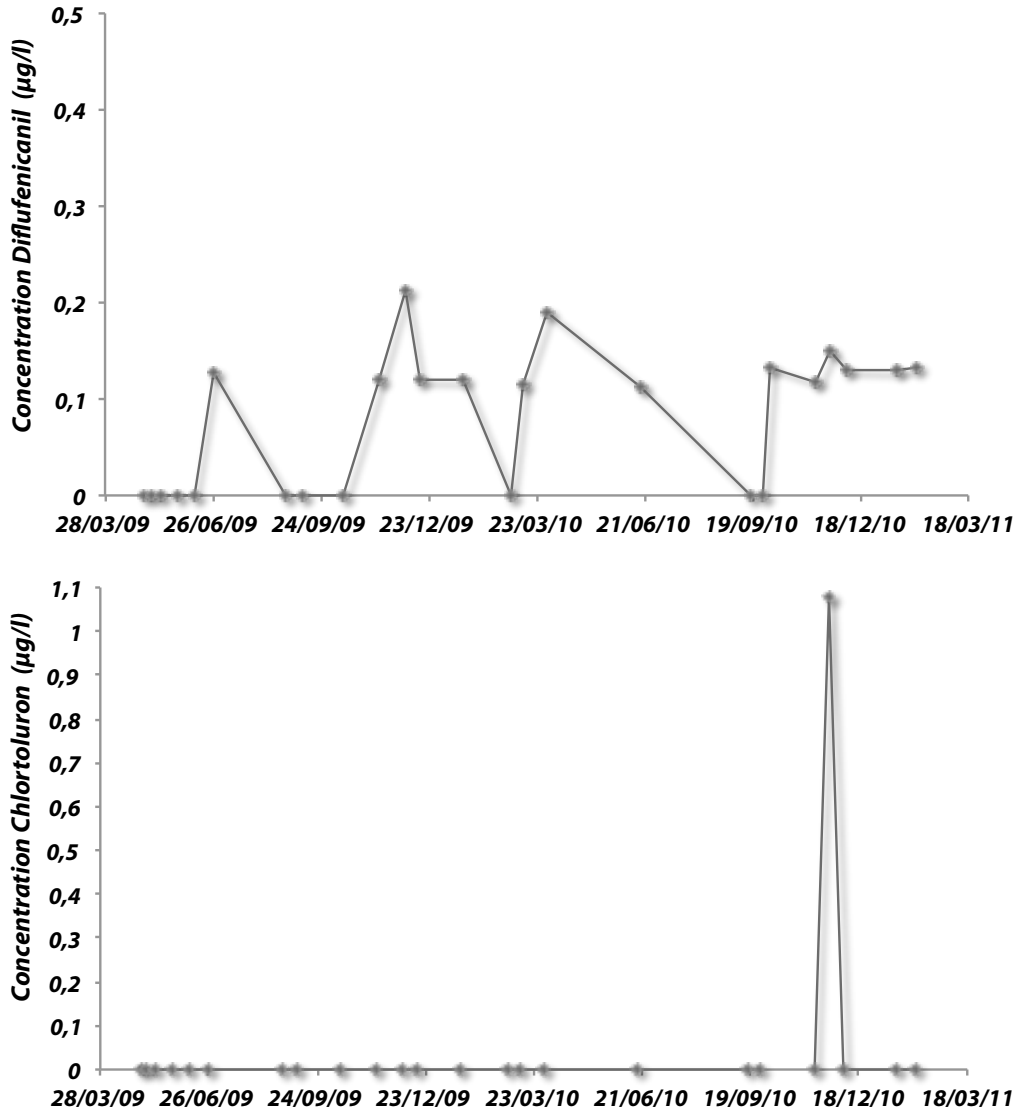


Figure 68: Teneur en pesticides dans les eaux du piézomètre PAM1

Pour le piézomètre en aval (PAV1), la teneur totale en pesticides est comprise entre 0,11 µg/l (03/12/09 ; 12/03/10 ; 01/04/10) et 4,72µg/l (23/11/10). Comme précédemment, le maximum est unique dans les échantillons puisque la médiane calculée est de 0,12 µg/l (Tableau 25). De même que pour PAM1, l'époxiconazole et l'aclonifen n'ont pu être quantifiés tandis que le chlortoluron n'est quantifié que dans

l'échantillon datant du 23/11/10. Ainsi, la teneur totale en pesticides dans PAV1 repose donc aussi principalement sur la concentration en difluénicanil (Figure 69).

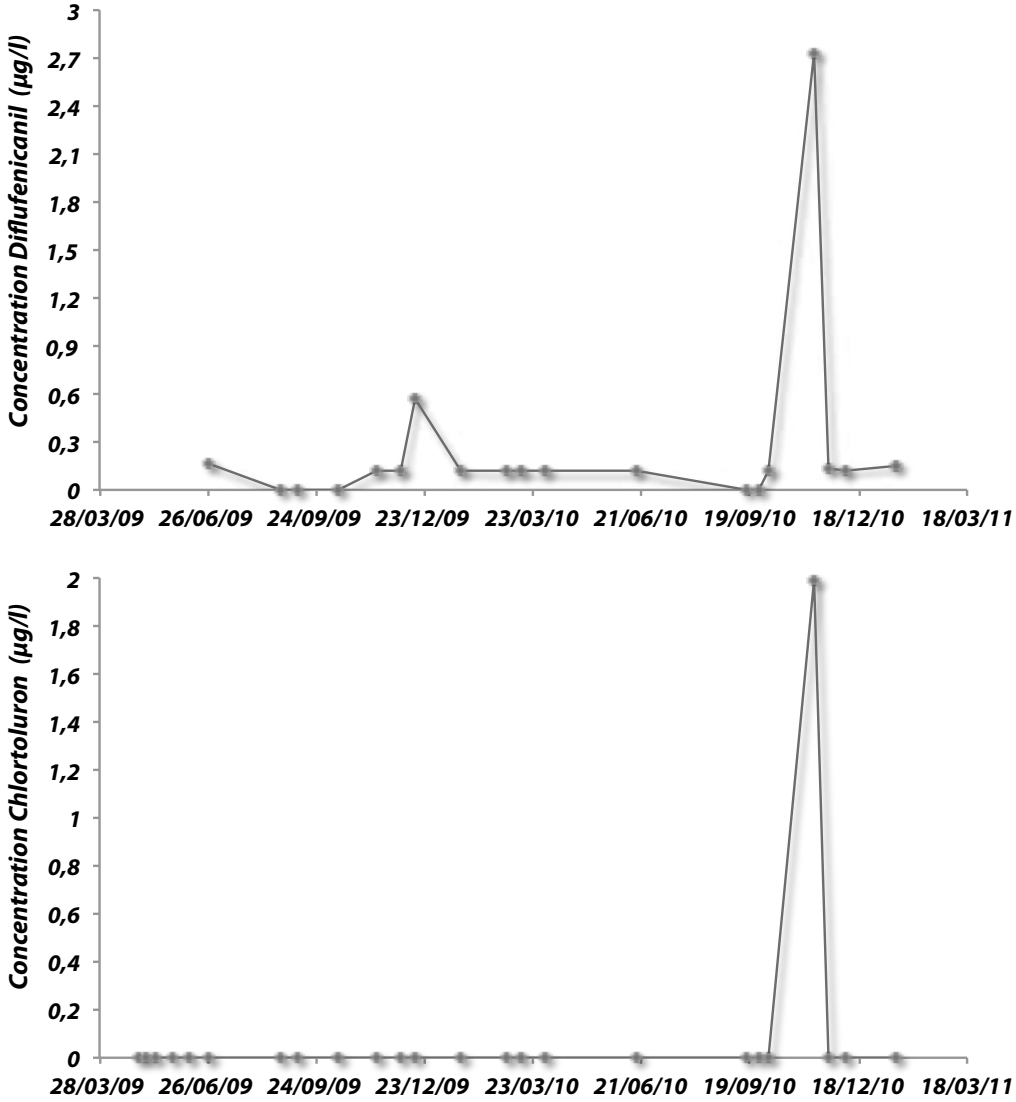


Figure 69: Teneur en pesticides dans les eaux du piézomètre PAV1

La ravine 2 du bassin versant est composé exclusivement des 25 échantillons d'eaux de PAV2. La teneur totale en pesticides y est comprise entre 0,11 µg/l (du 21/01/10 au 12/03/10) et 40,41 µg/l (30/04/09). Bien que plusieurs échantillons présentent des teneurs totales relativement élevées, la valeur médiane est de 0,30µg/l (Tableau 26).

Comme précédemment pour la ravine 1, l'aclonifen et l'époxiconazole ne sont pas quantifiés (Tableau 26). En revanche, le chlortoluron est quantifié dans 5 échantillons. Quant au difluénicanil, la quantification est réalisée pour chacun des échantillons d'eau à l'exception du 17/06/10 pour lequel le volume d'eau extrait était inférieur aux autres échantillons.

La teneur totale en pesticides dans les eaux du piézomètre PAV2 repose donc sur la somme des concentrations en époxiconazole, en chlortoluron et en difluénicanil (Figure 70).

	PAV2				
	ACL	EPO	DFF	CHL	TOTAL
30/04/09	nq	nq	3,61	36,80	***40,41***
05/05/09	nd	nq	0,20	1,66	***1,86***
13/05/09	nd	nq	0,20	2,56	***2,76***
27/05/09	nd	9,20	0,28	0,79	***10,27***
10/06/09	nd	5,68	0,28	nq	***5,96***
26/06/09	nd	3,49	0,22	nq	***3,71***
26/08/09	nq	0,70	0,18	nq	***0,88***
08/09/09	nd	1,11	0,24	nq	***1,35***
13/10/09	nd	0,13	0,14	nq	0,27
12/11/09	nd	nq	0,12	nq	0,12
03/12/09	nd	nq	0,13	nq	0,13
15/12/09	nd	nq	0,12	nq	0,12
21/01/10	nd	nq	0,11	nq	0,11
01/03/10	nq	nq	0,11	nq	0,11
12/03/10	nd	nq	0,11	nq	0,11
01/04/10	nq	nq	0,12	nq	0,12
17/06/10	nq	nq	nd	nq	nq
17/09/10	nd	nq	0,28	1,49	***1,77***
27/09/10	nd	nq	0,12	nq	0,12
04/10/10	-	-	-	-	-
11/11/10	nq	nq	0,35	nq	0,35
23/11/10	nd	nq	0,20	nq	0,20
06/12/10	nd	nq	0,26	nq	0,26
18/01/11	nd	nq	0,30	nq	0,30
02/02/11	nd	nq	0,45	nq	0,45

Tableau 26: Récapitulatif des échantillons analysés en LC-MS/MS pour la détection et la quantification des pesticides (µg/l) dans les eaux piézométriques de PAV2

Bien que se situant à environ 120m l'une de l'autre et subissant le même traitement agricole, et les mêmes conditions climatiques, les deux ravines du bassin versant des Varras ne présentent pas la même évolution de la teneur totale en pesticides durant la période d'étude.

- ✓ Epoxiconazole

Avec un apport de 7,2 mg/m² d'époxiconazole sur la parcelle en mai 2009 (Figure 71), seules les eaux de PAV2 se trouvent être impactées par cet apport. En effet, la concentration en époxiconazole atteint 9,20 µg/l le 27/05/09 puis décroit jusqu'à la non-quantification le 12/11/09. Ainsi, le maximum enregistré date de la toute première campagne de prélèvement d'eau qui a suivi l'épandage sur la parcelle. L'époxiconazole a, dès lors, été détecté durant 6 mois en concentration décroissante. A l'exception d'un ressaut de concentration le 8/09/09 à la suite d'un épisode pluvieux de 20,9mm (5 jours précédents) qui a provoqué un phénomène de lessivage des formations superficielles.

Les paramètres physico-chimiques de l'époxiconazole indique que la non-quantification au delà de 195 jours après l'épandage, bien que sa persistance soit plus importante (DT50 = 354 jours), proviendrait de sa capacité d'adsorption dans le sol (Koc = 1073) associée à une solubilité moyenne (S = 7,1).

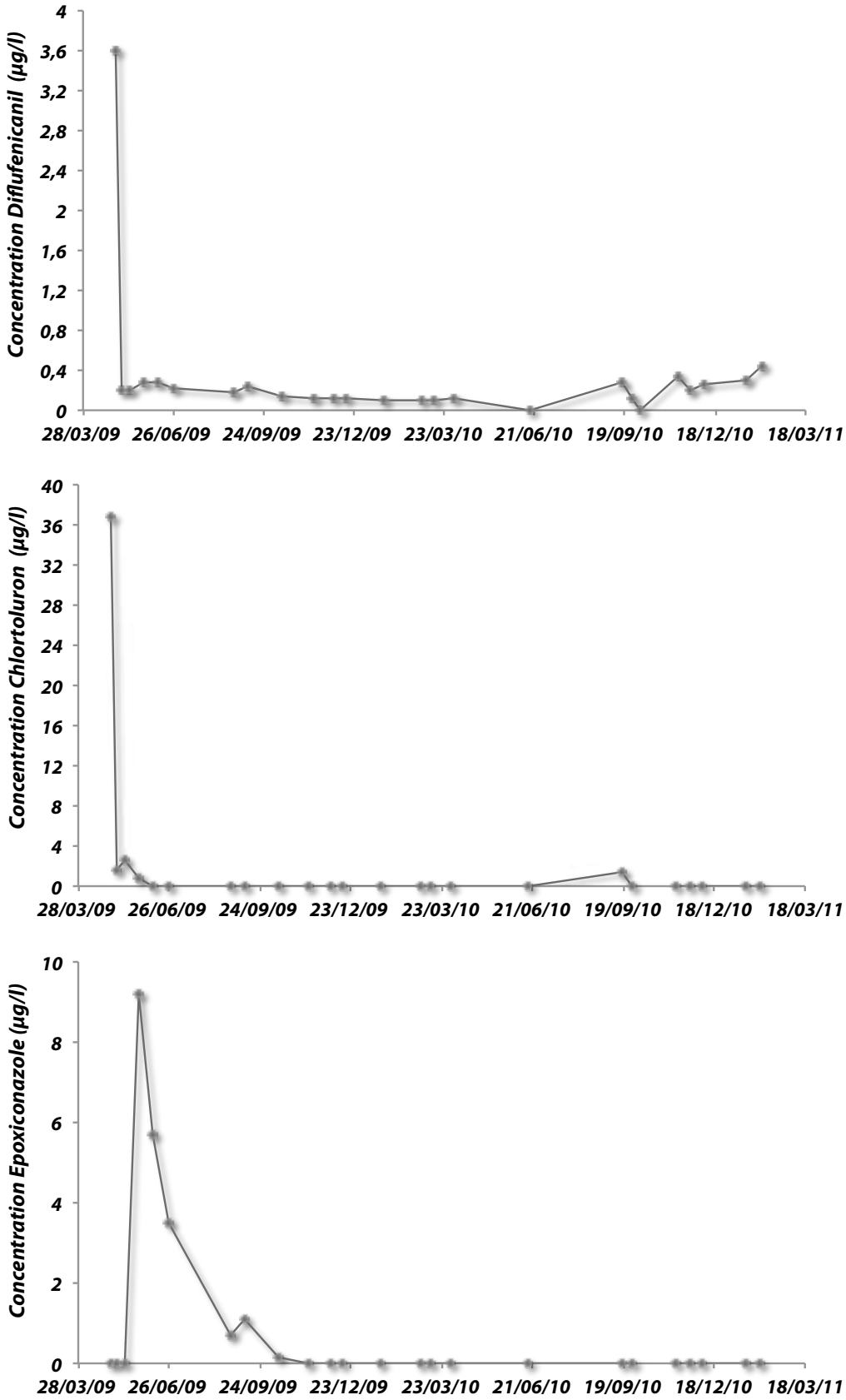


Figure 70: Teneur en pesticides dans les eaux du piézomètre PAV2

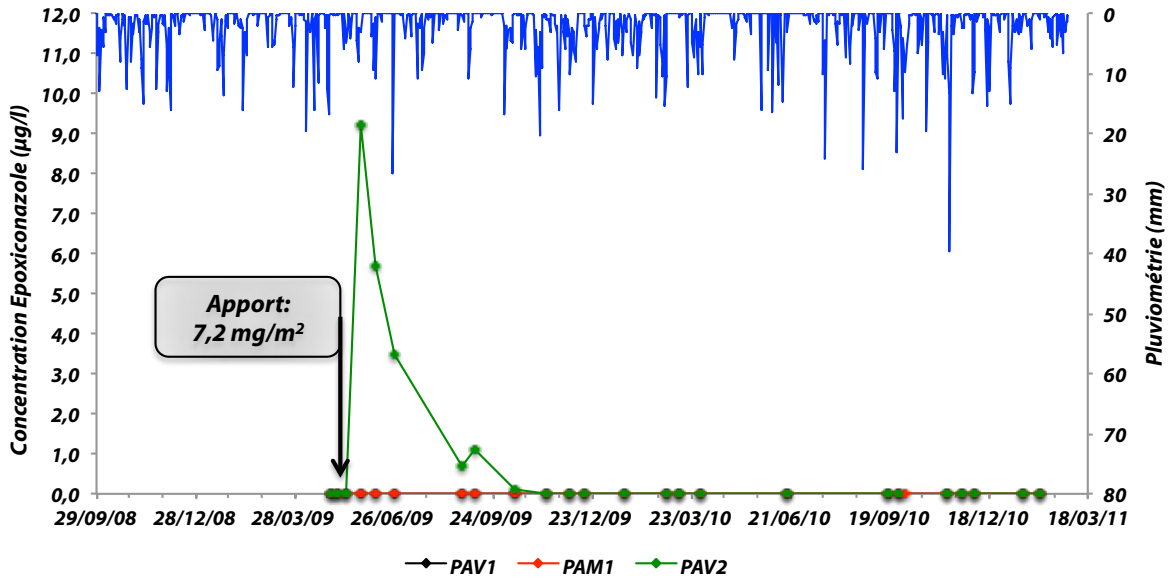


Figure 71 : Evolution de la teneur en époxiconazole (µg/l) dans les eaux piézométriques du bassin versant des Varras en fonction des apports agricoles effectués sur la parcelle.

La ravine 1, quant à elle, la seule date correspondant au gradient de concentration de PAV2 est le 26/06/09. Bien que détecté l'époxiconazole n'a pu être quantifié dans cette ravine alors qu'à la même date la concentration était de 3,49 µg/l dans les eaux de PAV2.

- ✓ Chlortoluron

Un apport de 157,2 mg/m² de chlortoluron a été effectué en octobre 2008 sur la parcelle soit avant l'installation des piézomètres (Figure 72). De part cet apport, les eaux de PAV2 sont impactées jusqu'à une concentration maximale de 36,80 µg/l quantifiée le 30/04/09 soit près de 6 mois après la période d'épandage. Cette concentration maximale n'est probablement pas la concentration maximale qui aurait été mesuré si les piézomètres avaient été installés en octobre mais serait plutôt la fraction de chlortoluron piégée dans les formations superficielles. Cette concentration diminue par la suite jusqu'à une non-quantification en date du 10/06/09. D'après les données de DT50 (45jours), il ne devrait plus y avoir de chlortoluron dans les eaux de PAV2 187 à 228 jours après l'épandage. Les données de DT90 (Footprint) montre une persistance dans les sols de l'ordre de 190 jours (DT90 comprise entre 173 et 218 jours). Ainsi les concentrations retrouvées dans les eaux proviennent du stock de chlortoluron dans le sol (Koc = 205) qui subit un lessivage facilité par la solubilité de la molécule (S = 74).

Pour les mêmes raisons que soulignées pour l'époxiconazole, cette évolution de concentration en chlortoluron dans la ravine 2 ne peut être comparée avec les eaux de la ravine 1. Durant l'automne 2010, une augmentation de la concentration en chlortoluron est constatée le 17/09/10 dans les eaux de PAV2 (1,49 µg/l) puis le 23/11/10, soit deux mois plus tard, dans les eaux de PAM1 (1,08 µg/l) et de PAV1 (1,99 µg/l). Ces augmentations ne correspondent cependant pas à un nouvel apport sur la parcelle.

La hausse constatée dans la ravine 1 survient après un épisode pluvieux intense cumulant 53mm en deux jours. Ceci a probablement provoqué la remobilisation d'un stock profond via un lessivage des formations superficielles entrainant une

augmentation de la concentration dans les eaux piézométriques. Cette hypothèse peut s'appliquer à la ravine 2 quand deux épisodes pluvieux intenses (26/08/10 = 26mm et 08/09/10 = 11mm) ont précédé le prélèvement.

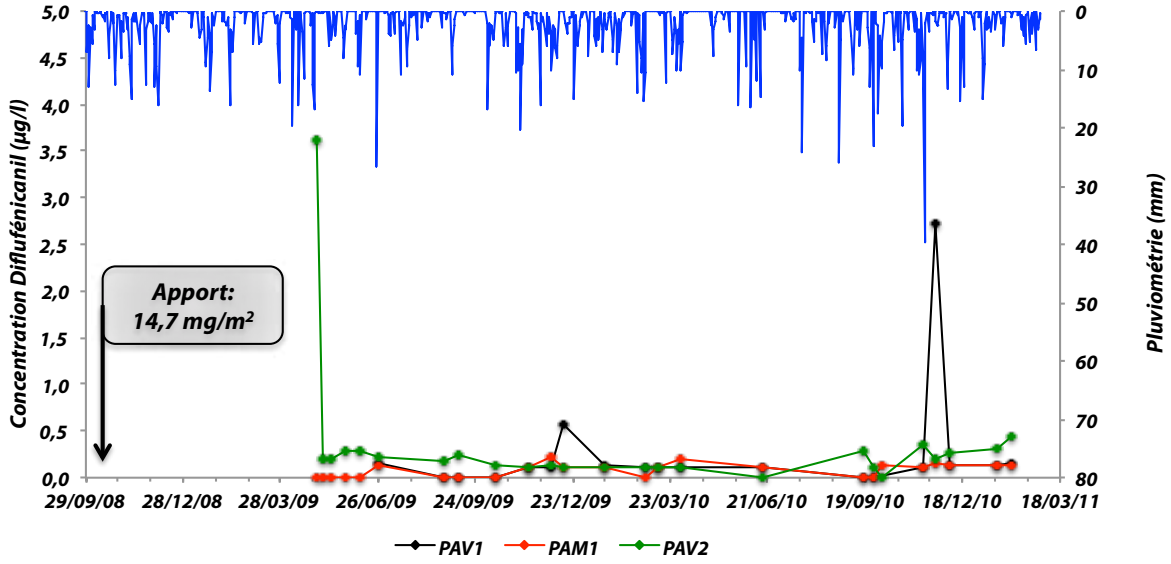


Figure 72 : Evolution de la teneur en chlortoluron (µg/l) dans les eaux piézométriques du bassin versant des Varras en fonction des apports agricoles effectués sur la parcelle.

✓ Aclonifen

Un premier apport d'aclonifen a été effectué avant l'installation des piézomètres n'induisant aucune quantification et seulement quelques détections dans les échantillons d'eaux piézométriques. Un deuxième apport de 104,5 mg/m² d'aclonifen sur la parcelle au début de l'année 2010 (mars) n'a pas permis de quantifier la molécule dans les échantillons d'eaux. Ainsi, quelque soit l'apport effectué, aucune des deux ravines ne semblent être impactées par ce pesticide. Cette non-quantification provient des propriétés physico-chimiques de la molécule. En effet, l'aclonifen possède un coefficient d'adsorption (Koc = 7126) extrêmement élevé limitant sa mobilisation par l'eau libre des formations superficielles d'autant que sa solubilité est faible (S = 1,4).

✓ Diflufénicanil

Un apport de 14,7 mg/m² de diflufénicanil a eu lieu en octobre 2008 soit avant l'installation des piézomètres (Figure 73). Dès le premier prélèvement, il y eu une quantification de la molécule dans les échantillons d'eaux piézométriques quelque soit la ravine et cette quantification est devenue systématique au cours des prélèvements.

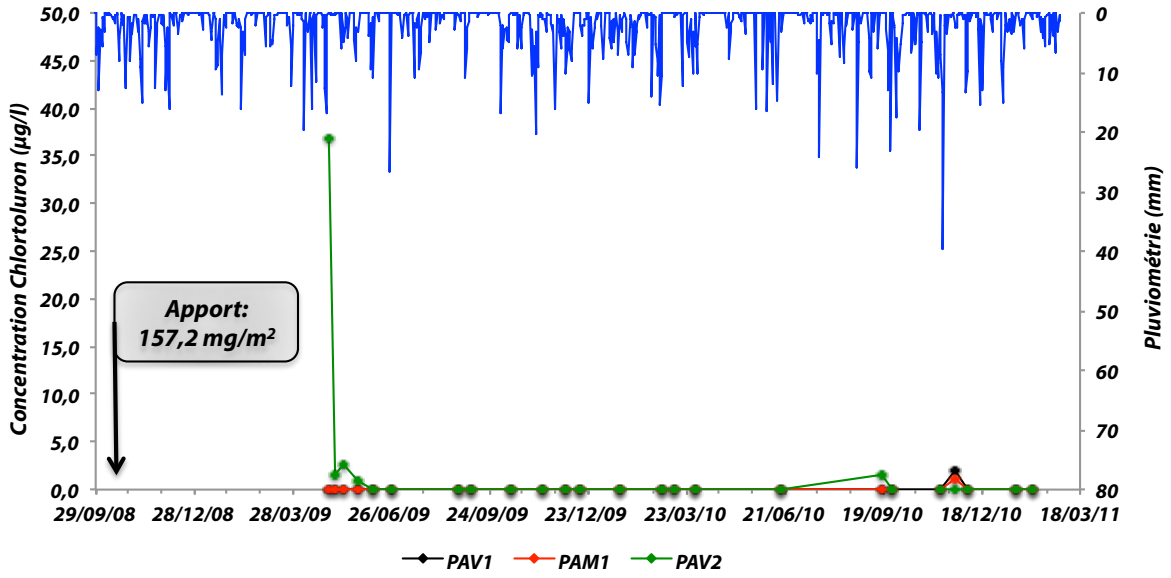


Figure 73 : Evolution de la teneur en diflufénicanil (µg/l) dans les eaux piézométriques du bassin versant des Varras en fonction des apports agricoles effectués sur la parcelle.

La quantification systématique du diflufénicanil dans les échantillons sans nouvel apport pourrait trouver son origine dans la présence d'un stockage dans le sol de diflufénicanil via sa capacité d'adsorption (Koc = 1990 ml/g), sa faible solubilité (S = 0,05 mg/l) ainsi que son temps de demi-vie (DT50= 11 à 18 mois).

Cependant, l'évolution est différente entre les deux ravines avec un maximum enregistré en avril 2009 pour la ravine 2 et en novembre 2010 pour la ravine 1.

Les concentrations en pesticides dans les eaux du bassin versant des Varras présentent des similitudes. En effet, quelque soit le piézomètre étudié, l'aclonifen n'a pas été quantifié au cours des deux années de prélèvement. Les propriétés physico-chimiques de cette molécule, notamment sa faible solubilité (S = 1,4) et son fort coefficient d'adsorption (Koc = 7126), peuvent expliquer son absence de quantification dans les échantillons d'eau. De plus, la quantification systématique du diflufénicanil dans les échantillons sans nouvel apport amène à penser à un bruit de fond géochimique dans les eaux. Ce bruit de fond pourrait trouver son origine dans la présence d'un stockage de diflufénicanil dans le sol via sa capacité d'adsorption (Koc = 1990). Par ailleurs, sa faible solubilité (S = 0,05) pourrait être à l'origine d'une diffusion lente dans les eaux piézométriques.

Par ailleurs, des différences dans l'évolution des concentrations ont été signalées. En effet, bien qu'aucune comparaison ne puisse être établie avant le mois de juin 2009, il paraît évident que seules les eaux du piézomètre PAV2 ont plus été impactées au printemps et à l'été 2009 que durant le reste de l'étude. En effet, cette période arrive après les épandages effectués sur la parcelle. Cependant, la seule date commune (26/06/09) de présence d'eau dans les piézomètres de la parcelle suggère un autre paramètre explicatif à la différence de concentration de l'époxiconazole. Ce paramètre correspond aux hauteurs d'eau dans les piézomètres notamment ceux de la ravine 1 à cette date (Figure 33, Partie 3-I-1-b) qui peut avoir engendré un phénomène de dilution de l'époxiconazole empêchant de ce fait sa quantification. En revanche, les

augmentations constatées, dans la ravine 1, en chlortoluron et en diflufénicanil, en date de novembre 2010, ne trouvent pas d'écho dans la ravine 2. Une question se pose quant à l'augmentation du chlortoluron à cette période puisque sa persistance dans l'environnement ne semble pas dépasser environ 230 jours (DT90) et que cette mesure intervient 730 jours environ après l'épandage. En revanche, l'augmentation de diflufénicanil peut s'expliquer par ses différents paramètres physico-chimiques.

c. Impact aux captages

Les quelques épisodes de contamination constatés dans les eaux piézométriques des deux bassins versants posent également, comme pour les HAP, la question d'une contamination potentielle aux captages.

La norme française, conforme aux directives européennes, limite à 0,1 µg/l la concentration maximale pour chaque substance. Cependant, la concentration totale en pesticides ne doit pas excéder 0,5 µg/l.

L'épisode de crue, ayant eu lieu au cours du mois de novembre 2010 sur le bassin versant des Varras, a également été analysé pour la recherche des pesticides. Les analyses n'ont révélé aucune contamination au captage puisqu'une aucune quantification n'a pu être possible sur les échantillons. Mais si cet épisode n'apporte pas d'éléments de réponse, des analyses sporadiques ont eu lieu sur les eaux brutes du captage. Quelque soit la date de prélèvement, l'aclonifen, l'époxiconazole et le chlortoluron sont détectés mais pas quantifiés. En revanche, la quantification du diflufénicanil dans les eaux du captage des Varras indique des valeurs maximales de 0,13 µg/l enregistrées le 26/06/09 et le 2/02/11.

Ces éléments correspondent aux concentrations relevées au Château d'eau. En effet, seul le diflufénicanil est quantifié dans les eaux du captage et présente une valeur maximale de 0,12 µg/l en date du 03/03/09. La quantification de ce seul pesticide est à mettre en lien avec la contamination des eaux libres des formations superficielles.

Les concentrations en diflufénicanil enregistrées dans les eaux brutes des deux captages sont supérieures à la limite de 0,10 µg/l fixée par la norme française. Ainsi, deux épisodes de contamination sur le captage des Varras et un épisode sur le château d'eau sont à signaler. Néanmoins, la norme porte sur les eaux traitées destinées à la consommation humaine. Cette information est donc un indicateur du risque de contamination des eaux potables et ainsi de la nécessité à procéder à un traitement des eaux brutes avant distribution.

4. Analyses des pesticides dans les matières en suspension

Les échantillons de matières en suspension ont été analysés pour chacun des prélèvements d'eau piézométrique. La quantité prélevée dans les piézomètres n'a pas permis de récolter suffisamment de matières afin d'obtenir une quantification des pesticides dans les MES.

5. Discussion

Les résultats de la concentration en pesticides dans les sols permettent de faire une distinction significative entre les deux bassins versants. Ainsi, le bassin versant du Bec peut être qualifié de non-impacté par les pesticides dans les formations superficielles. A contrario, le bassin versant des Varras présente des teneurs significatives en pesticides dans le sol comprises entre 15,92 et 33,87 µg/kg MS.

La première explication de certaine différence de contamination provient des quantités épandues sur les parcelles. En effet, les quantités épandues sont 4 fois supérieures pour le diflufénicanil et l'aclonifen sur le bassin versant des Varras par rapport au bassin versant du Bec (DFF = 14,7 vs 3,3 mg/m^2 ; ACL = 104,5 vs 27 mg/m^2). Le chlortoluron est, quant à lui, épandu 1,5 fois plus sur la parcelle des Varras que l'isoproturon sur celle du Bec (CHL = 157,2 vs IPU = 100 mg/m^2). Seul l'époxiconazole est épandu de manière quasi équitable entre les deux parcelles (EPO = 7,2 vs 7,5 mg/m^2) mais n'est quantifié que dans la ravine 2 des Varras. Une autre explication que les quantités épandues s'impose pour l'absence de quantification de l'époxiconazole sur le bassin versant du Bec.

Le cumul de précipitations sur les bassins versants pourrait jouer également un rôle non négligeable dans le transfert des pesticides dans le sol. La pluviométrie annuelle du bassin versant des Varras est supérieure à celle du Bec et ce, quelque soit l'année étudiée. En effet, en 2009, le cumul des précipitations sur les Varras ont atteint 701,8 mm pour 645,9 mm sur le Bec tandis qu'en 2010 l'écart augmente avec un cumul de 804,9 mm sur les Varras et de 650,5 mm sur le Bec (Figures 74 et 75). Cette différence de pluviométrie pourrait expliquer le manque d'infiltration des pesticides dans les formations superficielles mais dans ce cas, ces pesticides devraient être quantifiés en sub-surface. En reprenant l'exemple de l'époxiconazole et en intégrant la pluviométrie, force est de constater que l'épisode orageux détecté sur le bassin versant des Varras ne s'est pas produit sur le bassin versant des Varras. Ainsi, bien que le cumul de précipitations des 15 jours précédents était tout de même important (49,9mm pour le prélèvement du 27/05/09 de TO2 et 55,77mm pour celui du 26/06/09 pour TO1 et TO2), le niveau dans les piézomètres sur le bassin versant du Bec était relativement bas (Figure 33, Partie 3-II-1-b).

Au delà de l'épandage et des conditions climatiques, une autre hypothèse peut expliquer la différence de contamination entre les deux bassins versants. Cette hypothèse, déjà énoncée pour le transfert des HAP, se base sur une différence de topographie. La bétoire du bassin versant du Bec se situe en contre bas de la parcelle (environ 10m) augmentant le gradient hydraulique c'est à dire que la circulation de l'eau libre dans les formations superficielles est plus rapide réduisant donc le temps de contact et ainsi la fixation dans les sols. En revanche, le dénivelé est plus faible sur le bassin versant des Varras (environ 1,5m) ce qui favorise la stagnation de l'eau dans les ravines et donc la fixation des pesticides dans le sol.

Bien que les sols du bassin versant du Bec ne présentent pas de pesticides en teneur quantifiable, les eaux piézométriques de ce bassin en contiennent en quantité relativement faible. Le seul pesticide retrouvé dans les eaux est le diflufénicanil et ne présente pas de fluctuations marquantes au cours des deux années de mesure.

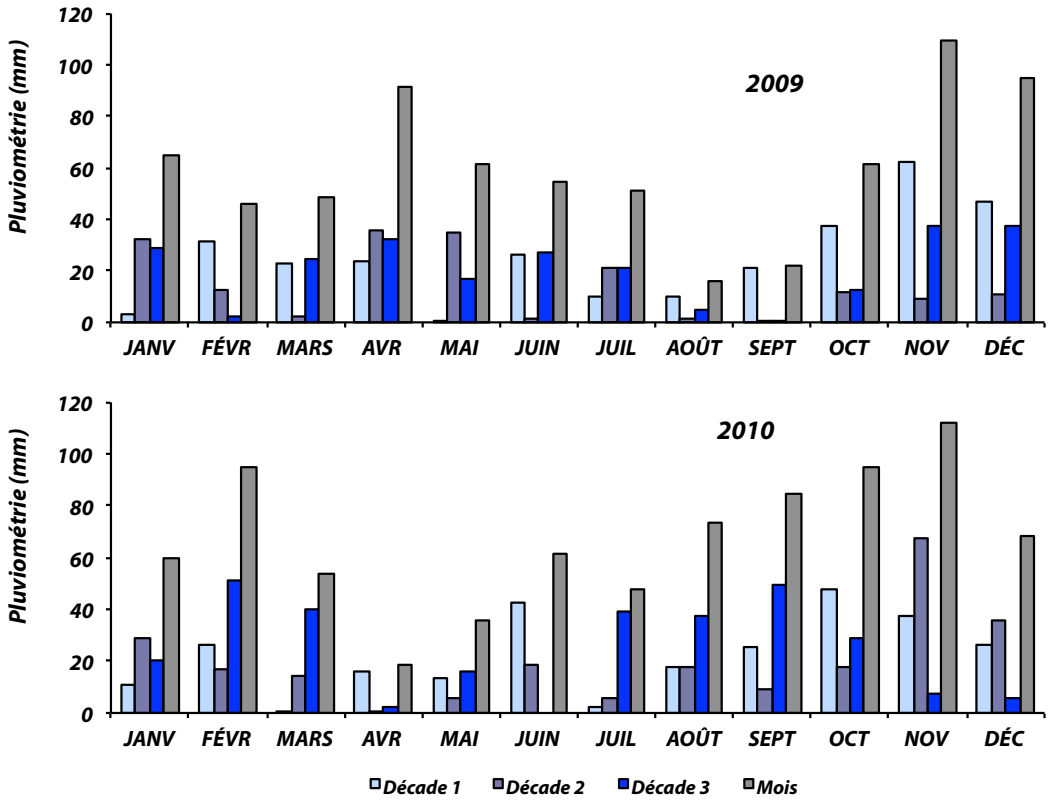


Figure 74 : Comparaison des cumuls de précipitations par décades entre 2009 et 2010 sur la station de Routot (Bassin versant des Varras)

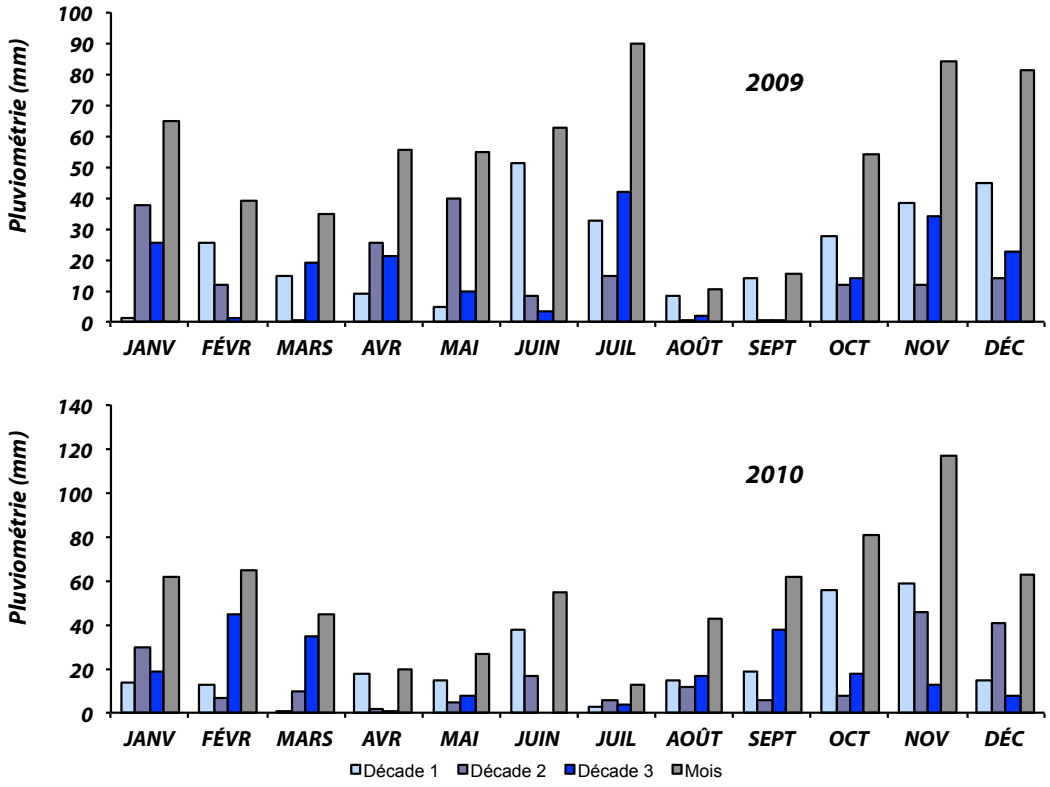


Figure 75 : Comparaison des cumuls de précipitations par décades entre 2009 et 2010 sur la station du Neubourg (Bassin versant du Bec)

La contamination des sols du bassin versant des Varras explique la contamination des eaux piézométriques. Cependant, seul le diflufénicanil est commun entre les deux ravines puisque présent dans chaque échantillon d'eau analysé. En effet, dans la ravine 2 sont quantifiés également l'époxiconazole et le chlortoluron dans plusieurs échantillons contre un seul pour le chlortoluron dans la ravine 1.

Le chlortoluron et l'époxiconazole n'ont été quantifiés que dans les eaux de PAV2 suite à leur épandage sur la parcelle. En effet, le chlortoluron épandu courant novembre 2008 est retrouvé dans les eaux dès le premier prélèvement et ce, durant un mois. Quant à l'époxiconazole, il est quantifié en mai 2009 suite à son épandage le même mois et ce, durant les 5 mois suivants. L'absence d'eau dans les piézomètres de la ravine 1 durant cette période empêche toute comparaison de fonctionnement.

La quantification systématique du diflufénicanil dans les eaux quelque soit le bassin versant peut s'expliquer par le temps de demi-vie de cette molécule qui est de 315 à 542 jours. Sa capacité de fixation associée à sa faible solubilité favorise un transfert lent justifiant sa quantification si longtemps après son épandage. Le diflufénicanil peut ainsi servir de marqueur du transfert des pesticides dans l'environnement notamment sur le bassin versant des Varras puisque celui est quantifié dans l'ensemble des compartiments. Il y a donc un transfert avec une continuité entre le sol, les eaux des piézomètres et les eaux de la ressource en aval (Figure 76).

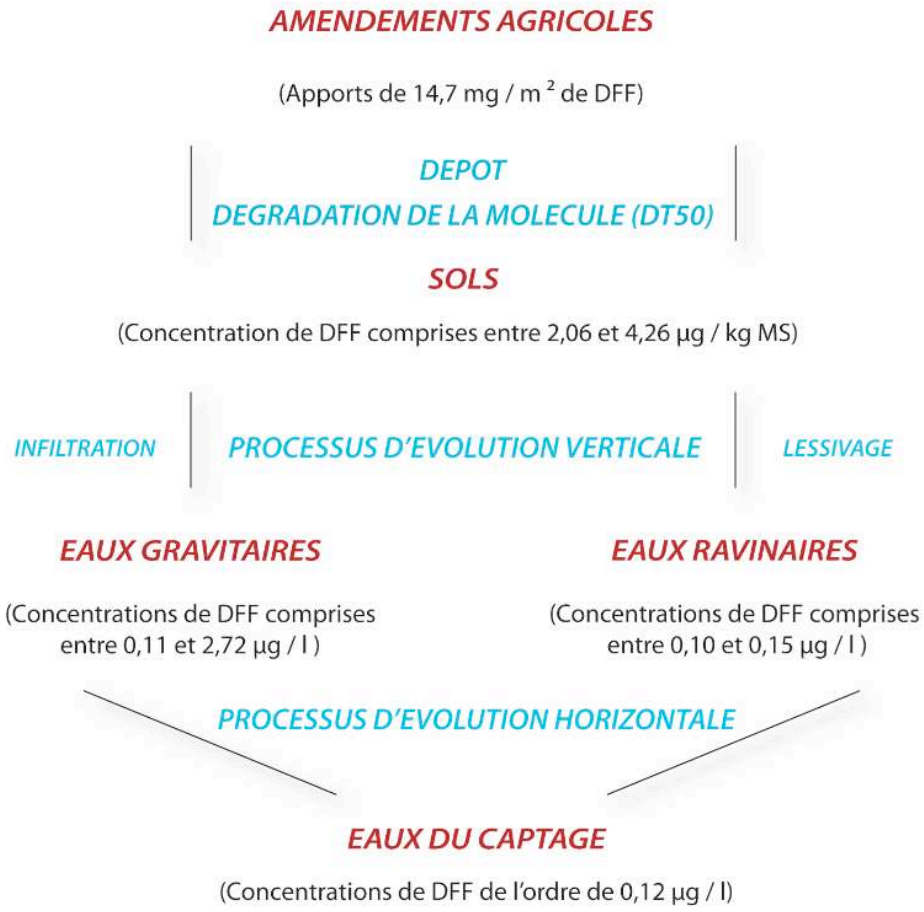


Figure 76 : Transferts et processus impliqués dans le devenir des pesticides (exemple du diflufénicanil) dans l'environnement

Cependant, cette quantification systématique dans le sol de la parcelle des Varras et dans les eaux gravitaires et ravinaires pose la question du comportement de ce pesticide. En effet, son épandage datant d'Octobre 2008 sans nouvel apport, le suivi dans le continuum sol - eaux ravinaires - eaux gravitaires (Figure 77) amène donc à la question : Quelle est la part de difluénicanil retenue dans le sol ?

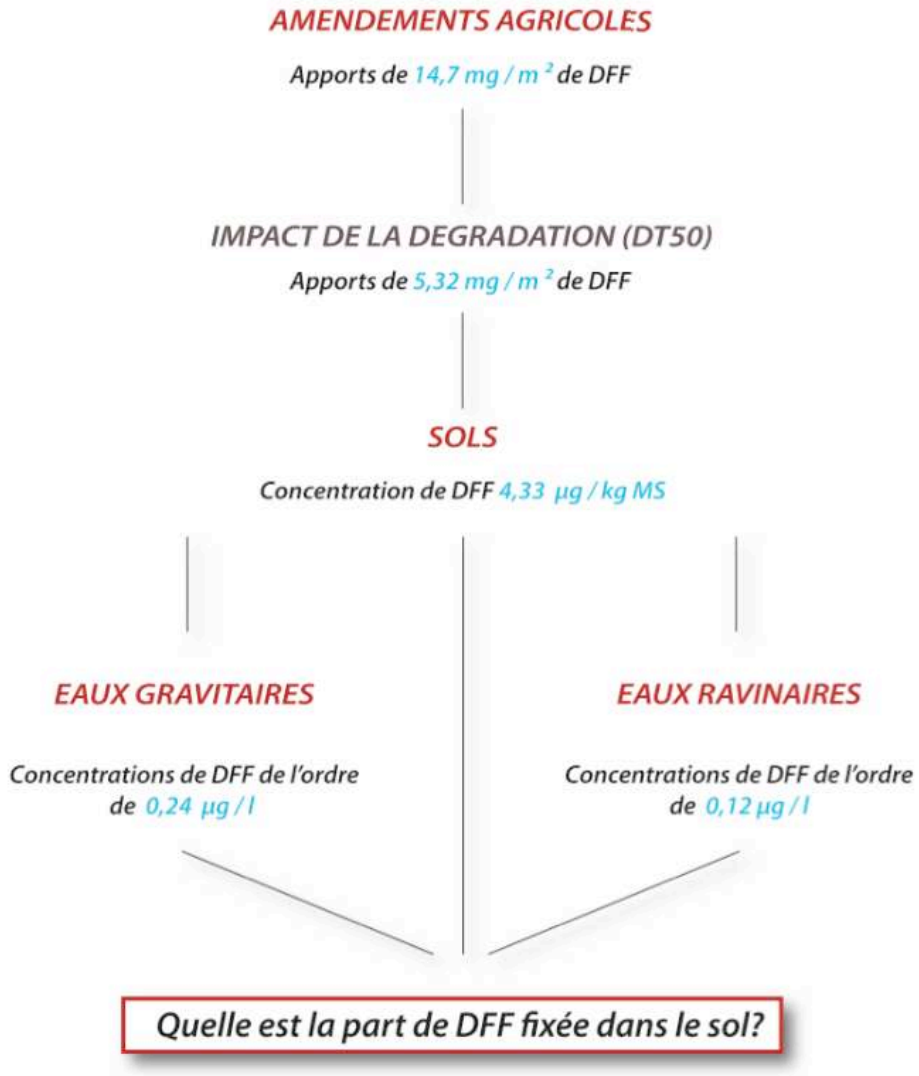


Figure 77 : Transferts du difluénicanil dans le continuum sol - eaux gravitaires – eaux ravinaires

L'ensemble des résultats d'analyses des HAP et des pesticides effectuées sur le bassin versant des Varras et le bassin versant du Bec a permis de mettre en avant des fonctionnements différents entre les deux bassins.

Les analyses des HAP dans le sol permettent de qualifier le bassin versant du Bec de « non-impacté » alors que le bassin versant des Varras peut être qualifié de « impacté ». Ce paramètre d'occupation du sol (taux d'urbanisation : 15% Varras et 7% Bec) peut être relié à un paramètre géomorphologique. Le dénivelé entre la parcelle du bassin versant du Bec et la bétoire (10m) est beaucoup plus important que celui du bassin versant des Varras (1,5m). Ceci a pour effet d'avoir d'un côté (Bec) une circulation des eaux dans les formations superficielles rapides et d'un autre côté une circulation plus lente pouvant entrainer une stagnation d'eau dans les ravines. Ces paramètres expliquent que les concentrations en HAP dans le sol soient comprises entre 158 et 431 µg/kg MS sur la parcelle des Varras et que celles n'ont pu être quantifiées sur la parcelle du Bec. De plus, l'origine de ces HAP est pyrolytique notamment via les moteurs à essence et à diesel impliquant un rôle non négligeable de l'autoroute A13 par les retombées atmosphériques sur le bassin versant des Varras.

Les analyses dans l'eau des HAP montrent que le bassin versant du Bec présente une contamination faible (0,03 à 3,12 µg/l) dans les eaux piézométriques bien que les sols ne soient pas contaminés. En ce qui concerne le bassin versant des Varras, la contamination est moyenne à élevée (0,01 à 10,72 µg/l) pour l'ensemble des deux ravines. Quelque soit le bassin versant, les HAP contenus dans les échantillons d'eau sont le naphtalène, l'acénaphtylène, l'acénaphtène, le phénanthrène, l'anthracène, le fluoranthène et le pyrène. Ces HAP font partis intégrants des HAP contenus dans les eaux de pluie. Ainsi, les retombées atmosphériques semblent être la source potentielle des HAP dans les eaux. Si la pluviométrie joue un rôle important en terme d'apports sur la parcelle, elle joue également un rôle en terme de lessivage des formations superficielles et en terme de ruissellement.

Les analyses aux captages montrent que seul le captage des Varras est impacté par la contamination en HAP (Σ = 0,15 µg/l) bien celle-ci soit inférieure à la norme française (FTH < 0,1µg/l). La concentration totale augmente en période de crue (Σ = 0,35 µg/l) mais ne dépasse toujours pas la norme française. L'intérêt repose sur les HAP retrouvés dans les eaux brutes du captage qui correspondent aux HAP quantifiés dans les eaux piézométriques. Notamment, le fluoranthène, l'anthracène et le pyrène qui peuvent servir de marqueur de la contamination. En effet, ces HAP ont une durée de vie importante (DT50 allant de 880 à 3800 jours) et une importante capacité d'adsorption sur le sol (Log Koc compris entre 3,11 et 6,14). Ainsi, bien que leur solubilité ne soient pas élevées (S = 0,04 à 0,27), le lessivage des formations superficielles sous l'impact de la pluviométrie est à l'origine d'un transfert lent et diffus des HAP dans le continuum sol-eaux piézométriques-aval hydraulique.

En ce qui concerne les transferts de pesticides, les analyses de sol du bassin versant du Bec n'ont permis aucune quantification tandis que celles du bassin versant des Varras présentent une contamination comprise entre 15,92 et 33,87 µg/kg MS. Cette différence

de contamination repose sur 3 hypothèses. La première concerne le paramètre géomorphologique évoqué précédemment pour les HAP. La seconde est basée sur les cumuls de précipitations des années 2009 et 2010 qui sont plus importants de 60 à 160 mm/an sur le bassin versant des Varras que sur celui du Bec. La troisième et dernière hypothèse repose sur les quantités épandues sur les parcelles. Le diflufénicanil et l'aclonifen ont été épandus en quantité 4 fois plus importantes sur la parcelle des Varras que sur celle du Bec. Ceci est également pour les urées substituées pour lesquelles le chlortoluron a été épandu 1,5 fois plus que l'isoproturon. Seule la quantité d'époxiconazole épandue est identique entre les deux parcelles. Sur l'ensemble de ces 3 hypothèses, la dernière semble tout de même l'hypothèse la plus probable pour expliquer cette différence de contamination.

Les faibles quantités épandues sur la parcelle du bassin versant du Bec sont probablement à l'origine de la faible contamination des eaux piézométriques. En effet, sur les 4 molécules recherchées, seul le diflufénicanil a pu être quantifié. Les propriétés physico-chimiques (DT 50 = 542jours ; Koc = 1990 ; S = 0,05) de ce pesticide semble à l'origine de sa persistance dans les échantillons bien après son épandage. Cette quantification systématique du diflufénicanil dans les eaux piézométriques est transposable sur le bassin versant des Varras. Sur ce bassin, d'autres molécules ont été quantifiées dans les échantillons d'eaux (époxiconazole et chlortoluron) alors que d'autres n'ont jamais été quantifiés (aclonifen). L'évolution de ces molécules sur le bassin versant des Varras est différente entre les deux ravines. En effet, dès l'implantation des piézomètres, seules les eaux de PAV2 sont impactées par les apports d'époxiconazole (6 mois durant) et les apports en chlortoluron (1mois et demi durant) alors que les épandages avaient eu lieu en Mai 2009 et en Octobre 2009 respectivement. Une autre date révèle une contamination des eaux par le chlortoluron en Septembre 2010 pour la ravine 2 et en Novembre 2010 pour la ravine 1. L'hétérogénéité des concentrations dans les eaux selon un gradient de circulation renforce l'hypothèse d'un pseudo-bétoire ou d'une bétoire remblayée dans la ravine 2 (Figure 78).

Les captages situés en aval hydraulique ont montré des contaminations de leurs eaux brutes par le diflufénicanil atteignant des concentrations de 0,12 µg/l (Bec) et de 0,13 µg/l (Varras). Tout comme les HAP, le diflufénicanil peut être suivi dans le continuum sol-eaux piézométriques-aval hydraulique. D'un point de vue qualité, les valeurs mesurées sont au dessus de la norme française (0,1 µg/l) impliquant la nécessité d'un traitement des eaux brutes afin de respecter les normes des eaux destinées à la consommation humaine.

Ainsi, les facteurs influençant la contamination des différents compartiments de l'environnement sont principalement les paramètres intrinsèques des molécules à savoir le coefficient d'adsorption (Koc), la solubilité (S) et le temps de demi-vie (DT50).

En raison du risque potentiel associé à leur persistance dans les sols, le transport vers les eaux de surface et le lessivage vers les eaux souterraines, l'étude des phénomènes de sorption est essentielle. Il est donc nécessaire d'évaluer l'impact des matériaux du sol sur la rétention des contaminants et de déterminer des coefficients de distribution à l'interface liquide-solide (normalisés ou non par la teneur en carbone organique).

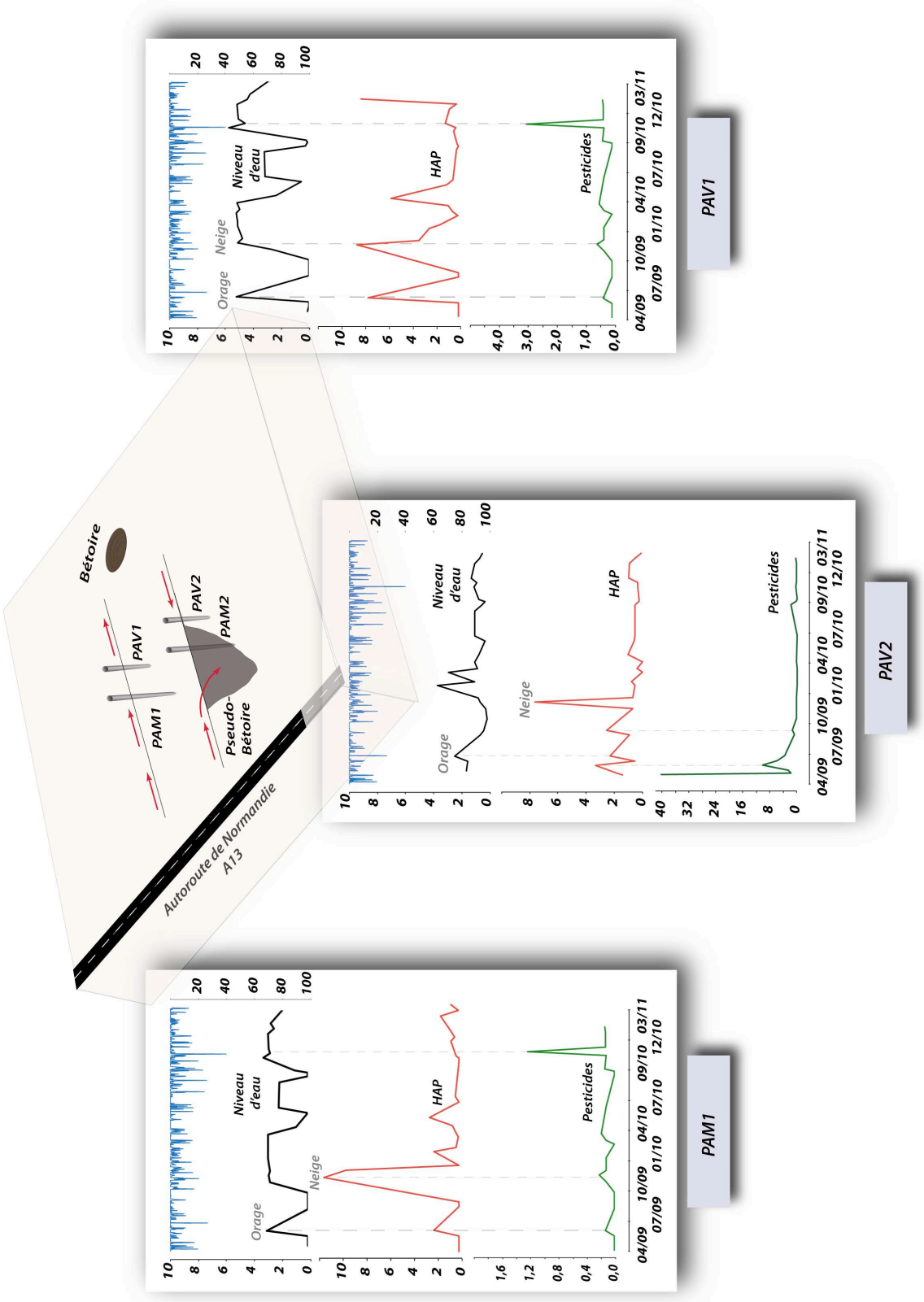


Figure 78 : Evolution du niveau d'eau (m), de la concentration en HAP (µg/l) et de la concentration en pesticides (µg/l) en fonction des précipitations (mm) dans les piézomètres du bassin versant des Varras

PARTIE 5

Fate of pesticides and PAHs in poor soil organic matter content: competitive sorption inferred from batch tests.

Cette partie est consacrée à une étude batch réalisée sur des sols contenant une faible quantité de MO (état naturel) et des sols dépourvus de MO afin de compléter la dynamique de transferts des pesticides et des HAP dans le sol. Cette partie est présentée sous la forme d'un article scientifique en préparation pour **Environmental Science and Technology.**

Fate of pesticides and PAHs in poor soil organic matter content: competitive sorption inferred from batch tests.

Raux J. [1], Copard Y. [1], Dupont J.P. [1], Vérité P. [2]
[1] UMR CNRS 6143 M2C, Department of Geology, University of Rouen, Place E. Blondel, IRESE A, 76821 Mont Saint Aignan Cedex
[2] EA 4311 ADEN, 22 Boulevard Gambetta 76183 Rouen Cedex

Résumé
Dans les hydrogéosystèmes, le processus de sorption contrôle le devenir des molécules des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des pesticides qui peuvent être alors stockées dans les sols ou bien transférés dans les eaux souterraines et entrainer un risque potentiel de contamination. La compréhension de ce processus de sorption est donc un enjeu environnemental majeur pour la santé publique et la biodiversité.
Cet article décrit une expérimentation réalisée sur un sol agricole impacté par une contamination de pesticides (diflufénicanil, époxiconazole, isoproturon, chlortoluron et aclonifen) et de HAP (liste de l'US-EPA). 3 solutions (HAP, pesticides, HAP/pesticides) ont été appliquées sur deux matrices de sol (matières organique et minérale, matière minérale). Pour chaque cas, le calcul des coefficients de distribution (Kd) ont ainsi permis d'évaluer les affinités organiques ou minérales des molécules, leur comportement en cas de mélange et la part de leur fraction non-désorbable théorique. Ces fractions ont pu ainsi être comparées avec les teneurs en contaminants enregistrées sur la parcelle. Les HAP, peu chargés (liaisons π), ont une adsorption plutôt physique pouvant être approchée par des paramètres de formes (L/B ratio) où les molécules longues seraient préférentiellement retenues par les feuillets des phyllosilicates. Leurs fractions non-désorbables sont plus faibles sur la matière minérale que sur la matière organique. Les pesticides, quant à eux, ont une adsorption chimique avec un fort impact de la TPSA sur les valeurs de Kd. Leur fraction non-désorbable sont moyennes à très faibles pour les urées substituées. Pour le mélange, c'est une adsorption chimique qui prédomine à laquelle s'associe la forme (complexité structurale) qui gênerait l'accessibilité des sites d'adsorption. Nous suggérons qu'en plus des paramètres physico-chimiques classiques (solubilité, poid moléculaire), d'autres comme le ratio L/B, la complexity et la TPSA soient pris en compte dans la compréhension des contaminants organiques dans les environnements.
Mots clé : Adsorption, Organic Matter, Minerale Matter, Pesticides, HAP

Introduction

Un récent document technique du GIEC (Bates et al., 2008) prévient que la recrudescence d'évènements climatiques extrêmes (précipitations), prévue par les modèles du GIEC, pourrait altérer significativement la qualité de l'eau en augmentant la mobilité et la concentration des polluants dans les aquifères lors de précipitations intenses. Parmi ces polluants, les micropolluants organiques dont les HAP et les pesticides figurent sur la liste des 33 substances prioritaires de la Directive Cadre Eau (DCE).

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques ou HAP sont des composés organiques neutres apolaires, ubiquistes persistants et présentant des caractères cancérigènes et mutagènes (Anyakora et al., 2005). Ils peuvent être introduits dans l'environnement par différents processus (Tolosa et al., 2004) : (i) Combustion incomplète de matières organiques récentes ou fossiles (origine pyrolytique) ; (ii) Déversement de produits pétroliers (origine pétrogénique) ; (iii) Transformation de précurseurs (origine diagénétique). Les pesticides sont des composés principalement utilisés en agriculture afin d'améliorer les rendements agricoles. La matière active contenue dans ces composés présente des caractères toxiques et écotoxiques qui peuvent être amplifiés dans les produits de dégradation (Forman et al., 2002).

Parmi les voies de tranferts, ces contaminants (HAP et pesticides) peuvent soit être directement répandus sur un sol (HAP: amendements; pesticides: traitement agricole) soit y être déposés par des processus de dépôts secs et humides (e.g. Tolosa et al., 2004). Suite à des phénomènes de ruissellement ou de lessivage, ces molécules peuvent être transferées sous forme dissoute ou particulaire et constituent alors une importante source de pollution (e.g. Dubus et al., 2000 ; Wilcke, 2000) pour les eaux souterraines (e.g. Schwarz et al., 2011). Dans un regolithe, leur devenir dépend de leur capacité à s'adsorber sur des surfaces organiques (Koc : coefficient d'adsorption) ou minérales (Kd : coefficient de distribution). Ce processus affecte, leur biodisponibilité, leur persistance et donc leur mobilité dans le regolithe (e.g. Koskinen et Harper, 1990 ; Zhou et al., 1995). Les études précédentes de la sorption des pesticides dans les sols (Gao et al., 1998 ; de Jonge et de Jonge, 1999) et de celle des HAP (Walter et al., 2000 ; Hwang et Cutright, 2004), ont mis en évidence des facteurs de contrôle intrinsèques et extrinsèques. Les facteurs intrinsèques comme la nature, la taille moléculaire, l'hydrophobie, la charge moléculaire, les liaisons hydrogène (e.g. Ahmad et al, 2006; Müller S. et al., 2007) intéressent les propriétés physico-chimiques des molécules. Les facteurs extrinsèques dérivent essentiellement des propriétés physico-chimiques du compartiment qui héberge ces molécules. Pour un sol, il s'agit alors de la texture, la nature minéralogique (e.g. oxydes, argiles) et la teneur en matière organique (MO portant le Corg), la teneur en eau, le pH, et les pratiques agricoles (e.g. Spark et Swift, 2002 ; Weber et al, 2004). Ainsi, les MO et certaines argiles sont susceptibles d'être des matériaux présentant des surfaces d'adsorption privilégiées. Cependant, d'autres minéraux (e.g. oxydes de fer) peuvent aussi jouer un rôle non négligeable, lorsque les sols présentent une faible teneur en carbone organique. Des études portant sur des sols agricoles peu organiques, remettent ainsi en cause la pertinence de l'utisation du coefficient d'adsorption Koc pour prédire le devenir des contaminants dans le sol (Sheng et al, 2001.; Li et al, 2004;. Cornejo et al, 2004).

Cette étude porte sur l'adsorption (batch test) de quelques pesticides persistants et de HAP sur deux types de sols : un sol non traité contenant à la fois les phases minérale et organique (S1) et un sol traité ne contenant que la phase minérale (S2). Ces sols proviennent d'un petit bassin versant agricole, situé au NW de l'Europe (Haute

Normandie, France), soumis à un épandage de pesticides (Chlortoluron, Diflufénicanil, Epoxiconazole, Isoproturon, Aclonifen) pour améliorer les rendements agricoles. La densité de population (114 hab km^{-2}), l'intense trafic routier et la proximité d'un site industriel majeur (Basse vallée de Seine) sont à l'origine d'une source potentielle d'HAP dans l'environnement. L'intérêt de ce travail repose donc sur l'évaluation du risque que ces composés, stockés et transportés par un système karstique développé dans la craie, représentent en terme de contamination des eaux souterraines. Ces masses d'eau, exploitées pour l'alimentation en eau potable, sont extrèmement sensibles aux apports de contaminants par le ruissellement et l'infiltration (Motelay-Massei et al., 2006). Il est donc nécessaire d'évaluer l'impact des matériaux du sol sur la rétention des contaminants. Pour se faire, les coefficients de distribution à l'interface liquide-solide (normalisés ou non par la teneur en carbone organique) sont étudiés sur deux matrices (S1 et S2) par l'intermédiaire de 3 fractions de contaminants : Pesticides (F1), HAP (F2) and Mélange HAP et Pesticides (F3).

Matériel et Méthodes

Les échantillons de sol : Les sols poviennent d'un petit bassin versant agricole (32 km^2) situé en Haute-Normandie (N-O France). Ce bassin situé en zone climatique océanique cumule 820mm de précipitations par an. Il constitue la majeure partie du bassin d'alimentation d'un captage d'eau potable. Ce bassin est situé sur un plateau qui est composé du haut vers le bas par des loess (1-2m), des formations superficielles appelées argiles à silex (10-30m), provenant de la dissolution de la craie située juste en dessous (Valdes et al., 2007). Les activités agricoles représentent 66% du bassin versant. 80% de ces activités sont consacrées aux cultures de céréales, de protéagineux et d'oléagineux consommatrices de pesticides. Ces derniers sont à l'origine d'un risque de contamination des réserves d'eaux souterraines de part le ruissellement de surface via les bétoires et l'infiltration diffuse dans les sols. Ce site a aussi la particularité d'être localisée à proximité d'une région urbanisée, industrielle et d'une autoroute présentant un fort trafic journalier d'environ 50000 véhicules. L'ensemble de ces caractéristiques font que le risque de contamination en HAP des sols et des masses d'eau souterraines est élevé.

Deux carottes de 35cm de profondeur ont été prélevées à l'aide d'un tube en PVC d'un diamètre de 63mm et d'une hauteur de 40cm. Ces deux carottes sont distancées l'une de l'autre de 10cm pour limiter les changements de structure du sol. Les deux carottes ont ensuite été homogénéisées pour ne former qu'un seul mélange de sols bruts duquel 3 aliquotes ont été établis : 1 pour les analyses du sol et 2 pour l'expérimentation.

Caractérisation des sols : La composition des minéraux argileux a été déterminée par diffractométrie des rayons X en utilisant la méthode des lames orientées et d'un protocole analytique basée sur Holtzapffel (1985). Les analyses ont été effectuées au Laboratoire Geosystems (CNRS, Lille 1, France).

10 éléments ont été déterminés par spectrométrie d'émission au plasma couplé par induction ou ICP/OES (Inductively-Coupled-Plasma/ Optical-Emission-Spectrometry) (Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P, Ti). Les analyses ont été réalisées au sein du SARM du CNRS de Vandoeuvre les Nancy.

Les sols ont été lavés sur un tamis $\varphi = 63$ µm pour séparer la fraction fine de la fraction grossière. La fraction fine a été analysée par un granulomètre laser (Malvern Instruments). Les analyses ont été effectuées au laboratoire M2C (CNRS, Caen, France).

La pyrolyse RE6 comprend deux phases successives: une étape de pyrolyse et une étape d'oxydation. La quantité de carbone organique dans les échantillons est donnée par le carbone organique total (COT, exprimé en pourcentage), qui est égale à la somme du carbone organique pyrolysé et du carbone organique résiduel fourni par l'étape d'oxydation (Lafargue et al., 1998). Les analyses ont été effectuées au laboratoire ISTO (CNRS, Orléans, France).

Les solutions étalons. Une solution d'un mélange standard (HAP-Mix 9 dans le cyclohexane) contenant les 16 HAP de la liste de l'US-EPA a été utilisée: naphtalène (NAP), acénaphtylène (ACY), acénaphtène (ACE), fluorène (FLU), phénanthrène (PHE) , anthracène (ANT), pyrène (PYR), fluoranthène (FTH), benzo(a)anthracène (BaA), chrysène (CHR), benzo(b)fluoranthène (BbF), benzo(k)fluoranthène (BkF), benzo(a)pyrène (BaP), dibenz(a,h)anthracène (Daha), benzo(g,h,i)pérylène (BghiP), indéno(1,2,3-cd)pyrène (IcdP). Certains autres HAP ont également été achetés : 4H-cyclopenta (def) phénanthrène (CdefP), 1-aminonaphtalène (AN), benzo(b)naphto(2,3-d)thiophène (BNT) et dibenzothiophène (DBT). La présence additionnelle de ces HAP provient de leur détection sur le site. De plus, certains pesticides ont été fournis: aclonifen (ACL), chlortoluron (CHL), diflufénicanil (DFF), époxiconazole (EPO) et isoproturon (IPU). Tous les standards proviennent de Cluzeau info Labo (Ste Foy la Grande, France).
Certaines solutions ont été préparées par dilution avec du dichlorométhane de ces standards pour obtenir comme concentrations finales $1mg.ml^{-1}$ pour les pesticides et 0,1 $mg.ml^{-1}$ pour les HAP sauf 4H-cyclopenta(def)phénanthrène dont la concentration est de 0, $01mg.ml^{-1}$. Cette différence de concentration est dûe au fait que certaines molécules n'ont pu être fournies sous forme de poudre certifiée mais sous forme de solutions.

Expérimentation :L'expérimentation repose sur deux supports de sols : (i) sols non traités contenant les phases minérales et organiques (noté S1) et (ii) sols traités ne contenant que la phase minérale (noté S2) (Figure 1). Pour n'obtenir que la phase minérale, la destruction de la matière organique par attaque au peroxyde d'hydrogène ou eau oxygénée (H_20_2) a été choisie. Un ajout à froid d' H_20_2 à 35 wt% dans l'eau a été effectué sur un des deux aliquotes de sols tamisés à 2mm afin de supprimer la fraction granulométrique grossière. Puis la mixture a été mise sur une plaque chauffante à 100°C jusqu'à la fin de l'effervescence (Step 1). La concentration en HAP (224 $\mu g.kg^{-1}$) et en pesticides (18 $\mu g.kg^{-1}$) initialement contenu dans le sol diminue drastiquement sous l'action du péroxyde d'hydrogène (HAP = 46 $\mu g.kg^{-1}$; Pesticides = 4 $\mu g.kg^{-1}$).
S1 et S2 ont ensuite été séparés en 3 fractions dont une est contaminée avec une solution de pesticides (F1), l'autre de HAP (F2) et la dernière par un mélange HAP/pesticides (F3) dont le ratio v:v est 1:1 (Step 2).
Afin de mélanger chacune de ses fractions, de l'eau de pluie issue du pluviomètre installé sur le site est utilisée pour mélanger chacune de ses fractions à l'aide d'un agitateur rotatif pendant 16h (Step 3). La concentration en HAP contenue dans l'eau de pluie est de 2,05 $\mu g.l^{-1}$ soit nettement inférieure (de l'ordre de 10^{-5}) à celle injectée dans les échantillons de sol. Cet ajout ne modifie en rien la concentration dans le sol.
A la fin de l'agitation, la séparation entre l'éluat et les sols est réalisée par décantation et filtration entre le sol et l'éluat. L'éluat récupéré est mis de côté pour extraction tandis que les sols sont séparés avec une partie conservée pour extraction et une partie remis en contact avec de l'eau milliQ et sous agitation de nouveau pendant 16h. Cette opération est ainsi répétée 2 fois supplémentaires afin de désorber les molécules fixées

sur le sol et pouvoir ainsi obtenir des données exploitables pour le calcul des isothermes d'adsorption (Step 4).
Le step 5 correspond à l'extraction du sol et de l'éluat. Le sol est extrait à l'aide d'un Soxhlet ou ballon à reflux avec 400ml de dichlorométhane de qualité HPLC pendant 16h. L'extrait ainsi récupéré est concentré avec un évaporateur rotatif pour obtenir un volume de 2 ml. Les éluats, quant à eux, sont extraits sous agitation magnétique à volume égal avec du dichlorométhane. Cette extraction est ainsi répétée 3 fois. L'extrait est ensuite évaporé à sec à l'aide d'un évaporateur rotatif, puis repris par 2 ml de dichlorométhane.

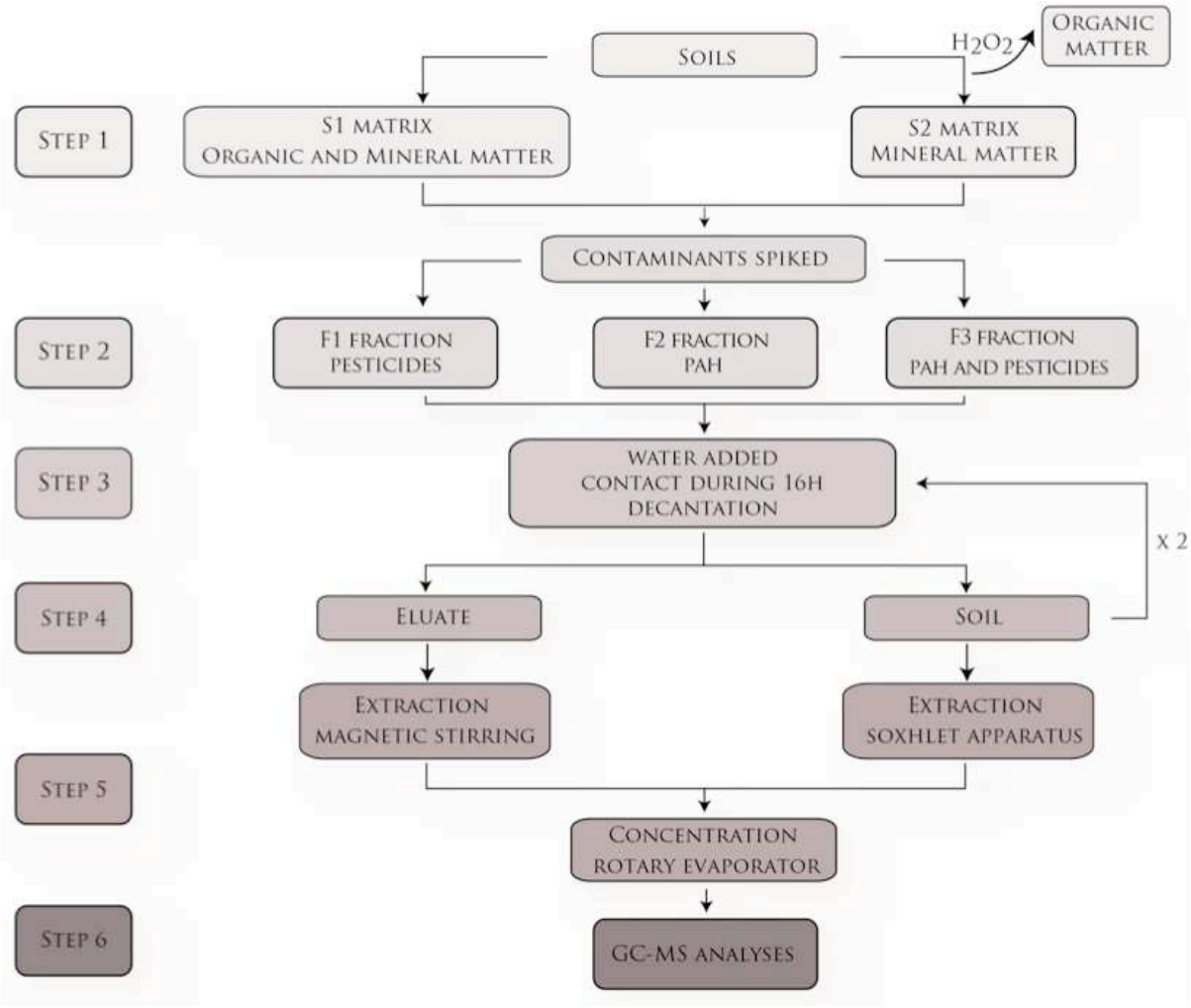


Figure 1: Schéma de l'expérimentation

Analyses : Une chromatographie en phase gazeuse de type Agilent 6890 series couplée à un spectromètre de masse Agilent 5973 series a été utilisé (Step 6). Celle-ci est équipée d'une colonne capillaire de silice fondue (Optima 5MS (apolaire) (Macherey-Magel): longueur 30m x diamètre interne 0,25mm x épaisseur de film 0,25µm). Le gaz vecteur est l'hélium et la pression dans la colonne est maintenue de telle sorte de maintenir un débit gazeux de l'ordre de 0,7ml.min^{-1}. L'injecteur et la ligne de transfert sont maintenus respectivement à 280°C et 230°C. Les volumes d'injection sont de 1µl en mode sans diviseur (splitless). La température de la colonne est maintenue pendant 2 minutes à 70°C puis augmente par palier de 8°C.min^{-1} jusqu'à 280°C où la température est maintenue pendant 10 minutes. Le spectromètre de masse est utilisé en ionisation

électronique et tous les spectres sont acquis pour des m/z (rapport sur charge) compris entre 50-700.
Les molécules ont été identifiées par l'intermédiaire de leur temps de rétention associé à leur masse spectrale par rapport à ceux déterminés pour les étalons analytiques seuls. La quantification a été réalisée par la méthode des standards internes avec : (i) l'acénaphthène-d10 pour le naphtalène, l'acénaphthylène, l'acénaphthène et le fluorène ; (ii) le phénanthrène-d10 pour le phénanthrène, l'anthracène, le fluoranthène et le pyrène ; (iii) le chrysène-d12 pour le chrysène et le benzo(a)anthracène et (iv) le pérylène-d12 pour le reste des HAPs (Anyakora et al., 2005).

Isothermes d'adsorption. Parmi les modèles mathématiques proposés (US-EPA, 1999) pour décrire les isothermes d'adsorption, les données sont mieux décrites par l'équation de Freundlich :

$$Cs = Kf * Cl^n \quad (1)$$

Où Cs est la quantité adsorbée (µg.kg^{-1} de sol) à la concentration à un pseudo-équilibre Cl (µg.l^{-1}) et K_f et n sont les paramètres de Freundlich. K_f est un paramètre empirique du modèle de Freundlich caractérisant la capacité d'adsorption du sol pour un composé donné et n est un exposant qui exprime le degré de non-linéarité de l'isotherme et est donc compris entre 0 et 1.
En outre, lorsque les composés étudiés sont déjà présents dans les échantillons de sol (comme dans S1 matrice), les isothermes d'adsorption sont mieux décrits par l'équation linéaire:

$$Cs = Kd * Cl + b \quad (2)$$

où b est l'ordonnée à l'origine. Un meilleur ajustement de cette équation dans les sols avec des résidus pré-existants pourrait être attribué à l'altération du pseudo-équilibre sur l'hystérisis du processus d'adsorption/désorption probablement due à la réduction du nombre des sites d'adsorption disponibles (Vryzas et al., 2007).
En outre, des études antérieures (e.g. Karickhoff et al, 1979, 1981, 1984;. Briggs, 1981) ont remarqué que la normalisation du coefficient de distribution (Kd) d'un composé donné sur la base de la teneur en matière organique élimine une grande partie de la variation des valeurs de Kd des composés parmi différents types de sols.

$$Koc = Kd / Foc \quad (3)$$

où Koc est le coefficient de partage carbone organique/eau, Kd est le coefficient de distribution et Foc est la fraction de carbone organique du sol.

Résultats

Caractéristiques du sol : Les propriétés du sol provenant du champ expérimental sont présentées Table 1. Les carottes proviennent d'un sol agricole contenant peu de matière organique (TOC = 0,70 wt. %). La granulométrie est représentée par une majorité de silts (76%), puis d'argiles (16%) et de sable (8%). L'analyse minéralogique de la fraction argileuse inférieure à 2µm indique une majorité d'illite (40%) et de kaolinite (29%), une proportion notable de chlorite(16%) et d'interstratifiés (chlorite/illite: 10%) et une faible teneur en smectite (5%). Le cortège argileux est composé principalement de silice (80%), d'alumine (7%) et d'oxydes de fer (3%).
L'attaque de la matière organique par le peroxyde d'hydrogène a permis de détruire la quasi-totalité de la matière organique (TOC = 0,10 wt.%). En revanche, en se basant sur la comparaison des éléments majeurs entre les sols bruts et la phase minérale de ces sols, cette méthode n'a pas endommagé la nature des principaux minéraux des sols.

	Organic carbon content	SiO2	Al2O3	Fe2O3	Chlorite	Illite	Kaolinite	Smectite	Interstratified (Chlorite-Illite)
					%				
S1 matrix	0.70	80.39	7.83	2.62	16	40	29	5	10
S2 matrix	0.10	79.77	8.44	2.88					
SSA (m2/g)	500 - 800 [1]		100 - 800 [1]		15 – 40 [2]	30 -100 [2]	7 – 30 [2]	600 – 800 [2]	
CEC meq/100g	200 – 400 [2]		2 – 6 [2]		0 – 40 [2]	10 – 40 [4]	2 – 15 [3]	70 – 150 [3]	

Table 1: Caractéristiques des matrices S1 et S2; Surface spécifique (SSA) et Capacité d'échange cationique des argiles, oxydes et matières organiques ([1]Bailey et White, 1964; [2]Eslinger et Peaver, 1988; [3]Darling 2005; [4]Luthi, 2008)

Adsorption des pesticides et des HAP sur les matrices. Les valeurs de Koc calculées via l'équation (3) sont systématiquement inscrites dans la partie inférieure de la gamme de valeurs proposée dans la littérature, pour l'ensemble des molécules analysées dans les deux matrices. Pour pouvoir comparer avec les coefficients entre les deux matrices, il est donc nécessaire de présenter plus en détails les valeurs de Kd.
Pour les pesticides (fraction F1), les valeurs de Kd calculés sur la matière minérale (matrice S2) sont plus faibles que ceux obtenus sur le sol non traité (matrice S1) pour les urées substituées (e.g. -39% pour CHL) et le DFF (-56%), contrairement à l'ACL (+13%) et, dans une moindre mesure, l'EPO (+7%).

Pour les HAP lourds (BbF, BkF et BaP, fraction F2), les valeurs de Kd calculés sur la matière minérale (matrice S2) sont largement supérieures à celles obtenues sur la matrice S1 (de +293% à +584%). Certains HAP de 4 cycles (CHR) et de 3 cycles (ACE, PHE et ANT) voient également leur Kd augmenter (+21% à +326%) tandis que les autres HAP de 4 cycles (FTH, PYR, CdefP et BNT) et de 3 cyles (DBT) montrent des valeurs de Kd significativement plus faibles (-12 à -56%). Les valeurs de Kd de l'ACY (3 cycles) restent stables quelle que soit la matrice tout comme l'AN (2 cycles) (variation <10%).

Adsorption du mélange (F3) sur les matrices. Sur la matrice S1, les pesticides ont un comportement différent lors de la compétition avec les HAP (F3) : le DFF a un Kd qui augmente fortement (+64%), l'EPO, le CHL, l'IPU ont des Kd qui diminuent entre 16 et 56% tandis que le Kd de l'ACL reste stable (variation de +1%). En ce qui concerne les HAP, à l'exception du PYR et du CdefP pour lesquels le Kd reste stable (< 3% de variation), l'ensemble des HAP ont des valeurs de Kd qui diminuent entre 12 et 67% lorsqu'ils sont en compétition avec les pesticides.
Cette comparaison entre les Kd F1/F2 et Kd F3 est également réalisée sur la matrice S2. Pour les pesticides, le CHL, l'IPU et le DFF voient leur Kd augmenter (de +47 à +206%) alors que l'ACL et l'EPO voient leur Kd diminuer (de -29 à 40%). Les HAP ont un comportement différent : (i) 9 d'entre eux (ANT, CHR, BbF, FTH, ACY, PHE, AN, DBT, CdefP) ont des Kd qui diminuent (-19 à -54%), (ii) 3 d'entre eux (ACE, BNT et BaP) ont des Kd qui diminuent de plus de 80% et (ii) 2 d'entre eux (BkF et PYR) ont des Kd qui restent relativement stable (< 5% de variation) (Figure 2).

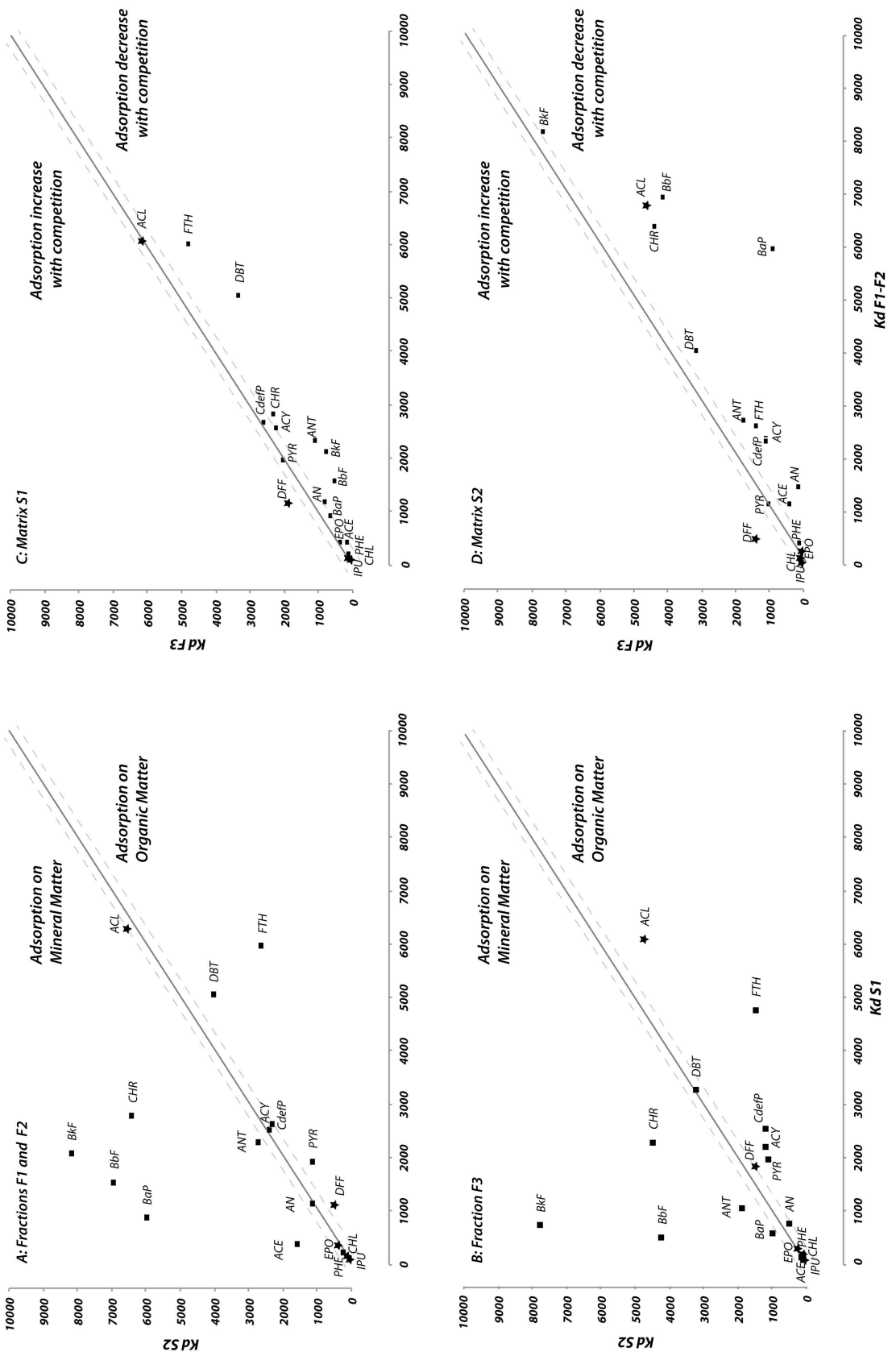


Figure 2: Synthèse de l'évolution de l'adsorption des pesticides et des HAP selon les fractions ajoutées et la matrice étudiée.

En comparant les valeurs de Kd entre S1 et S2 pour la fraction F3, les urées substituées voient leur Kd augmenter dans S2 de +103% et de +147% pour le chortoluron et l'isoproturon respectivement. En revanche, le Kd diminuent de -18% à -23% pour les autres pesticides. Pour les HAP, les augmentations les plus importantes sont celles des HAP dits lourds avec 5 cycles (BbF, BkF et BaP) et sont comprises entre 69 et 949%. La valeur de Kd des HAP intermédiaires (4 cycles : CHR ; 3 cycles : PHE et ANT) augmente également entre 79 et 103%. En revanche, les autres HAP à 4 cycles (FTH, PYR, CdefP et BNT), un à 3 cycles (ACY) et un à 2 cycles (AN) ont des Kd qui diminuent entre -33 et -68%. Les deux derniers HAP à 3 cycles (ACY et DBT) ont quant à eux des Kd relativement stables avec des variations inférieures à 1%.

Discussion

Nature du sol et valeurs des Koc/Kd. Le matériel utilisé dans cette expérience provient d'un sol agricole pauvre en MO (TOC = 0,70 wt. %), ce qui suggère que des minéraux du sol sont impliqués dans l'adsorption des contaminants. Une rétention des HAP sur les surfaces minérales a déjà été mise en évidence (Cornelissen et al., 1998 ; Doick et al., 2005) en particulier lorsque la teneur en carbone organique du matériel est faible (Foc <0,5%, Murphy et al., 1990 ; Hwang et al., 2003 ; Müller S. et al., 2007). La sorption sur des minéraux peut être imputable à la teneur en argiles (Karickhoff, 1984, Baskaran et al., 1996 ; Lair and Sawhney, 2002) et secondairement à celle des (hydr)oxydes de Fer (Müller K. et al., 2007). Pour les argiles, des différences notables de capacité d'adsorption sont à relier à la capacité d'échange cationique (CEC) et à la surface spécifique (SSA) (Table 1). Ainsi les smectites, qui présentent une forte CEC (70-150 meq.100g^{-1}) et une grande surface spécifique (600-800 m^2.g^{-1}), sont des argiles idéales pour retenir les contaminants organiques (Bailey and White, 1964, Hundal et al., 2001). Cependant, la minéralogie du sols de cette étude indique une faible teneur en smectite (5%) mais plutôt de fortes teneurs en illite (40%), en kaolinite (29%) et en chlorite (16%). Ces argiles comme l'illite (7-40 meq.100g^{-1}, 30-100 m^2.g^{-1}), la chlorite (0-40 meq.100g^{-1}, 15-40 m^2.g^{-1}) et la kaolinite (2-10 meq.100g^{-1}, 7-30 m^2.g^{-1}) montrent des valeurs de CEC et de SSA inférieures à celles de la smectite. Compte tenu de l'absence de MO (qui présente des valeurs CEC et des SSA supérieures ou égales à la celles de la smectite) et de smectite, il n'est pas surprenant que les valeurs de Kd et donc de Koc calculés dans cette étude soient faibles par rapport aux Koc et Kd de la littérature. Un tel constat a déjà été rapporté par Li et Gupta (1994).

Caractéristiques des molécules et valeurs des Koc/Kd. Classiquement, une faible mobilité des molécules dans le regolithe (sols, saprolites) est associée à une forte adsorption. On note une bonne corrélation positive entre les valeurs de Kd des pesticides et leur surface polaire moléculaire topologique (TPSA, Table 2) qui correspond à la somme des surfaces polaires, de l'oxygène et de l'azote et secondairement du soufre, liées à l'hydrogène dans les molécules (Ertl et al., 2000). Pour l'aclonifen, qui présente des Kd très élevés, un tel comportement peut aussi être relié à une faible solubilité (1.4 mg.l^{-1}) qui entraîne une forte adsorption sur les matériaux du sol (Trevisan et al., 1999, Vischetti et al., 2002). Les faibles valeurs de Kd observée pour l'isoproturon s'explique aussi par une très forte solubilité (70.2 mg.l^{-1}) et aussi par l'absence de MO et une faible SSA du matériau total (Madsen et al., 2000). Cependant les valeurs de Kd entre la matrice S1 et S2 respectivement de 84 et 48 montre toutefois que le peu de MO est à même de privilégier l'adsorption de cette molécule. De même, la très faible solubilité du diflufénicanil, associée à sa forte capacité à générer des liaisons

ioniques du fait de la présence de fluor très électronégatif, lui confèrent une capacité d'adsorption significative.
Pour les HAP, considérés comme apolaires, une des options privilégiées pour expliquer l'adsorption significative de ces molécules sur les matériaux d'un sol est soit (i) une protection physique (Hundal et al., 2001) soit (ii) l'influence des liaisons π existantes sur les surfaces des molécules qui leur permettent de se comporter comme des molécules polaires et ionisables (Keluweit et al., 2009). Par ailleurs, les HAP auraient tendance à se lier avec l'eau interstitielle d'un minéral (Mader et al., 1997) ce qui pourrait expliquer en partie pourquoi le pyrène se désorbe mal malgré sa forte solubilité (Amellal et al., 2006).

Affinité organique ou minérale des fractions pures (F1, F2) Cette affinité des pesticides et des HAP peut être mise en évidence dans la figure 2a. Toutes les molécules placées au dessus de la droite x=y montre une affinité pour la matière minérale et inversement pour la matière organique. Si les molécules sont proches de la droite (± 10%, limite arbitraire), il n'y a pas de discrimination entre le rôle des deux matières.
Seul le diflufénicanil s'adsorbe préférentiellement sur la matière organique alors que l'isoproturon, le chlortoluron, l'aclonifen et l'époxiconazole ne semble pas avoir une affinité prononcée pour la matière organique ou minérale (Figure 2a). Pourtant, des études antérieures ont montré que ces 4 autres pesticides étaient à même de se fixer préférentielle sur la matière minérale du sol (e.g. Pedersen et al., 1995 ; Worrall et al., 1996). La fixation préférentielle du diflufénicanil sur la MO peut être reliée à ses caractéristiques physico-chimiques : structure moléculaire complexe, TPSA élevée (51,2 $Å^2$) et forte capacité à générer des liaisons ioniques (5 atomes de fluor) qui est donc attirée par le matériau présentant la plus grande CEC (soit la MO, Table 1). Dans le détail, comme nous l'avons mentionné auparavant, l'isoproturon mais aussi le chlortoluron ont une affinité légère pour la MO puisque les valeurs de Kd de la matrice S2 sont inférieures à celle de la matrice S1.

Dans la figure 2a, les HAP peuvent être séparés en trois groupes. Le premier groupe comprend les HAP qui présentent une affinité pour la matière organique (FTH, PYR et DBT), le second, ceux qui s'adsorbent préférentiellement sur la matière minérale (ACE, ANT, CHR, BbF, BkF et BaP) et le troisième, ceux qui demeurent indifférent selon la fraction (AN, ACY, CdefP et PHE). En prenant l'exemple du pyrène appartenant au premier groupe, il a déjà été montré que la MO était considérée comme un matériel d'adsorption privilégié même lorsque la teneur en Corg d'un sol ou d'un sédiment est faible (0.5<COT<1.5 wt %, Zhang et al., 2010). Le fluoranthène et le pyrène ont des ratios L/B assez faibles (1,208 à 1,257) ainsi qu'une solubilité plus importante (0,13 à 0,27 $mg.l^{-1}$). Les HAP (BbF, BkF, BaP et CHR) appartenant au second groupe possèdent des caractéristiques physico-chimiques communes. En effet, ces molécules ont un poids moléculaire élevé (228 à 252 g mol^{-1}) associé à une forte complexité de la structure moléculaire (Table 2), une faible solubilité (<0,10 $mg.l^{-1}$) et un ratio L/B élevé (1,387 à 1,734). ACE et ANT sont les molécules plus légères, ANT montre également un fort ratio L/B (1.566) mais pas ACE (1.088). Une des hypothèses retenues pour expliquer le comportement de ACE serait l'occurrence de deux hydrogènes disponibles susceptibles d'interagir avec la matière minérale du sol. L'influence, de ce rapport de forme (L/B) et de la complexité de la structure moléculaire, sur l'adsorption privilégiée sur la matière minérale amène à envisager un mécanisme physique d'adsorption (protection) comme cela a été suggéré pour le phénanthrène (Hundal et al., 2001). Dans notre étude, le

phénanthrène appartient au troisième groupe mais tend tout de même à privilégier les surfaces minérales (KdS1 = 218, KdS2 = 263). Les autres HAP ne présentant pas d'affinité particulière pour la matière organique ou la matière minérale ont des paramètres physico-chimiques intermédiaires entre ces deux groupes (Table 2). Les molécules allongées, (présentant donc un ratio L/B élevé), pourraient être associées aux feuillets des matériaux argileux comme l'illite. Au contraire, les HAP moins allongés pourraient être davantage adsorbés sur la MO qui présente souvent des structures moléculaires 3D complexes comme les composés humiques.

Compétition sur l'adsorption. Cette compétition peut être appréhendée en rapportant les valeurs de Kd de la fractions F3 aux valeurs de Kd des fractions F1 et F2 pour les deux matrices (Figure 2 b,c). De même que pour la figure 2a, les points situés au dessus de la droite x=y impliquent une amélioration de l'adsorption d'une molécule en cas de mélange pour l'une des deux matrices et inversement. Si les points sont proches de la droite le mélange de ces molécules n'a aucun impact sur leur adsorption propre.
Concernant les pesticides, la compétition pour la disponibilité des sites provoque 3 comportements: i) une forte augmentation des valeurs de Kd pour le DFF quel que soit la matrice, ii) une légère diminution de l'adsorption pour EPO et ACL surtout visible sur la matrice S2 et enfin iii) une diminution sur S1 et augmentation sur S2 (IPU, CHL). En ce qui concerne les HAP, la compétition pour la disponibilité des sites réduit l'adsorption de la totalité des HAP sur les deux matrices parfois même de manière importante pour BNT et BaP (Table 2, Figure 2b, c). Au total, la seule molécule, lorsque le mélange est appliqué, qui montre une amélioration de sa capacité à s'adsorber est le diflufénicanil. Plusieurs hypothèses non exclusives permettraient d'expliquer le comportement de cette dernière molécule. La première serait que cette molécule gène l'accès aux sites pour les autres molécules de part sa taille et sa complexité structurale (Table 2). La seconde serait sa forte capacité à générer des laisons ioniques grâce aux 5 atomes de fluor qui facilitent sa polarisation et qui lui permettent de s'affranchir de la compétition (Stringer et Johnston, 2001). L'isoproturon et le chlortoluron montrent des valeurs de TPSA (32,3 $Å^2$) les plus faibles des pesticides examinés, ce qui expliquerait leur affinité vers la fraction minérale, moins chargée que la MO.
Pour les HAP, leur adsorption est probablement gênée par la présence du diflufénicanil, mais aussi et surtout par le fait que ces molécules soient considérées plutôt comme apolaires ou faiblement polaires (liaisons **π,** Keluweit et al., 2009). Ainsi, lorsqu'elles sont en compétition avec des pesticides, leur réactivité est naturellement plus faible que les molécules les plus à même de s'associer par des fortes liaisons ioniques (F, Cl) ou présentant également des surfaces polaires importantes (Table 2).
La comparaison des Kd obtenus sur la fractions F3 pour les deux matrices (Table 2, Figure 2d) montre que l'aclonifen, l'époxiconazole et dans une moindre mesure le diflufénicanil se fixent prioritairement sur la matière organique. Ici encore, il semble que cela soit les TPSA qui soient incriminées dans ce comportement. Pour le chlortoluron et l'isoproturon, leur association avec la matière minérale pourrait s'expliquer par une complexité structurale plus faible qui pourrait autoriser une adsorption sur les feuillets argileux. Les groupes précédemment définis pour les HAP (Figure 2a) sont globalement retrouvés dans la Figure 2d. Seul le BaP dont le Kd est multiplié par 2 entre la matrice S1 et S2 semble être significativement moins adsorbé sur la fraction minérale. De ce fait, les paramètres permettant d'expliquer le comportement de ces molécules demeurent les mêmes que ceux mis en avant dans la Figure 2a.

Table 2: Caractéristiques physico-chimiques des pesticides et des HAP ([1] www.eu-footprint.org, 2008; [2] http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/; [3] Sander et Wise, 1997; [4] Wiedemeier et al., 1999; [5] INERIS)

	Formule	Molecular Weight [1,5]	Solubility [1,5]	DT50 [1,5]	Koc or Log Koc [1,4]	L/B ratio [3]	TPSA [2]	Complexity [2]	Kd S1 matrix		Kd S2 matrix	
		g/mol	mg/l	days			Å2		F1/F2	F3	F1/F2	F3
EPO	C17H13ClFN3O	329,76	7,1	354	1073		43,2	421	375	313	401	240
ACL	C12H9ClN2O3	264.66	1.4	117	7126		81,1	242	6011	6093	6780	4766
CHL	C10H13ClN2O	212,68	74	45	205		32,3	208	181	80	110	162
IPU	C12H18N2O	206,28	70,2	12	139		32,3	206	84	57	48	141
DFF	C19H11F5N2O2	394,29	0,05	542	3186		51,2	533	1126	1841	493	1508
ANT	C14H10	178,24	0,04	920	4,41	1,566	0	154	2284	1059	2743	1898
CHR	C18H12	228,3	2.00*10-3	990	5,37	1,734	0	264	2791	2295	6407	4511
BbF	C20H12	252,31	1.20*10-2	1220	5,89	1,387	0	372	1542	506	6943	4249
BkF	C20H12	252,31	6.30*10-3	4280	5,89	1,474	0	338	2085	743	8184	7798
BaP	C20H12	252,31	3.80*10-3	1060	5,71	1,498	0	372	875	595	5988	1007
FTH	C16H10	202,26	0,27	880	4,74	1,208	0	243	5958	4775	2622	1506
PYR	C16H10	202,26	0,13	3800	4,82	1,257	0	217	1932	1976	1144	1152
ACY	C12H8	152,21	16,1	120	3,83	1,072	0	184	2518	2209	2395	1228
ACE	C12H10	154,21	3,7	204	3,79	1,088	0	155	371	137	1580	136
PHE	C14H10	178,23	1,2	400	4,22	1,463	0	174	218	90	263	182
AN	C10H9N	143,19	0,1698		3,48		26	133	1142	785	1152	528
DBT	C12H8S	184,26	negligeable		4,05		28,2	170	5050	3274	4042	3263
CdefP	C15H10	190,24	negligeable		4,58	1,288	0	231	2625	2550	2325	1209
BNT	C16H10S	234,32	negligeable		5,1		28,2	287	17128	6495	13859	2401

Impact sur le transfert des contaminants dans l'environnement. L'application des coefficients de distribution à l'interface liquide-solide permet d'estimer la rétention des contaminants dans le sol. Ainsi, il est possible de déterminer la fraction non-désorbable d'une molécule. Par soustraction de cette fraction non désorbable sur la concentration observée, on obtient la fraction désorbable qui est le point de départ du risque potentiel de la contamination des eaux souterraines (Table 3).

Les groupes précédemment définis par leur comportement lors de l'expérimentation présentent des similarités en terme de fraction non désorbable. En effet, le groupe comprenant les molécules qui s'adsorbent préférentiellement sur la matière minérale ont des fractions non désorbables comprises entre 2,10 et 4,40 $\mu g.kg^{-1}$ MS tandis que celles qui s'adsorbent préférentielles sur la matière organique sont comprises entre 4,69 et 33,50 $\mu g.kg^{-1}$ MS. Les urées substituées, dont le comportement ne pouvait clairement être défini, ont des fractions non désorbables très faibles de l'ordre de 0,26 $\mu g.kg^{-1}$ pour le chlortoluron et de 0,44 $\mu g.kg^{-1}$ MS pour l'isoproturon soit des valeurs insignifiantes du fait également du fort caractère soluble de ces molécules. Le diflufénicanil a une fraction non désorbable de 6,06 $\mu g.kg^{-1}$ MS.

Pour rendre compte de l'impact que ces fractions non désorbables ont sur le transfert des contaminants dans l'environnement, celles-ci sont appliquées sur les concentrations maximales enregistrées sur la parcelle (Table 3). Ainsi, parmi l'ensemble des molécules, celles dont la part mobilisable est la plus importante sont les HAP, notamment 5 d'entre eux. Ainsi, la fraction non désorbable de l'ACE, du PHE et de l'ANT étant peu importante par rapport à la teneur maximale entregistrée dans le sol, la fraction mobilisable est importante (24,59 à 101,90 $\mu g.kg^{-1}$ MS). Appartenant à un autre groupe, le FTH et le PYR ont les fractions non désorbables les plus élevées mais aussi des concentrations maximales enregistrées 5 à 6 fois supérieures. Ainsi la part mobilisable est comprise entre 113,35 et 132,80 $\mu g.kg^{-1}$ MS.

L'application de toutes ces molécules a été réalisé en même temps pour l'expérimentation mais ne se produit pas sur le terrain. Il y a donc un biais car, les molécules les plus anciennement en contact avec le sol vont nécessairement occuper des sites qui seront inaccessibles aux autres molécules qui viendront par la suite. Néanmoins, cette expérimentation nous donne un ordre d'idée en terme d'impact sur l'environnement. En effet, lorsque la concentration observée est supérieure à la fraction adsorbée, elle peut être entrainée jusqu'aux eaux souterraines sous l'influence du gradient hydraulique et des circulations d'eaux.

	Soil concentration (µg.kg^{-1} MS)		Theoric adsorbed fraction (µg.kg^{-1} MS)	Desorbed fraction (µg.kg^{-1} MS)	Experiment Behaviour
	min	max			
ACE	0,00	51,55	2,47	49,08	Adsorption on mineral matter which decrease wtih competition
PHE	31,84	106,30	4,40	101,90	
ANT	8,29	27,93	3,34	24,59	
CHR	3,87	6,65	2,90	3,75	
BbF	1,21	4,70	4,08	0,62	
BkF	0,41	1,52	3,06	0,00	
BaP	1,55	3,55	2,11	1,44	
DFF	2,06	4,26	6,06	0,00	Adsorption on organic matter which increase with competition
ACL	10,77	21,55	13,53	8,02	Adsorption on organic matter which decrease with competition
EPO	1,42	3,81	8,21	0,00	
ACY	0,00	0,00	18,25	0,00	
FTH	51,30	166,30	33,50	132,80	
PYR	47,30	135,95	22,60	113,35	
AN	-	-	5,15	-	
DBT	-	-	4,69	-	
CdefP	-	-	16,90	-	
BNT	-	-	7,32	-	
CHL	1,67	4,25	0,26	3,99	Not clearly defined
IPU	-	-	0,44	-	

Table 3 : Estimation de l'impact du coefficient de distribution (Kd) de la matrice S1 sur l'évolution de la concentration en contaminants dans le sol

Conclusion. L'utilisation du coefficient d'adsorption Koc dans ce devenir des contaminants ne semble pas être le plus approprié dans ce cas d'étude de sols agricoles pauvres en matière organique. Néanmoins, cette étude a mis en avant que malgré la faible teneur en matière organique du sol de cette étude, certaines molécules étaient à même d'être préférentiellement adsorbées sur la MO. Dans ce contexte appauvri en MO, la phase minérale des sols peut également jouer un rôle primordiable dans l'adsorption des contaminants dans le sol. Compte tenu de la faible teneur en MO et en smectite, qui présentent des valeurs CEC et des SSA importantes, il n'est pas surprenant que les valeurs de Kd et donc de Koc calculés dans cette étude soient faibles par rapport aux Koc et Kd de la littérature.

L'expérimentation a permis de distinguer des processus d'adsorption différents entre les molécules selon (i) leur affinité pour la matière organique ou la matière minérale, (ii) selon l'impact de la compétition pour la disponibilité des sites dans le phénomène de sorption, et (iii) selon leur capacité de fixation au travers de la fraction non-désorbable.

Finalement, les HAP ont une adsorption qui pourrait être qualifiée de physique (rapport de forme) car peu chargés (liaisons π faibles). Les molécules longues seraient préférentiellement retenues par les feuillets des phyllosilicates (matière minérale). Leurs fractions non-désorbables sont plus faibles sur la matière minérale que sur la matière organique. Les pesticides, quant à eux, ont une adsorption qui pourrait être qualifiée de chimique avec un fort impact de la TPSA sur les valeurs de Kd. Leur fraction non-désorbable sont moyennes à très faibles pour les urées substituées. En ce qui

concerne le mélange, c'est une adsorption chimique qui prédomine à laquelle s'associe la forme (complexité structurale élevée du DFF) qui "bloque" l'accessibilité.
Cette étude met en avant que les propriétés du sol (teneur en matière organique et en argiles) et les paramètres physico-chimiques des molécules (solubilité, poids moléculaire et ratio L/B notamment) doivent être intégrés de manière globale pour ne pas négliger de paramètres fondamentaux pouvant jouer une rôle dans l'adsorption. Typiquement, l'utilisation des TPSA pour les pesticides et des paramètres de formes des molécules permettrait de participer à la compréhension du devenir des contaminants dans les environnements.
Ceci permettra d'améliorer la modélisation intégrant le risque non négligeable que ces molécules soient relarguées dans les eaux libres des formations superficielles et ce sur une longue échelle de temps pouvant entrainer une contamination des eaux souterraines.

Références Bibliographiques

Ahmad, R. ; Nelson, P.N. ; Kookana, R.S. The molecular composition of soil organic matter as determined by 13C NMR and elemental analyses and correlation with pesticide sorption. *Eur. J. Soil Sci.* 2006, 57, 883–893.

Amellal, S. ; Boivin, A. ; Perrin-Garnier, C. ; Schiavon, M. High sorption of phenanthrene in agricultural soils. *Agron. Sustain. Dev*. 2006, 26, 99-106.

Anyakora, C. ; Ogbeche, A. ; Palmer, P. ; Coker, H. ; Ukpo, G. ; Ogah, C. GC/MS analysis of polynuclear aromatic hydrocarbons in sediment samples from the Niger Delta region. *Chemosphere* 2005, 60, 990-997.

Bailey, G.W.; White, J.L. Soil-pectide relationship : Review of Adsorption and desorption of organic pesticdes by soil colloids, with implications concerning pesticide bioactivity. *J. Agric. Food Chem.* 1964, 12, 324-332.

Baskaran, S. ; Bolan, N.S. ; Rahman, A. ; Tillman, R.W. Pesticide sorption by allophanic and non-allophanic soils of New Zealand. *NZ J. Agric. Res.* 1996, 39, 297–310.

Bates, B.C.; Kundzewicz, Z.W.; Wu, S.; Palutikof, J.P. Le changement climatique et l'eau, document technique publié par le groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat, Eds: Secrétariat du GIEC, Genève 2008, 236p.

Briggs G. G. Theoretical and experimental relationships between soil adsorption, octanol-water partition coefficients, water solubilities, bioconcentration factors, and the parachor. J. *Agric. Food Chem.* 1981, 29, 1050-1059

Copard, Y. ; Di-Giovanni, C. ; Martaud, T. ; Albéric, P. ; Olivier, J.E. Using Rock-Eval 6 pyrolysis for tracking fossil organic carbon in modern environments: implications for the roles of erosion and weathering. *Earth Surf. Process. Landforms* 2006, 31, 135–153.

Cornejo, J. ; Celis, R. ; Cox, L. ; Hermosin, M.C. Pesticide–clay interactions and formulations. In *Clay Surfaces. Fundamentals and Applications* ; Wypych F. ; Satyanarayana K.G., Eds ; Elsevier, Amsterdam 2004 ; pp 247.

Cornelissen, G. ; van Noort, P.C.M. ; Govers, H.A.J. Mechanism of slow desorption of organic compounds from sediments : A sutdy using model sorbants. *Environ. Sci. Technol.* 1998, 32, 3124-3131.
Darling, T. Well logging and formation evaluation. Eds elsevier inc. 2005, Burlington, MA, USA.

de Jonge, H. ; de Jonge, L.W. Influence of pH and solution composition on the sorption of glyphosate and prochloraz to a sandy loam soil. *Chemosphere* 1999, 39 (5), 753–763.

Doick, K.J.P. ; Burauel, P. ; Jones, K.C. ; Semple, K.T. Distribution of aged 14C-PCB and 14C-PAH residues in particle-size and humic fractions of an agricultural soil. *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39, 6575-6583.

Dubus, I.G.; Hollis, J.M.; Brown, C.D. Pesticides in rainfall in Europe. *Environ. Pollut*. 2000, 110, 331-344.

Ertl, P. ; Rohde, B. ; Selzer, P. Fast Calculation of Molecular Polar Surface Area as a Sum of Fragment-Based Contributions and Its Application to the Prediction of Drug Transport Properties. *J. Med. Chem.* 2000, *43,* 3714-3717

Eslinger, E.; Peaver D. Clays minerals for petroleum geologists and engineers. *SEPM* 1988, short course n°22.

Gao, J.P. ; Maguhn, J. ; Spitzauer, P. ; Kettrup, A. Sorption of pesticides in the sediment of the Teufelsweiher pond (Southern Germany). I: equilibrium assessments, effect of organic carbon content and pH. *Water Res.* 1998, 32 (5), 1662–1672.

Holtzapffel, T. Les minéraux argileux. Préparation. Analyse diffractométrique et determination. *Société Géologique de France* 1985, 12, 1-136.

Hundal, L.S. ; Thompson, M.L. ; Laird, D.A. ; Carmo A.M. Sorption of phenanthrene by reference smectites. *Environ. Sci. Technol.* 2001, 35, 3456-3461.

Hwang, S.I. ; Powers, S.E. Using particle-size distribution models to estimate soil hydraulics properties. *Soil sci. Soc. Am. Pro.* 2003, 67, 1103-1112.
Hwang, S.; Cutright, T.J. Preliminary evaluation of PAH sorptive changes in soil by soxhlet extraction. *Environ. Int.* 2004, 30, 151-158.

Karickhoff, S. W. Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. *Chemosphere*, 1981, 10, 833-846.

Karickhoff, S. W. Organic pollutant sorption in aquatic systems. *J. Hydrau. Engng* 1984, 110, 707-735.

Karickhoff, S. W. ; Brown D. S. ; Scott T. A. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. War, Res. 1979, 13, 241-248.

Keiluweit, M. ; Kleber, M. Molecular-level interactions in soils and sediments : the role of Aromatic π-systems. *Environ. Sci. Technol*. 2009, 43, 3421-3429.

Koskinen, W.C. ; Harper, S.S. The retention process: mechanisms. In *Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impact, and Modeling*; Cheng, H.H., editor ; Soil Science Society of America Inc: Madison 1990.; pp 51.

Lafargue, E. ; Marquis, F. ; Pillot, D. Rock-Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production and soil contamination studies. *Revue de l'Institut français du Pétrole* 1998, 53, 421–437.

Lair, D.A. ; Sawhney, B.L. Reactions of pesticides with soil minerals. In: *Soil Mineralogy with Environmental Applications* ; Dixon, J.B., Schulze, D.G., Eds. ; SSSA Inc. : Madison 2002 ; pp 765.

Li, H. ; Teppen, B.J. ; Laird, D.A. ; Johnston, C.T. ; Boyds, S.A. Geochemical modulation of pesticide sorption on smectite clay. *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38, 5393–5399.

Li, Y. ; Gupta, G. Adsorption/desorption of hydrocarbons on clays minerals. *Chemosphere* 1994, 28, 627-638.

Luthi, S.M. Geological well log : their use in reservoir modeling. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 2001, 377p.

Mader, B. T. ; Uwe-Goss, K. ; Eisenreich, S.J. Sorption of nonionic, hydrophobic organic chemical to mineral surface. *Environ. Sci. Technol.* 1997, 31, 1079-1086.

Madsen, L.; Lindhardt, B.; Rosenberg, P.; Clausen, L.; Fabricius, I. Pesticides sorption by low organic sediments: a screening for seven herbicides. *J. Environ. Qual*. 2000, 29, 1488-1500.

McCarthy, J.F. ; Zachara, J.M. Subsurface transport of contaminants: mobile colloids in the subsurface environment may alter the transport of contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 1989, 23, 496–502.

Müller, K.; Magesan, G.N.; Bolan N.S. A critical review of the influence of effluent irrigation on the fate of pesticides in soil. *Agr. Ecosyst. Environ*. 2007, 120, 93-116.

Müller, S.; Totsche, K.U.; Kaiser, K. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to mineral surfaces. *Eur. J. Soil Sci*. 2007, 58, 918-931.

Murphy, E.M., Zachara, J.M., Smith, S.C. Influence of mineral-bound humic substances on the sorption of hydrophobic organic compounds. *Environ. Sci. Technol.* 1990, 24, 1507-1516.

Pedersen, H.J.; Kusdsk, P.; Helweg, A. Adsorption and ED_{50} values of five soil-applied herbicides. *Pestic. Sci.* 1995, 44, 131-136.

Sander, L.C. ; Wise, S.A. Polycyclic aromatic hydrocarbon structure index. National Institute of Standards and Technology, Special publication 922, US Government Printing office, Washington 1997, 105p.

Schwarz, K. ; Gocht, T. ; Grathwohl, P. Transport of polycyclic aromatic hydrocarbons in highly vulnerable karst systems. *Environ. Pollut*. 2011, 159, 133-139.
Sheng, G. ; Johnston, C.T. ; Teppen, B.J. ; Boyd, S.A. Potential contributions of smectite clays and organic matter to pesticide retention in soils. *J. Agr Food Chem* 2001, 49, 2899–2907.

Spark, K.M. ; Swift, R.S. Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption. *Sci. Total Environ*. 2002, 298, 147–161.

Stringer, R.; Johnston, P. Chlorine and the Environment: An overview of the Chlorine industry. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 2001.

Tolosa, I.; De Mora, S.; Sheikholeslami, M.R.; Villeneuve, J.P.; Bartocci, J.; Cattini, C. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian sea sediments. *Marine Pollut. Bull.* 2004, 48, 44-60.

Trevisan, M.; Capri, E.; Cella, A.; Errera, G.; Sicbaldi, F. Field, laboratory and modelling studies to evaluate Aclonifen soil fate. *Toxic. Environ. Chem*. 1999, 70, 29 – 47

US-Environmental Protection Agency. Understanding variations in partition coefficient, Kd, values, I: The Kd model, methods of measurement, and application of chemical reaction codes. A Cooperative Effort by Office and Indoor Air Office of Solid Waste and Emergency Response U.S. EPA and Office of Environmental Restoration US. Department of Energy; EPA No: 402-R-99–004A; 1999.

Vinther, F.P. ; Brinch, U.C. ; Elsgaard, L. ; Fredslund, L. ; Iversen, B.V. ; Torp, S. ; Jacobsen, C.S. Field-scale variation in microbial activity and soil properties in relation to mineralization and sorption of pesticides in a sandy soil. *J. Environ. Qual.* 2008, 37, 1710–1718.

Valdes, D. ; Dupont, J.D. ; Laignel, B. ; Ogier, S. ; Leboulenger, T. ; Mahler, B. A spatial analysis of structural controls on Karst groundwater geochemistry at a regional scale. *J. Hydrol* 2007, 340, 244-255.

Vischetti, C., Marucchini, C., Leita, L., Cantone, P., Danuso, F., and Giovanardi, R. Behaviour of two sunflower herbicides (metobromuron, aclonifen) in soil. *Eur. J. Agron.* 2002, 16, 231-238

Vryzas, Z.; Papadopoulou-Mourkidou, E.; Soulios, G.; Prodromou, K. Kinetics and adsorption of metolachlor and atrazine and the conversion products (deethylatrazine, deisopropylatrazine, hydroxyatrazine) in the soil profile of a river basin. *Eur. J. Soil Sci.* 2007, 58, 1186–1199.

Walter, T. ; Ederer, H.J. ; Forst, C. ; Stieglitz, L. Sorption of PAH on soils in soil contaminated systems. *Chemosphere* 2000, 41, 387-397.

Weber, J.B. ; Wilkerson, G.G. ; Reinhardt, C.F. Calculating pesticide sorption coefficients (Kd) using selected soil properties. *Chemosphere* 2004 , 55, 157–166.
Wilcke, W. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in soil – a review. *J. Plant. Nutr. Soil Sci.* 2000, 163, 229-248.

Wiedemeier, T.H.; Wilson, J.T.; Kampbell, D.H.; Miller, R.N.; Hansen, J.E. Technical protocol for implementing intrinsic remediation with long-term monitoring for natural attenuation of fuel contamination dissolved in groundwater. *US air force center for Environmental Excellence* 1999, Volume 1 A324248, A324247a, A324247b.

Worrall, F.; Parker, A.; Rae, J.E.; Johnson, A.C. Equilibrium adsorption of isoproturon on soil and pure clays. Eur. J. Soil Sci. 1996, 47, 265-272.

Zhou J.L. ; Rowland S. ; Mantoura R.F.C. Partition of synthetic pyrethroid insecticides between dissolved and particulate phases. *Wat Res* 1995, 29, 1023-1031.

DISCUSSION GENERALE
CONCLUSION
PERSPECTIVES

L'ensemble de cette étude a consisté à mieux comprendre le transfert des contaminants dans deux bassins versants du Roumois et du Plateau du Neubourg. Une synthèse des informations et données recueillies nécessaires à cette compréhension est présentée dans cette partie.

Caractérisation des formations superficielles

La caractérisation des formations superficielles par des mesures physiques a permis de déterminer le pouvoir théorique de rétention des sols. La faible teneur en carbone organique total (<0,40 wt %), l'absence de smectites et la texture dominante de limons argileux font que ces sols agricoles soient faiblement capable d'adsorber les contaminants organiques. Cette constatation est valable pour le bassin versant du Bec pour le bassin versant des Varras.

Fonctionnement hydrologique

L'étude du fonctionnement hydrologique a permis de discriminer les deux bassins versants en terme de circulation des eaux gravitaires.

La circulation des eaux libres des formations superficielles sur le bassin versant du Bec est contrainte par le contraste topographique parcelle-bétoire. La bétoire, située en contre-bas de la parcelle (environ 10m), est l'émissaire du fossé de drainage qui longe la parcelle. Cette topographie favorise le drainage des formations superficielles de la parcelle proche de la bétoire. De plus, les analyses des éléments majeurs effectuées sur le bassin versant du Bec ne présentent pas de contrastes entre les deux piézomètres et n'indiquent aucune contamination des eaux que ce soit en terme de nitrates ou de chlorure de sodium.

L'hétérogénéité des concentrations en éléments majeurs dans les eaux du bassin versant des Varras (Figure 79) témoigne de la présence d'une pseudo-bétoire à proximité du piézomètre amont de la ravine 2. Dans la ravine 1, les écoulements gravitaires suivent la topographie, de PAM1 vers PAV1. En revanche, le sens de la circulation de la ravine 2 est plus complexe. L'absence d'eau dans le piézomètre PAM2 au cours des deux années de mesures s'explique par l'engouffrement de cette eau dans la pseudo-bétoire suivant le gradient hydraulique. La particularité lithologique de PAV2 avec son profil d'argiles à silex lui a permis de contenir de l'eau en continuité. Cependant, malgré des phases de saturation dans la ravine 1, PAV2 n'a jamais atteint ce niveau. Ceci suggère que l'eau circule dans le sens PAV2 vers PAM2 pour finalement s'engouffrer dans la pseudo-bétoire. Ces phases de saturation en eau dans les formations superficielles proviennent des forts cumuls de précipitations durant la période automnale-hivernale. Les précipitations sont, en effet, à l'origine des niveaux d'eau dans les piézomètres. Celles-ci sont, par ailleurs, plus importantes sur le bassin versant des Varras (701,8mm en 2009 et 804, 9mm en 2010) que sur le bassin versant du Bec (645,9mm en 2009 et 650,5mm en 2010).

L'analyse des éléments majeurs a permis la détermination des faciès hydrochimiques des eaux. Sur la bassin versant des Varras, les eaux de la ravine 1 présentent un faciès « chloruré-sodique » qui tend vers le « carbonaté-sodique » alors que les eaux de la ravine 2 présentent un faciès « calcique-magnésien » qui tend vers un faciès « bicarbonaté calcique et magnésien » : les apports amont chloruré-sodique (impact des apports épisodiques des ruissellements autoroutiers) s'engouffreraient dans la pseudo-bétoire, localisée en amont de PAM2. Dans ce dernier cas de la ravine 2, l'inversion des gradients d'écoulement PAV2-PAM2-pseudobétoire témoigne du seul impact des

apports et du lessivage des sols agricoles (illustré, dans les éléments majeurs, par les concentrations en nitrates). Par ailleurs, les fluctuations temporelles des gradients hydrauliques PAV2-PAM2 permettent d'évaluer la transmissivité hydraulique des formations superficielles qui peut atteindre au moins $3{,}8.10^{-6}$m/s avec des perméabilités d'infiltration mesurées in situ de l'ordre de 10^{-4} m/s.

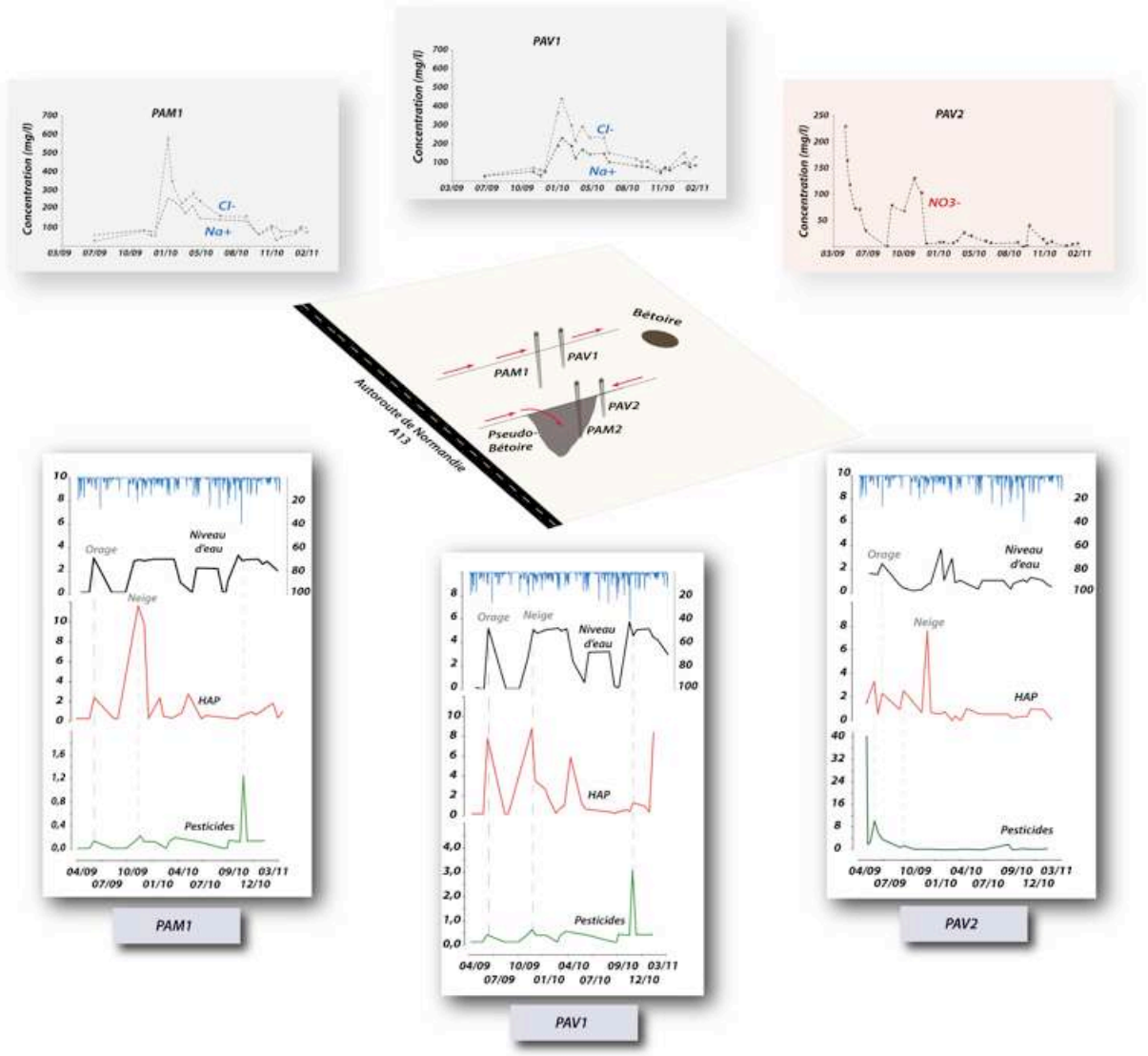


Figure 79: Récapitulatif du fonctionnement hydrologique de la parcelle du bassin versant des Varras au travers de l'évolution des concentrations en éléments majeurs (mg/l), en HAP et en pesticides (µg/l) compte tenu du niveau d'eau (m) et de la pluviométrie (mm).

Dans ces formations superficielles totalement dépourvues de CaCO3, l'origine du faciès bicarbonaté calcique et magnésien des eaux gravitaires est à rechercher à partir de la diffusion des produits de la dissolution de la craie, à l'interface craie-argile à silex. Ce constat conduit au concept d'un aquifère perché, dans les formations superficielles, dont la base correspond au front d'altération de la craie surmontant la zone non saturée de la craie. Dans cette zone non saturée de la craie, les conduits karstiques verticaux au niveau des bétoires (karst d'introduction) et les fractures ouvertes au niveau des pseudo-bétoires assurent les connexions rapides et/ou diffuses entre la zone plus ou

moins saturée des formations superficielles et la zone saturée de la craie, située quelques dizaines de mètres en contrebas.
Sur le bassin versant du Bec, les eaux libres des formations superficielles suivent la même tendance en terme de faciès géochimiques que celle de la ravine 2 du bassin versant des Varras, à savoir un faciès « calcique-magnésien » qui tend vers un faciès « bicarbonaté calcique et magnésien ».

Les eaux du forage des Varras et du château d'eau (bassin versant du Bec), quant à elles, sont des eaux bicarbonatées calciques comme attendu dans l'aquifère de la craie.
Dans le bassin versant du varras, la contamination épisodique des eaux gravitaires des formations superficielles (PAM1 et PAV1) par la « saumure » employée lors du salage des routes conduit à une forte augmentation de la conductivité électrique de ces eaux. Dans le même temps, l'apparition d'une faible augmentation de conductivité électrique au captage des Varras témoigne bien des connexions hydrauliques karstiques précédemment évoquées avec un transport des contaminants affecté d'un facteur de décroissance, supérieur à 100, par la dilution au sein des réserves de l'aquifère. Le concept des connexions entre eaux gravitaires des formations superficielles et ressources de l'aquifère de la craie est donc établi et permet d'aborder la problématique des sources superfielles de contamination, leur devenir et leur éventuel impact sur la ressource exploitée au sein de l'aquifère de la craie.

Contamination des sols et des eaux piézométriques
Les résultats de la concentration en HAP dans les sols permettent de faire une distinction significative entre les deux bassins versants. Ainsi, le bassin versant du Bec peut être qualifié de bassin versant rural au sens strict puisque non-impacté par les retombées atmosphériques des HAP dans les formations superficielles. A contrario, le bassin versant des Varras situé dans une zone plus urbanisée (15% vs 7% de zones urbaines mais aussi par la proximité d'un grand axe routier) présente des teneurs significatives en HAP dans le sol comprises entre 158 et 431 µg/kg MS. Ces teneurs sont en grande partie dues à l'autoroute A13 à l'origine de rejets de HAP par la combustion des moteurs à essence et à diesel et à des vents dominants favorisant le transport de particules (à partir des concentrations urbaines et industrielles de la proche basse Seine), comme le calcul de ratios de HAP de même poids moléculaire l'a démontré. Ces deux caractéristiques ne peuvent être transposées sur le bassin versant du Bec ce qui explique cette distinction entre les deux sites. Par ailleurs, les apports en amendements effectués sur les parcelles n'ont pas une contribution significative en terme de contamination des sols puisque leurs teneurs en HAP sont faibles (< 1mg/kg MS de fluoranthène ; 0,5mg/kg MS pour le benzo(b)fluoranthène ; 0,3mg/kg MS pour le benzo(a)pyrène). Bien que les sols du bassin versant du Bec ne présentent pas de HAP en teneur quantifiable, les eaux piézométriques de ce bassin en contiennent en quantité relativement faible mais la bétoire cible de cette étude n'est pas la seule source préférentielle de recharge des ressources en eau souterraine. Tout comme sur le bassin versant des Varras, les HAP retrouvés dans les eaux correspondent aux HAP dits « légers » et « intermédiaires » soit ceux présentant la solubilité la plus importante. Ces HAP sont les mêmes molécules que les analyses des eaux de pluie ont permis de quantifier (PHE, PYR et FTH notamment). Ainsi, les apports de HAP par les retombées atmosphériques semblent être la source potentielle privilégiée sur ces bassins versants.

Transferts des contaminants dans l'environnement

En terme de transfert des molécules pour les HAP, il est possible de suivre 3 molécules particulièrement : le fluoranthène, l'anthracène et le pyrène. En effet, ces HAP, à l'instar du fluoranthène, ont été retrouvés dans l'ensemble du continuum sol - eau de surface et de subsurface - aval hydraulique. Ces molécules qui atteignent le sol par les retombées atmosphériques peuvent suivre 3 voies de transferts : (i) infiltration ; (ii) infiltration puis transfert jusqu'au seuil de déclenchement du ruissellement ou (iii) ruissellement en cas d'épisodes pluvieux intenses sur une courte durée. Lors des périodes sèches, les HAP sont stockés dans les formations superficielles dans lesquelles ils peuvent être soumis à des processus de (bio)dégradation (les plus légers étant les plus sensibles à ces processus). Une nouvelle phase de pluviométrie provoque un lessivage des HAP non dégradés de la zone non saturée vers la zone saturée des sols et enfin vers la zone saturée de l'aquifère jusqu'aux captages situés en aval hydraulique des bassins versants étudiés. Il y a donc un transfert avec une continuité entre le sol, les eaux des piézomètres puis les eaux de la ressource en aval (Figure 80).

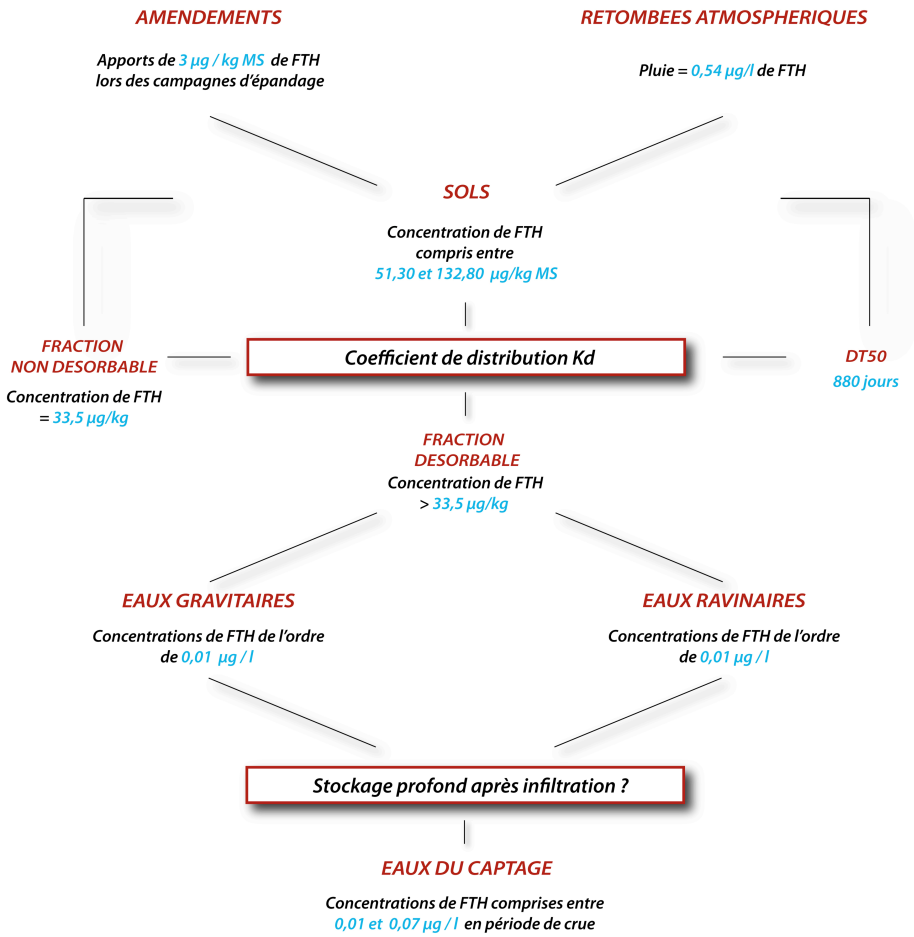


Figure 80: Processus et paramètres impliqués dans le transfert du fluoranthène dans l'environnement

La fraction non désorbable du fluoranthène a été estimée à 33,5 µg/kg MS impliquant que toute concentration supérieure peut être facilement mobilisable. La concentration maximale en fluoranthène enregistrée dans le sol est de 166,30 µg/kg MS. Ainsi, la fraction mobilisable sur la parcelle est de 132,80 µg/kg MS soit près de 80% de la concentration mésurée. Comme pour les HAP, une des molécules appartenant à la classe des pesticides sert de fil rouge à l'étude du transfert des pesticides dans

l'environnement. Il s'agit du difluénicanil, seule molécule quantifiée dans le continuum (Figure 81). L'expérimentation a permis d'évaluer la quantité non désorbable à hauteur de 2,03 µg/kg MS. Ainsi comme précédemment, toute concentration observée supérieure à cette fraction peut être mobilisée dans les formations superficielles.

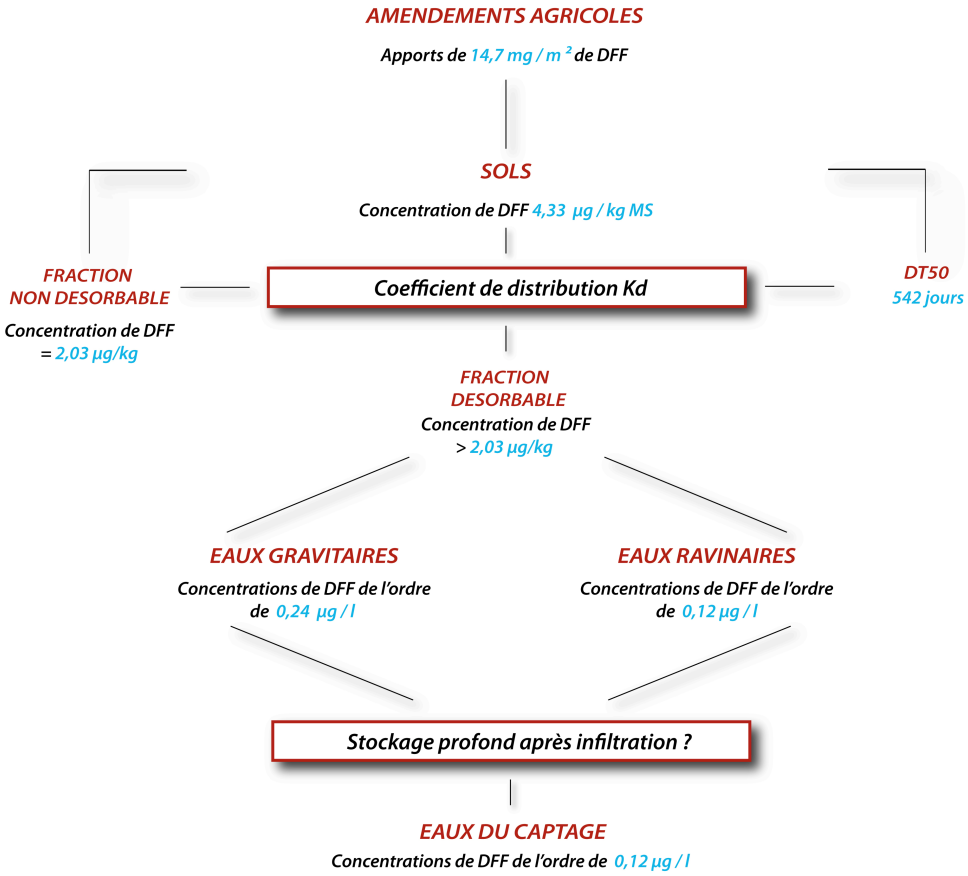


Figure 81: Processus et paramètres impliqués dans le transfert du difluénicanil dans l'environnement

L'étude du coefficient de distribution des contaminants entre la phase dissoute et la phase particulaire a permis de quantifier la fraction non-désorbable contenue dans le sol de la fraction désorbable et donc mobilisable. Néanmoins, la possibilité d'une adsorption plus en profondeur notamment au niveau des argiles à silex voire à l'interface formations superficielles – craie n'est pas à exclure. Ces fractions déterminées par l'expérimentation sont appliquées au cas du fluoranthène, fil rouge du transfert des HAP dans l'environnement (Figure 80).

Paramètres impliqués dans le devenir des contaminants

L'expérimentation a mis en avant que malgré la faible teneur en matière organique du sol de cette étude, certaines molécules étaient à même d'être préférentiellement adsorbées sur la MO. Dans ce contexte appauvri en MO, la phase minérale des sols peut également jouer un rôle primordiable dans l'adsorption des contaminants dans le sol. Ainsi, le croisement des paramètres physico-chimiques avec les coefficients de distribution entre la phase dissoute et la phase particulaire a permis de distinguer certains paramètres comme primordiaux dans le devenir des contaminants. En efffet, les HAP ont une adsorption physique (rapport de forme) car peu chargés (liaisons π faibles). Les molécules longues seraient préférentiellement retenues par les feuillets des

phyllosilicates (matière minérale). Les pesticides, quant à eux, ont une adsorption chimique avec un fort impact de la TPSA sur les valeurs de Kd. En ce qui concerne le mélange, c'est une adsorption chimique qui prédomine à laquelle s'associe la forme (complexité structurale élevée du DFF) qui "bloque" l'accessibilité.

Conclusion et perspectives

Dans le cadre de la DCE, sur laquelle s'appuie le grenelle de l'Environnement, la protection des eaux souterraines est devenue une priorité pour atteindre d'ici à 2015 un bon état des eaux et notamment des eaux souterraines. Pour atteindre cet objectif, une liste de captages prioritaires a été établie parmi lesquels figurent le captage des Varras et le Château d'eau. Dans le cadre de la protection de la ressource, la compréhension du devenir des contaminants organiques (HAP et pesticides) est primordiale vis à vis du risque potentiel de contamination des eaux souterraines du fait des interactions sol et eau dans les transferts à l'échelle des bassins versants.

La stratégie opérationnelle définie dans le cadre de cette étude visait à privilégier l'approche du bassin versant de surface avec l'impact des activités humaines (en particulier les pratiques agricoles locales) par rapport au suivi de la qualité des ressources karstiques aval dont les analyses réglementaires de contaminants organiques étaient le plus souvent infructueuses. Les résultats obtenus ont permis de déterminer les processus hydrologiques de sub-surface (infiltration-lessivage, saturation-désaturation et transport latéraux vers les zones d'introduction en direction de l'aquifère de la craie) et de conforter la notion de continuum hydrologique entre les eaux gravitaires de sub-surface et les ressources en eau de l'aquifère de la craie. Cette destination finale est aussi le lieu d'une large dissolution par les réserves avec des taux de dilution moins propices à la quantification des contaminants traces. Dans ces conditions, l'identification des conditions limites (périodes critiques des concentrations en contaminants) dans les eaux gravitaires des sols permet d'identifier au mieux les périodes susceptibles de présenter les concentrations décelables de contaminants traces en aval, dans les ressources exploitées et d'en évaluer les qualités dans le cadre des normes internationales.

La caractérisation des formations superficielles d'une part et l'expérimentation d'autre part ont mis en avant que la faible teneur en matière organique des sols agricoles n'inhibait pas la rétention des molécules dans le sol et que la phase minérale pouvait jouer un rôle primordial dans l'adsorption des contaminants dans le sol. Ainsi, cette première approche du transfert des contaminants dans l'environnement met en avant que les propriétés du sol et les paramètres physico-chimiques sont les paramètres fondamentaux jouant un rôle dans l'adsorption. En effet, il est primordial de connaître la composition de la fraction argileuse ainsi que la quantité et la qualité de la matière organique des sols. Par ailleurs, la détermination des capacités d'échanges cationique et anionique serait une plus value dans la caractérisation des sols. De plus, l'intégration de nouveaux paramètres physico-chimiques tels que le TPSA, le degré de complexité et le ratio L/B permet de mieux appréhender le comportement des molécules. Typiquement, l'utilisation des TPSA pour les pesticides et des paramètres de formes des molécules permettrait de participer à la compréhension du devenir des contaminants dans les environnements. Cette adsorption est d'autant essentielle en terme d'impact sur l'environnement, que la fraction facilement mobilisable est importante.

Le suivi de l'évolution de la qualité chimique des eaux a montré l'existence d'un transfert avec une continuité entre les eaux des piézomètres et les eaux de la ressource en aval. Cette continuité s'exprime au travers de la conductivité électrique, de la concentration

en chlorures (éléments majeurs), en fluoranthène (HAP) et en diflufénicanil (Pesticides). Le schéma conceptuel du transfert des molécules dans le contexte régional permettra de poursuivre par une modélisation intégrant le risque non négligeable que ces molécules soient relarguées dans les eaux libres des formations superficielles et ce sur une longue échelle de temps. Ce relargage peut entrainer une contamination des eaux souterraines et donc des eaux du forage situé en aval hydraulique, avec des teneurs qui ne diffèrent que d'un facteur de l'ordre de 10 entre les eaux gravitaires des sols et celles de l'aquifère exploité. Cette modélisation améliorera ainsi la gestion et la protection de la ressource en eau souterraine.

Pour que ce schéma soit le plus complet possible, des questions restent à résoudre notamment en terme de dégradation des molécules. Le couplage du suivi des HAP (moins biodégradables) avec celui des pesticides permet de répondre partiellement à la question. Les conditions de fixation des contaminants sur les particules des sols et les matériaux transportés dans les eaux constituent une problématique complémentaire. En effet quelle est la capacité de dégradation (biotique ou abiotique) des molécules qui sont stockées par rapport à la protection par adsorption physique ou chimique. Une autre question a été soulevée sur l'existence potentielle d'un stock plus profond dans les argiles à silex ou à l'interface argile à silex / craie ou dans la zone non saturée de la craie qui pourrait aussi être à l'origine de l'occurrence de certains pesticides au delà de leur durée de demi-vie. Et enfin comme le soulignait le GIEC, quel est alors le risque avec le changement global en ce qui concerne les variations potentielles du niveau piézométrique et les variations du gradient hydraulique à l'origine de la migration des molécules notamment à cause du stock profond contenu dans les formations superficielles et/ou à l'interface formations superficielles-craie ?

BIBLIOGRAPHIE

-A-

Aboul-Kassim T, Simoneit B, 1995. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in particulate fallout of Alexandria, Egypt : sources and implications. Environmental Science and Technology 29 (10), 2473-2483.

Ahangar AG, 2010. Sorption of PAHs in the soil environment with emphasis on the role of soil organic matter: a review. World applied Sciences Journal 11, 759-765.

Ahmad R, Nelson PN, Kookana RS, 2006. The molecular composition of soil organic matter as determined by 13C NMR and elemental analyses and correlation with pesticide sorption. European Journal of Soil Science 57, 883–893.

Arias-Esévez M, Lopez-Periago E, Martinez-Carballo E, Simal-Gandara J, Merut JC, Garcia-Rio L, 2008. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. Agriculture, Ecosystems and Environment 123, 247-260.

Asare DK, Sitze DO, Monger CH, Sammis TW, 2000. Impact of irrigation scheduling practices on pesticide leaching at a regional level. Agricultural Water Management 43(3), 311-325.

-B-

Baek SO, Field RA, Goldstone ME, Kirk PW, Lester JN, Perry R, 1991. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons : source, fate and behavior. Water, Air and Soil Pollution 60, 279-300.

Bailey GW, White JL, 1970. Factors influencing the adsorption, desorption, and movement of pesticides in soil. Residues Reviews 32, 29-92.

Baran N, Richert J, Mouvet C, 2007. Field data and modelling of water and nitrate movement through deep unsaturated loess. Journal of hydrology 345, 27-37.

Bates BC, Kundzewicz ZW, Wu S, Palutikof JP, ed., 2008. Le changement climatique et l'eau, document technique publié par le groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat, Secrétariat du GIEC, Genève, 236p.

Baumard P, Budzinski H, Garrigues P, 1998. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the western Mediterranean Sea. Environmental Toxicology and Chemistry 17, 765–776.

Berset JD, Holzer R, 1995. Organic micropollutants in Swiss agriculture: distribution of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH) and polychlorinated biphenyls (PCB) in soil, liquid manure, sewage sludge, and compost samples; a comparative study. International Journal of Environmental Analytical Chemistry 59, 145-165.

Blumer M, 1961. Benzyprenes in soil. Science 134, 474-475.

Bomboi MT, Hernandez A, 1990. Distribution of hydrocarbon concentration from urban runoff`. The Science of the Total Environment 93, 465-480.

Bomboi MT, Hernandez A, 1991. Hydrocarbons in urban runoff : their contribution to the wastewaters. Water Research 25, n°5, 557-565.

Bouchaou L, Mangin A, Chauve P, 2002. Turbidity mechanism of water from a karstic spring: example of the Ain Asserdoune spring (Beni Mellal Atlas, Morocco). Journal of Hydrology 265(1-4), 34-42.

Boussafir M, 2008. La matière organique sédimentaire marqueur d'environnement : Des roches mères pétroligènes aux sédiments organiques actuels. Mémoire HDR, Université d'Orléans, 394pp.

Box GEP, Jenkins GM, Reinsel GC, 1994. Time series analysis: forecasting and control. 3rd ed. Prentice-Hall International. Inc, New Jersey, USA, 598 pp.

Brown G, 1961. The X-ray identification and crystal structures of clay minerals. London, Mineralogical Society. 544 p.

Brüne H, 1986. Schadstoffeintrag in Böden durch Industrie, Besiedlung, Verkehr und Landbewirtschaftung. VDLUFA-Schriftenreihe 16 (Kongreûband, 1985), 85-102. *In Wilcke, 2000.*

Bucheli TD, Blum F, Desaules A, Gustafsson O, 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons, black carbon and molecular markers in soils of Switzerland. Chemosphere 56, 1061–1076.

Budzinski H, Jones I, Bellocq J, Pierard C, Garrigues P, 1997. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. Marine Chemistry 58, 85–97

-C-

Calba F, Charrière G, Conrad G, Lefebvre D, Rodet J, 1979. Relations entre le développement du karst de la craie, la dynamique et la qualité des eaux souterraines du Pays de Caux. Bulletin de la société géologique de Normandie LXVI, 4, 45-68.

Calvet R, Terce M, Arvieu JC, 1980. Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. I. Description du phénomène d'adsorption. Annales agronomiques 31, 33-62.

Calvet R, Barriuso E, Bedos C, Benoit P, Charnay MP, Coquet Y, 2005. Les Pesticides dans le sol: Conséquences agronomiques et environnementales. Paris: Editions France Agricole.

Cidu R, Biddau R, 2007. Transport of trace elements under different seasonal conditions: Effects on the quality of river water in a Mediterranean area. Applied geochemistry 22, 2777-2794.

Copard Y, Di-Giovanni C, Martaud T, Albéric P, Olivier JE, 2006. Using Rock-Eval 6 pyrolysis for tracking fossil organic carbon in modern environments: implications for the roles of erosion and weathering. *Earth Surf. Process.* Landforms, 31, 135–153.

Craven C, Hoy S, 2005. Pesticides persistence and bound residues in soil – regulatory significance, Environmental Pollution 133, 5-9

-D-

De Almeida Azevedo A, Lacorte S, Vinhas T, Viana P, Barceló D, 2000. Monitoring of Priority Pesticides and Other Organic Pollutants in River Water From Portugal by Gas Chromatography– Mass Spectrometry and Liquid Chromatography–Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry. Journal of Chromatography A 879, 13-26.

de Jonge H, de Jonge LW, 1999. Influence of pH and solution composition on the sorption of glyphosate and prochloraz to a sandy loam soil. Chemosphere 39 (5), 753–763.

De-Kok A, Van-Opstal M, De-Jong T, Hoogcarspel B, Geerdink RB, Frei RW, Brinkman UAT, 1984. The use of various chromatographic techniques for the determination of phenylurea herbicides and their corresponding anilines in environmental samples. II. Applications. International Journal of Environmental Analytical Chemistry 18, 101-123.

De Luca G, Furesi A, Micera G, Panzanelli A, Piu PC, Pilo MI, Spano N, Sanna G, 2005. Nature, distribution and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the sediment of Olbia Harbor (Northern Sardinia, Italy). Marine Pollution Bulletin 50, 1223-1232.

Devillers J, Bintein S, Domine D, 1997. Modelling the environmental fate of atrazine. SAR and QSAR in Environmental Research 6, 63-79.

Di-Giovanni C, Disnar JR, Campy M, Macaire JJ, 1999. Variability of the ancient organic supply in modern humus. Analusis 27, 398-402.

Dijkman E, Mooibroek D, Hoogerbrugge R, Hogendoorn E, Sancho JV, Pozo O, Hernández F, 2001. Study of matrix effects on the direct trace analysis of acidic pesticides in water using various liquid chromatographic modes coupled to tandem mass spectrometric detection. Journal of Chromatography A 926, 113-125.

Disnar JR, Guillet B, Keravis D, Di-Giovanni C, Sebag D, 2003. Soil organic matter (SOM) characterization by rock-eval pyrolysis : scope and limitations. Organic Geochemistry 34, 327-343.

Doerfliger N, Fleury P, Ladouche B, 2009. Inverse modeling approach to allogenic karst system characterization. Ground Water 47, 414-426.

Doong R, Lin YT, 2004. Characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminations in surface sediment and water from Gao-ping River, Taiwan. Water Research 38, 1733–1744.

Doyle E, Muckian L, Hickey A-M, Clipson N, 2008. Microbial PAH degradation. Advances in applied microbiology 65, 27-66.

-E-

Edwards NT, 1983. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the terrestrial environment : a review. Journal of Environmental Quality 12, 427-441.

Eriksson E, Baun A, Scholes L, Ledin A, Ahlman S, Revitt M, Noutsopoulos C, Mikkelsen PS, 2007. Selected stormwater priority pollutants – a European perspective. Science of the Total Environment 383, 41-51.

Eslinger E, Peaver D, 1988. Clays minerals for petroleum geologists and engineers. SEPM short course n°22.

-F-

Fang MD, Hsieh PC, Ko FC, Baker JE, Lee CL, 2007. Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of Kaoping River and Submarine Canyon system. Marine Pollution Bulletin 54, 1179–1189.

Foos A, 2003. Spatial distribution of road salt contamination of natural springs and seeps, Cuyahoga Falls, Ohio, USA. Environmental Geology 44, 14-19.

Fournier JC, Soulas G, Catroux G, 1975. Dégradation microbienne de l'isoproturon dans des modèles de laboratoire. Chemosphere 4, 207-214.

Fournier M, Massei N, Bakalowicz M, Dussart-Baptista L, Rodet J, Dupont JP, 2007. Using turbidity dynamics and geochemical variability as a tool for understanding the behavior and vulnerability of a karst aquifer. Hydrogeology Journla 15, 689-704.

Fraser M, Cass G, Simoneit B, 1997. Particulate organic compounds emitted from motor vehicle exhaust and in the urban atmosphere. Atmospheric Environment 33, 2715-2724.

Fraser M, Cass G, Simoneit B, 1998. Gas-phase and particulate-phase organic compounds emitted from motor vehicle traffic in a Los Angeles roadway tunnel. Environmental Science and Technology 32, 2051-2060.

Fu J, Sheng S, Wen T, Zhang ZM, Wang Q, Hu QX, Li QS, An SQ, Zhu HL, 2011. Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of the Jialu River. Ecotoxicology 20, 940–950.

-G-

Gao JP, Maguhn J, Spitzauer P, Kettrup A, 1998. Sorption of pesticides in the sediment of the Teufelsweiher pond (Southern Germany). I: equilibrium assessments, effect of organic carbon content and pH. Water Research 32 (5), 1662–1672.

Gerecke AC, Tixier C, Bartels T, Schwarzenbach RP, Muller SR, 2001. Determination of phenylurea herbicides in natural waters at concentrations below 1 ng.l^{-1} using solid-phase extraction, derivatization, and solid-phase microextraction–gas chromatography–mass spectrometry. Journal of Chromatography A 930, 9–19

Gevao B, Hamilton-Taylor J, Jones KC, 1998. Polychlorinated biphenyl and polycyclic aromatic hydrocarbon deposition to and exchange at the air-water interface of Esthwaite Water, a small lake in Cumbria, UK. Environmental Pollution 102, (1), 63-75.

Gocht T, Ligouis B, Hinderer M, Grathwohl P, 2007a. Long-term accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in rural soils. Environmental Toxicology and Chemistry 26, 591-600.

Gocht T, Klemm O, Grathwohl P, 2007b. Atmospheric bulk deposition of polycyclic hydrocarbons in rural areas of southern Germany. Atmospheric Environment 41, 1315-1327.

Graz Y, Di-Giovanni C, Copard Y, Elie M, Faure P, Laggoun Defarge F, Lévèque J, Michels R, Olivier JE, 2011. Occurrence of fossil organic matter in modern environments: Optical, geochemical and isotopic evidence. Applied geochemistry 26, 1302-1314.

Guo ZG, Lin T, Zhang G, Yang ZS, Fang M, 2006. High-resolution depositional records of polycyclic aromatic hydrocarbons in the central continental shelf mud of the East China Sea. Environmental Science and Technology 40, 5304–5311.

Gupta S, Kumar K, Srivastava Ar, Srivastava Al, Jain DK, 2011. Size distribution and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in aerosol particle samples from the atmospheric environment of Delhi, India. Science of the total Environment 409, 4674-4680.

Gutierrez C, 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.

-H-

Hahn HH, Rudiger P, 1994. The contribution of parked vehicle emissions to the pollution of urban runoff. The Science of the Total Environment 146, 525-533.

Halsall CJ, Bailey R, Stern GA, Barrie LA, Fellin P, Muir DCG, Rosenberg B, Rovinsky FY, Kononov EY, Pastukhov B, 1998. Multi-year observations of organohalogen pesticides in the Arctic atmosphere. Environmental Pollution 102(1), 51-62

Halsall CJ, 2004. Investigating the occurrence of persistent organic pollutants (POPs) in the arctic: their atmospheric behaviour and interaction with the seasonal snow pack. Environmental Pollution 128(1-2), 163-175.

Hauchard E, 2001. De la dynamique non linéaire à la dynamique du relief en géomorphologie. Application aux bassins versants de la marge nord occidentale du Bassin de Paris. Thèse de doctorat, Université de Rouen, 779 pp.

Hellmann H, 1982. Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe in Acker- und Waldböden und ihr Beitrag zur Gewässerbelastung. Dtsch. Gewässerkundl. Mitteilgn. 26, 63-69. *In Wilcke, 2000.*

Holtzapffel T, 1985. Les minéraux argileux. Préparation. Analyse diffractométrique et détermination. Société Géologique de France, 12, 1-136.

Huang JC, Liao JC, 1970. Adsorption of pesticides by clay minerals. Journal of the sanitary engineering division 96, 1057-1078.

-I-

Ikarashi Y, Kaniwa MA, Tsuchiya T, 2005. Monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons and water-extractable phenols in creosotes and creosote-treated woods made and procurable in Japan. Chemosphere 60, 1279-1287.

-J-

Jacob J, 2003. Enregistrement des variations paléoenvironnementales depuis 20000 ans dans le Nord Est du Brésil (Lac Caço) par les triterpènes et autres marqueurs organiques. Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 296pp.

Jardani A, Revil A, Akoa F, Schmutz M, Florsch N, Dupont JP, 2006. Least squares inversion of self-potential (SP) data and application to the shallow flow of ground water in sinkholes. Geophysical Research Lettres 33, L19306.

Jones KC, de Voogt P, 1999. Persitant organic polluants (POPs): state of the Science. Environmental Pollution 100, 209-221.

-K-

Kiss G, Varga-Puchony Z, Tolnai B, Varga B, Gelencser A, Krivacsy Z, Hlavay J, 2001. The seasonal changes in the concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation and aerosol near Lake Balaton, Hungary. Environmental Pollution 114, (1), 55-61.

Knisel WG, Davis FM, 2000. GLEAMS: Groundwater Loading Effects of Agricultural Management Systems, Version 3.0, USDA-ARS Southeast Watershed Research Laboratory, Publication No. SEWRL- WGK/FMD-050199, revised 081500, Tifton, Georgia, 191 pp.

Knoche H, Klein M, Kördel W, Wahle U, Hund K, Müller J, Klein W, 1995. Literaturstudie zur Ableitung von Bodengrenzwerten für polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK). Umweltbundes- amt, Texte 71, Berlin, 63 pp. *In Wilcke, 2000.*

-L-

Labat D, Ababou R, Mangin A, 2000a. Rainfall-runoff relations for karstic springs. Part I: convolution and spectral analyses. Journal of Hydrology 238 (3-4), 123-148.

Labat D, Ababou R, Mangin A, 2000b. Rainfall-runoff relations for karstic springs. Part II: continuous wavelet and discrete orthogonal multiresolution analyses. Journal of Hydrology 238 (3-4), 149-178.

Laignel B, 1997. Les altérites à silex de l'Ouest du Bassin de Paris: caractérisation lithologique, genèse et utilisation potentielle comme granulats. Thèse de doctorat, Université de Rouen. BRGM, Orléans, 264, 219 pp.

Laignel B, 2003. Caractérisation et dynamique érosive de systèmes géomorphologiques continentaux sur substrat crayeux. Exemple de l'Ouest du Bassin de Paris dans le contexte nord-ouest européen. Mémoire HDR, Université de Rouen, 138 pp.

Laignel B, Dupuis E, Rodet J, Lacroix M, Massei N, 2004. An example of sedimentary filling in the chalk karst of the Western Paris Basin : Characterization, origins and hydrosedimentary behaviour. Zeitschrift für Geomorphologie 48, 219-243.

Lafargue E, Marquis F, Pillot D, 1998. Rock-Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production and soil contamination studies. Revue de l'Institut français du Pétrole, 53, 421–437.

Larocque M, Mangin A, Razack M, Banton O, 1998. Characterization of the La Rochefoucauld karst aquifer (Charente, France) using correlation and spectral analysis. Bulletin d'Hydrogéologie de l'Université de Neuchâtel 16, 49-57.

Lautridou JP, 1985. Le cycle périglaciaire pléistocène en Europe du Nord-Ouest et plus particulièrement en Normandie. Thèse de doctorat, Université de Caen, 908 pp.

Leduc R, Samson R, Al-Bashir B, Al Harvani J, Cseh T, 1992. Biotic and abiotic disappearance of four PAH compounds from flooded soil under various redox conditions. Water Soil Technology 26, 51-60.

Leuenberger C, Czuczwa J, Heyerdahl E, Giger W, 1988. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban rain, snow and fog. Atmospheric Environment 22, (4), 695-705.

Liu F, Bischoff G, Pestemer W, Wenna Xu, Kofoet A, 2006. Multi-residue analysis of some polar pesticides in water samples with SPE and LC-MS-MS. Chromatographia 63, 233-237.

Losito I, Amorisco A, Carbonara T, Lofiego S, Palmisano F, 2006. Simultaneous determination of phenyl- and sulfonyl-urea herbicides in river water at sub-parts-per-billion level by on-line preconcentration and liquid chromatography-tandem masse spectrometry. Analytica Chimica Acta 575, 89-96.

Luo XJ, Chen SJ, Mai BX, Zeng YP, Sheng GY, Fu JM, 2005. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from rivers of Pearl River delta and its nearby south China sea. Environmental Science 26, 129–134 (in Chinese).

-M-

Maliszewska-Kordybach B, 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons in agroecosystems – example of Poland. Polycyclic Aromatic Compounds 21, 287–295.

Maliszewska-Kordybach B, Smreczak B, Klimkowicz-Pawlas A, Terelak H, 2008. Monitoring of the total content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in arable soils in Poland. Chemosphere 73, 1284 -1291.

Mangin A, 1975. Contribution à l'étude hydrodynamique des aquifères karstiques, Thèse d'Etat, Université de Dijon.

Mangin A, 1984. Pour une meilleure connaissance des systèmes hydrologiques à partir des analyses corrélatoire et spectrale. Journal of Hydrology 67, 25-43.

Marcè RM, Borrull F, 2000. Solid-phase extraction of polycyclic aromatic compounds. Journal of Chromatography A 885, 273-290.

Martinez E, Gros M, Lacorte S, Barcelo D, 2004. Simplified procedures for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediment and mussels. Journal of Chromatography A 1047, 181-188.

MartinNeto L, Traghetta DG, Vaz CMP, Crestana S, Sposito G, 2001. On the interaction mechanisms of atrazine and hydroxyatrazine with humic substances. Journal of Environmental Quality 30(2), 520-525.

Masclet P, Hoyau V, Jaffrezo JL, Legrand M, 1995. Evidence for the presence of polycyclic aromatic hydrocarbons in the polar atmosphere and in the polar ice of Greenland. Analysis 23, 250-252.

Massei N, Wang HQ, Dupont JP, Rodet J, Laignel B, 2003. Assessment of direct transfer and resuspension of particles during turbid floods at a karstic spring. Journal of Hydrology 275, 109-121.

Mc Veety BD and Hites RA, 1988. Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to water surfaces: a mass balance approach. Atmospheric Environment 22, 511-536.

Mestres R, 1997. Protection des plantes: Intérêts et limites de leur emploi. Note direction générale de l'alimentation. Ministère de l'Agriculture et de la pêche, Paris 8pp.

Motelay-Massei A, **2003**. Contribution du compartiment atmosphérique au transfert des HAP dans le bassin versant aval de la Seine : Bilan à l'échelle de deux bassins versants expérimentaux. Thèse de doctorat, Université de Paris VI Pierre et Marie Curie, 363pp.

Motelay-Massei A, Garban B, Tiphagne-larcher K, Chevreuil M, Ollivon D, 2006. Mass balance for polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban watershed of Le Havre (France): Transport and fate of PAHs from the atmosphere to the outlet. Water Research 40, 1995–2006.

Motelay-Massei A, Ollivon D, Garban B, Tiphagne-Larcher K, Chevreuil M, 2007. Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Seine estuary, France: mass balance and role of atmospheric deposition. Hydrobiologia 588, 145-157**.**

Müller K, Magesan GN, Bolan NS, 2007. A critical review of the influence of effluent irrigation on the fate of pesticides in soil. Agriculture, Ecosystems and Environment, 120, 93-116.

Müller S, Totsche KU, Kaiser K, 2007. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to mineral surfaces. European Journal of Soil Science 58, 918-931.

-N-

Neal C, Jarvie HP, Neal M, Hill L, Wickham H, 2006. Nitrate concentrations in river waters of the upper Thames and its tributaries. Science of the Total Environment 365, 15-32.

Neff JM, 1979. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment : sources, fate and biological effects. Applied Science Publishers LTP, London, 274pp.

Nilsson T, Baglio D, Galdo-Miguez I, Madsen JØ, Facchetti S, 1998. Derivatisation/solid-phase microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry for the analysis of phenoxy acid herbicides in aqueous samples. Journal of Chromatography A 826, 211-216.

-O-

Ollivon D, Blanchard M, Garban B, 1999. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons fluctuations in rivers in the Paris region (France): impact of flood and rainy events. Water, Air and Soil Pollution 115, 429-444.

Ollivon D, Blanchoud H, Motelay-MasseiA, Garban G, 2002. Atmospheric disposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to an urban site, Paris, France. Atmospheric Environment 36, 2892-2900.

Oros DR, Ross JRM, 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons in San Francisco estuary sediments. Marine chemistry 86, 169-184.

-P-

Park SU, Kim JG, Jeong MJ, Song BJ, 2011. Source Identification of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Industrial Complex Using Diagnostic Ratios and Multivariate Factor Analysis. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 60, 576-589.

Passeport E, Guenne A, Culhaoglu T, Moreau S, Bouyé JM, Tournebize J, 2010. Design of experiments and detailed uncertainty analysis to develop and validate a solid-phase microextraction/gas chromatography–mass spectrometry method for the simultaneous analysis of 16 pesticides in water. Journal of Chromatography A 1217, 5317–5327.

Plagnes, V, 1997. Structure et fonctionnement des aquifères karstiques. Caractérisation par la géochimie des eaux. Thèse de doctorat, Université Montpellier II, 376 pp.

-Q-

Quesnel F, 1997. Cartographie numérique en géologie de surface - Application aux altérites à silex de l'Ouest du Bassin de Paris. Thèse de doctorat, Université de Rouen, BRGM, Orléans, 255 pp.

-R-

Reus J, Leendertse P, Bockstaller C, Fomsgaard I, Gutsche V, Lewis K, Nilsson C, Pussemier L, Trevisan M, van der Werf H, 2002. Comparison and evaluation of eight pesticide environmental risk indicators developed in Europe and recommendations for future use. Agriculture, Ecosystems and Environment 90(2), 177-187.

Rodet, J, 1991. Les karsts de la craie: étude comparative. Thèse d'Etat, Université Paris IV-La Sorbonne, Paris, 562 pp.

Rodet J, 1993. Le rôle des formations quaternaires dans le drainage karstique : l'exemple des craies du bassin de Paris. Quaternaire 4, 97-102.

Rodier J, 1996. L'analyse des eaux : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer. Dunod, 8ème Ed., Paris, 1383 pp.

-S-

Scheyer A, Morville A, Mirabel P, Millet M, 2005. A multiresidue method using ion-trap gas chromatography-tandem mass spectrometry with or without derivatisation with pentafluorobenzylbromide for the analysis of pesticides in the atmosphere. Analytical and Bioanalytical Chemistry 381, 1226-1233.

Schiavon M, 1998. L'eau et les produits phytosanitaires. Mécanismes de dispersion et de transfert selon les conditions climatiques et selon le produit. Phytoma-la defense des végétaux 511, 16-19.

Schulz E, 1995. Verhalten ausgewählter Vertreter der Gruppe der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) in Böden unter (Quasi-) Freilandbedingungen. Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch. 76, 445-448. *In Wilcke, 2000*.

Schwarz K, Gocht T, Grathwohl P, 2011. Transport of polycyclic aromatic hydrocarbons in highly vulnerable karst systems. Environmental Pollution 159, 133-139.

Sebag D, Disnar JR, Guillet B, Di-Giovanni C, Verrechia EP, Durand A, 2006. Monitoring organic matter dynamics in soil profiles by 'rock-eval pyrolysis': bulk characterization and quantification of degradation. European Journal of Soil Science 57, 344-355.

Seta AK, Karathanasis AD, 1997. Atrazine adsorption by soil colloids and co- transport through subsurface environments. Soil Science Society of America Journal 61(2), 612-617.

Shen H, Tao S, Wang R, Wang B, Shen G, Li W, Su S, Huang Y, Wang X, Liu W, Li B, Sun K, 2011. Global time trends in PAH emissions from motor vehicles. Atmospheric Environment 45, 2067-2073.

Shepard FP, 1954. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. Journal of sedimentary petrology 24, 151-158.

Sims RC, Overcash MR, 1983. Fate of polynuclear aromatic compounds (PNAs) in soil-plant systems. Research reviews 88, 1-68.

Singer H, Jaus S, Hanke I, Luck A, Hollender J, Alder AC, 2010. Determination of biocides and pesticides by on-line solid phase extraction coupled with mass spectrometry and their behavior in wastewater and surface water. Environmental Pollution 158, 3054-3064.

Snegaroff J, Jamet P, 1976. Résidus de pesticides dans les eaux de drainage de cases lysimètriques. Phytiatrie-Phytopharmacie 25, 223-244.

Sørensen SR, Bending GD, Jacobsen CS, Walker A, Aamand J, 2003. Microbial degradation of isoproturon and related phenylurea herbicides in and below agricultural fields. FEMS Microbiology Ecology 45, 1-11.

Sprovieri M, Feo ML, Prevedello L, Manta DS, Sammartino S, Tamburrino S, Marsella E, 2007. Heavy metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in surface sediments of the Naples harbour (southern Italy). Chemosphere 67, 998–1009.

Stangroom SJ, Lester JN, Collins CD, 2000. Abiotic behaviour of organic micropollutants in soils and the aquatic environment. A review: I. Partitioning. Environmental Technology 21(8), 845-863.

Stehouwer RC, Dick WA, Traina SJ, 1994. Sorption and retention of hercides in vertically oriented earthworm and artifical burrows. Journal of environmental quality 23, 286-292.

-T-

Takada H, Onda T, Ogura N, 1990. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban street dusts and their source materials by capillary gas chromatography. Environmental Science and Technology 24 (8), 1179-1186.

Terelak H, Motowicka-Terelak T, Maliszewska-Kordybach B, Pietruch Cz, 2002. Monitoring of the chemical properties of arable soils in Poland – Research programme and the results 1995 and 2000, Biblioteka Monitoringu Srodowiska, Warszawa, p. 146 (in Polish).

Thurman EM, Bastian KC, Mollhagen T, 2000. Occurrence of cotton herbicides and insecticides in playa lakes of the High Plains of West Texas. Science of Total Environment 248, 189-200.

Tolosa I, De Mora S, Sheikholeslami MR, Villeneuve JP, Bartocci J, Cattini C, 2004. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian sea sediments . Marine Pollution Bulletin 48, 44-60.

Trevisan M, Capri E, Cella A, Errera G, Sicbaldi F, 1999. Field, laboratory and modelling studies to evaluate Aclonifen soil fate. Toxicological and Environmental Chemistry 70, 29 – 47

-U - V-

Valdès D, Dupont JP, Laignel B, Ogier S, Leboulenger T, Mahler B, 2007. A spatial analysis of structural controls on Karst groundwater geochemistry at a regional scale. Journal of Hydrology, 340, 244-255.

Van Krevelen DW, 1981. Coal-Typology, Chemistry, Physics, Constitution. Elsevier Scientific Publisher, 514p.

Van Pinxteren M, Bauer C, Popp P, 2009. High performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry fot he analysis of 10 pesticides in water: A comparison between membrane-assisted solvent extraction and solid phase extraction. Journal of Chromatography A 1216, 5800-5806.

-W-

Wazi N, 1988. Le Crétacé du Roumois (Vallée de l'Oison) et le Tertiaire-Quaternaire des régions voisines de la basse vallée de la Seine (Haute-Normandie). Stratigraphie et tectonique. Thèse de doctorat, Université de Rouen, 552 pp.

Wentworth CK, 1922. One well-known classification of "detrital particles". Journal of Geology 30, 377-392.

Wiedemeier TH, Wilson JT, Kampbell DH, Miller RN, Hansen JE, 1999. Technical protocol for implementing intrinsic remediation with long-term monitoring for natural attenuation of fuel contamination dissolved in groundwater. US air force center for Environmental Excellence, Volume 1 A324248, A324247a, A324247b.

Wilcke W, 2000. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soil : a Review. Journal of Plant Nutrition and Soil Science 163, 229-248.

Wilcke W, 2007. Global patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil. Geoderma 141, 157-166.

Wild SR, Waterhouse KS, McGrath SP, Jones KC, 1990. Organic contaminants in an agricultural soil with known history of sewage sludge amendments: polynuclear aromatic hydrocarbons. Environmental Science and Technology 24, 1706-1711.

Wild SR, Berrow ML, McGrath SP, Jones KC, 1991. Polynuclear aromatic hydrocarbons in crops from long-term field experiments amended with sewage sludge. Environmental Pollution 76, 25-35.

Wilson SC, Jones KC, 1993. Bioremediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) a review. Environmental Pollution 88, 229-249.

Worrall F, Besien T, Kolpin DW, 2002. Groundwater vulnerability: interactions of chemical and site properties. The Science of The Total Environment 299(1-3), 131-143.

- X - Y- Z-

Yang HH, Chen CM, 2004. Emission inventory and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere at a suburban area in Taiwan. Chemosphere 56, 879–887.

Young LY, Cerniglia CE, 1995. Microbial transformation and degradation of toxic organic chemicals. Wiley, New York.

Yunker MB, Macdonald RW, Vingarzan R, Mitchell RH, Goyette D, Sylvestre S, 2002. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. Organic Geochemistry 33, 489–515.

LISTE DES FIGURES

Figure 1 22
Carte du Modèle Numérique de Terrain (MNT) de la Haute-Normandie associée à son découpage hydrographique

Figure 2 24
Carte de l'extraction du réseau hydrographique

Figure 3 26
Carte de l'occupation des sols (Corine Land Cover)

Figure 4 27
Occupation du sol des bassins versants étudiés (Corine Land Cover)

Figure 5 28
Carte de répartition des épaisseurs de Loess dans le département de l'Eure

Figure 6 29
Carte de répartition des épaisseurs d'argiles à silex dans le département de l'Eure (d'après Laignel, 1997; Quesnel, 1997)

Figure 7 30
Carte du substrat du département de l'Eure, d'après Quesnel, 1997

Figure 8 32
Schéma structural du département de l'Eure (BRGM, 2003)

Figure 9 35
Carte de la piézométrie de la Haute-Normandie

Figure 10 36
Carte de la piézométrie dans les bassins versants étudiés

Figure 11 37
Puissance de la nappe en moyennes eaux à partir des données du niveau piézométrique et du mur de la craie superposé au schéma structural du département de l'Eure

Figure 12 41
Localisation des bétoires et des captages ainsi que leur périmètre de protection sur chaque bassin versant étudié.

Figure 13 42
Localisation des piézomètres sur les bassins versants des Varras et du Bec

Figure 14 45
Structure des 16 HAP classés prioritaires par l'US-EPA

Figure 15 47
Sources des HAP dans l'environnement

Figure 16 50
Processus et voies de dispersion des HAP dans l'environnement

Figure 17 54
Structures chimiques des phytosanitaires étudiés

Figure 18 56
Processus et voies de dispersion des pesticides dans l'environnement (adaptée de Muller K, 2007)

Figure 19 62
Représentation des faciès hydrochimiques via le diagramme de Piper

Figure 20 63
Exemple d'autocorrélogrammes et effets mémoires estimés

Figure 21 64
Exemple d'intercorrélogramme et temps de réponse estimé

Figure22 67
Spectre des HAP

Figure 23 69
Spectre des pesticides

Figure 24 72
Profils lithologiques issus de l'implantation des piézomètres sur le bassin versant des Varras (PA) et sur le bassin versant du Bec (TO)

Figure 25 73
Diagramme ternaire déterminant la texture des sols

Figure 26 74
Diagrammes ternaires représentant les classes granulométriques des profils lithologiques de chaque piézomètre

Figure 27 77
Diagrammes ternaires de la composition chimique des sources sédimentaires potentielles et des sols agricoles

Figure 28 78
Représentation de la teneur en COT (%) en fonction de la profondeur pour chacun des piézomètres

Figure 29 79
Pseudo-diagramme de Van Krevelen des données du piézomètre PAM2

Figure 30 80
Diagramme IH versus Tmax sur l'ensemble des échantillons de sols du profil PAM2

Figure 31 82
Comparaison mensuelle sur le bassin versant des Varras des cumuls de précipitations entre 2009, 2010, 2011 par rapport aux normales sur la station de Boos

Figure 32 83
Comparaison mensuelle sur le bassin versant du Bec des cumuls de précipitations entre 2009, 2010, 2011 par rapport aux normales sur la station d'Evreux

Figure 33 84
Evolution des hauteurs d'eau (m) dans les piézomètres selon le profil des carottes

Figure 34 86
Evolution de la conductivité électrique dans les eaux libres des formations superficielles de chacun des piézomètres

Figure 35 88
Chronique de turbidité sur les eaux brutes du captage des Varras

Figure 36 88
Fonction d'autocorrélation (1 lag = 30 minutes) sur les données de turbidité du captage des Varras

Figure 37 89
Fonction d'intercorrélation sur les données de turbidité du captage des Varras

Figure 38 90
Diagrammes de Piper des eaux piézométriques du bassin versant des Varras : PAM1, PAV1, PAM2 et PAV2

Figure 39 91
Diagrammes de Piper des eaux piézométriques de TO1 et de TO2

Figure 40 91
Diagrammes de Piper des eaux du captage des Varras et du château d'eau

Figure 41 93
Evolution de la concentration en Nitrates dans les eaux libres des formations superficielles de chacun des piézomètres

Figure 42 94
Apport en solution azotée sur la parcelle étudiée du bassin versant des Varras

Figure 43 96
Evolution de la concentration en chlorures dans les eaux libres des formations superficielles de chacun des piézomètres

Figure 44 97
Evolution de la concentration en sodium dans les eaux libres des formations superficielles de chacun des piézomètres

Figure 45 98
Récapitulatif des transferts géochimiques dans les eaux du bassin versant des Varras

Figure 46 104
Localisation des sites industriels et roses des vents des plus grandes villes de Haute-Normandie

Figure 47 107
Concentration de chaque HAP dans la concentration totale selon la profondeur de la carotte du 17/09/10

Figure 48 107
Contribution de chaque HAP à la teneur totale selon la profondeur de la carotte du 17/09/10

Figure 49 109
Concentration de chaque HAP dans la concentration totale selon la profondeur de la carotte du 11/11/10

Figure 50 110
Contribution de chaque HAP à la teneur totale selon la profondeur de la carotte du 11/11/10

Figure 51 113
Evolution de la concentration totale en HAP dans les eaux piézométriques de TO1 et de TO2 entre Mai 2009 et Février 2011

Figure 52 114
Concentrations de chacun des HAP dans les eaux piézométriques de TO1 d'Avril 2009 à Février 2011

Figure 53 115
Concentrations de chacun des HAP dans les eaux piézométriques de TO2 d'Avril 2009 à Février 2011

Figure 54 117
Evolution de la concentration totale en HAP dans les eaux piézométriques de PAV2 entre Avril 2009 et Février 2011

Figure 55 117
Evolution de la concentration totale en HAP dans les eaux piézométriques de PAM1 et de PAM1 entre Juin 2009 et Février 2011

Figure 56 118
Concentrations de chacun des HAP dans les eaux piézométriques de PAV2 d'Avril 2009 à Février 2011

Figure 57 119
Concentrations de chacun des HAP dans les eaux piézométriques de PAM1 d'Avril 2009 à Février 2011

Figure 58 120
Concentrations de chacun des HAP dans les eaux piézométriques de PAV1 d'Avril 2009 à Février 2011

Figure 59 123
Concentrations des HAP quantifiés dans les eaux du captage des Varras lors de l'épisode de crue du mois de Novembre 2010

Figure 60 124
Evolution de la concentration totale en HAP et des concentrations en NAP, ACY, ANT, FTH et PYR (µg/l) dans les eaux du captage des Varras lors de l'épisode de crue du mois de Novembre 2010

Figure 61 128
Transferts et processus impliqués dans le devenir des HAP (exemple du fluoranthène) dans l'environnement

Figure 62 128
Trasnfert du fluoranthène dans le continuum sol- eaux gravitaires- eaux ravinaires

Figure 63 132
Concentration de chaque pesticide dans la concentration totale selon la profondeur de la carotte

Figure 64 132
Contribution de chaque pesticide à la teneur totale selon la profondeur de la carotte

Figure 65 134
Teneur en pesticides dans les eaux piézométriques de TO1

Figure 66 135
Teneur en pesticides dans les eaux piézométriques de TO2

Figure 67 136
Evolution de la teneur en diflufénicanil (µg/l) dans les eaux piézométriques du bassin versant du Bec en fonction des apports agricoles effectués sur la parcelle

Figure 68 137
Teneur en pesticides dans les eaux piézométriques de PAM1

Figure 69 138
Teneur en pesticides dans les eaux piézométriques de PAV1

Figure 70 140
Teneur en pesticides dans les eaux piézométriques de PAV2

Figure 71 141
Evolution de la teneur en époxiconazole (µg/l) dans les eaux piézométriques du bassin versant des Varras en fonction des apports agricoles effectués sur la parcelle

Figure 72 142
Evolution de la teneur en chlortoluron (µg/l) dans les eaux piézométriques du bassin versant des Varras en fonction des apports agricoles effectués sur la parcelle

Figure 73 143
Evolution de la teneur en diflufénicanil (µg/l) dans les eaux piézométriques du bassin versant des Varras en fonction des apports agricoles effectués sur la parcelle

Figure 74 146
Comparaison des cumuls de précipitations par décades entre 2009 et 2010 sur la station de routot (Bassin versant des Varras)

Figure 75 146
Comparaison des cumuls de précipitations par décades entre 2009 et 2010 sur la station du Neubourg (Bassin versant du Bec)

Figure 76 147
Transferts et processus impliqués dans le devenir des pesticides (exemple du diflufénicanil) dans l'environnement

Figure 77 148
Transfert du diflufénicanil dans le continuum sol – eaux gravitaires – eaux ravinaires

Figure 78 152
Evolution du niveau d'eau (m), de la concentration en HAP (µg/l) et en pesticides (µg/l) en fonction des précipitations (mm) dans les piézomètres du bassin versant des Varras

Figure 79 179
Récapitulatif du fonctionnement hydrologique de la parcelle du bassin versant des Varras au travers de l'évolution des concentrations en éléments majeurs (mg/l), en HAP et en pesticides (µg/l) compte tenu du niveau d'eau (m) et de la pluviométrie (mm).

Figure 80 181
Processus et paramètres impliqués dans le transfert du fluoranthène dans l'environnement

Figure 81 182
Processus et paramètres impliqués dans le transfert du diflufénicanil dans l'environnement

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 27
Pourcentage des différentes composantes de l'occupation du sol sur les bassins versants des Varras et du Bec

Tableau 2 31
Caractéristiques lithologiques et physiques des craies de l'Ouest du bassin de Paris (d'après Laignel, 2003)

Tableau 3 31
Récapitulatif de la lithologie des bassins versants des Varras et du Bec

Tableau 4 45
Formule chimique et nombres de cycles des 16 HAP de l'US-EPA

Tableau 5 46
Liste des HAP classés prioritaires par l'OMS

Tableau 6 48
Exemple de quelques ratios utilisés pour l'identification de l'origine des HAP

Tableau 7 49
Caractéristiques physico-chimiques des HAP (Sources : INERIS, Motelay-Massei, 2003)

Tableau 8 51
Temps de demi-vie (DT50) des HAP dans l'environnement exprimé en jours et en années (Wiedemeier et al., 1999)

Tableau 9 55
Caractéristiques physico-chimiques des phytosanitaires (source : www.eu-footprint.org, 2008)

Tableau 10 55
Propriétés de persistance des phytosanitaires selon différentes conditions (source : www.eu-footprint.org, 2008)

Tableau 11 75
Composition argileuse de la fraction inférieure à 2 microns des profils de chaque piézomètre

Tableau 12 92
Coefficient de corrélation entre la teneur en ions et la conductivité électrique dans chaque piézomètre par l'utilisation d'une droite de régression

Tableau 13 103
Concentrations en HAP (ng/l) dans les retombées atmosphériques à Rouen durant les années 2001-2002 (Source: Motelay-Massei, 2003)

Tableau 14 105
Identification des sources potentielles des HAP par l'utilisation de ratios de HAP de même masse moléculaire

Tableau 15 106
Concentration (µg/kg MS) des 16 HAP de la liste de l'US-EPA dans chacun des horizons de la carotte prélevée le 17/09/10 sur le bassin versant des Varras

Tableau 16 108
Concentration (µg/kg MS) des 16 HAP de la liste de l'US-EPA dans chacun des horizons de la carotte prélevée le 11/11/10 sur le bassin versant des Varras

Tableau 17 110
Evolution de la concentration en pyrène entre les deux carottes du bassin versant des Varras selon le gradient de profondeur

Tableau 18 111
Comparaison des teneurs (µg/l) en HAP et des statistiques associées dans les eaux des piézomètres du bassin versant du Bec

Tableau 19 113
Comparaison des teneurs (µg/l) en HAP et des statistiques associées dans les eaux des piézomètres du bassin versant des Varras

Tableau 20 116
Détermination des sources potentielles des HAP dans les sols du bassin versant des Varras par l'utilisation de ratios entre HAP de même masse moléculaire

Tableau 21 122
Détermination des sources potentielles des HAP dans les eaux des bassins versants des Varras et du Bec par l'utilisation de ratios entre HAP de même masse moléculaire

Tableau 22 130
Quantité (mg/m^2) de matière active épandue sur les parcelles étudiées

Tableau 23 133
Estimation de la quantité récupérée (%) dans les sols prélevés en septembre 2010 par rapport à la quantité épandue

Tableau 24 134
Récapitulatif des échantillons analysés en LC-MS/MS pour la détection et la quantification (µg/l) dans les eaux piézométriques du bassin versant du Bec

Tableau 25 136
Récapitulatif des échantillons analysés en LC-MS/MS pour la détection et la quantification (µg/l) dans les eaux piézométriques de PAV1 et de PAM1

Tableau 26 139
Récapitulatif des échantillons analysés en LC-MS/MS pour la détection et la quantification (µg/l) dans les eaux piézométriques de PAV2

ANNEXES

Annexe 1 : Résumés des fiches parcellaires

- Le bassin versant des Varras -

Dates	Molécules	Doses /Ha	Nombre d'hectares	Quantités totales	Familles des phytosanitaires	Types de culture
24/10/00	Chlortoluron 500g/l	3,93	10,56	41,47	Herbicide	
23/12/00	Prosulfocarbe 800g/l	1,31	10,56	13,82	Herbicide	
	Chlortoluron 500g/l	1,31	10,56	13,82	Herbicide	Blé tendre
03/04/01	Chlorméquat chlorure 460g/l	1,96	10,56	20,73	Régulateur	
28/04/01	Metsulfuron methyle 20%	13.09g	10,56	138.22g	Herbicide	
24/11/01	Glyphosate (sel d'isopropylamine) 360g/l	1,31	15,28	20	Herbicide	
10/03/02	Aclonifen 540g/l	3,93	10,56	41,47	Herbicide	
31/05/02	Chlorothalonil 500g/l	2,02	10,56	21,29	Fongicide	
	Lamba cyhalothrine 50g/l	0,15	10,56	1,55	Insecticide	
07/06/02	Chlorothalonil 500g/l	2,02	10,56	21,29	Fongicide	Pois protea
	Lamba cyhalothrine 50g/l	0,15	10,56	1,55	Insecticide	
15/06/02	Chlorothalonil 500g/l	2,02	10,56	21,29	Fongicide	
	Lamba cyhalothrine 50g/l	0,15	10,56	1,55	Insecticide	
18/06/02	Chlorothalonil 500g/l	2,02	10,56	21,29	Fongicide	
	Lamba cyhalothrine 50g/l	0,15	10,56	1,55	Insecticide	
20/09/02	Glyphosate (sel d'isopropylamine) 360g/l	1,31	10,56	13,82	Herbicide	
19/10/02	Anthraquinone 250g/l; Fludixonil 25g/l; Difénoconazole 25g/l	1	10,56	10,56	Traitement	
20/10/02	Clortoluron 500g/l	3,93	10,56	41,47	Herbicide	
30/11/02	Prosulfocarbe 800g/l	0,65	10,56	6,91	Herbicide	
	Clortoluron 500g/l	0,98	10,56	10,37	Herbicide	Blé tendre
24/03/03	Iodosulfuron methyl sodium 8g/l; Fenoxaprop-p-ethyl 64g/l; Mefenpyr-diethyl 24g/l	0,98	10,56	10,37	Herbicide	
15/04/03	Chlorméquat chlorure 460g/l	1,96	10,56	20,73	Régulateur	
03/05/03	Metsulfuron methyle 20%	5g	10,56	52.8g	Herbicide	
	Epoxiconazole 125g/l	0,5	10,56	5,28	Fongicide	
23/05/03	Azoxystrobine 250g/l	0,46	10,56	4,84	Fongicide	
	Tébuconazole 250g/l	0,33	10,56	3,46	Fongicide	
15/10/03	Chlortoluron 400g/l; Diflufénicanil 25g/l	3,93	10,56	41,47	Herbicide	
14/04/04	Trinexapac-éthyl 250g/l	0,29	10,56	3,11	Régulateur	
16/04/04	Epoxiconazole 50g/l; Kresoxim-methyl 67g/l; Pyraclostrobine 133g/l	0,43	10,56	4,49	Fongicide	Orge
11/05/04	Epoxiconazole 50g/l; Kresoxim-methyl 67g/l; Pyraclostrobine 133g/l	0,49	10,56	5,18	Fongicide	
06/04/05	Lamba cyhalothrine 50g/l	0,1	9,8	1	Insecticide	
19/04/05	Lamba cyhalothrine 50g/l	0,1	9,8	1	Insecticide	
20/04/05	Bromoxynil (ester octanoïque) 20%	0.71kg	9,8	7 kg	Herbicide	Lin textile
28/04/05	Bentazone 87%	0.51kg	9,8	5kg	Herbicide	
18/05/05	Cléthodime 120g/l	1,02	9,8	10	Herbicide	
08/06/05	Carbendazime 125g/l; Flusilazole 250g/l	0,51	9,8	5	Fongicide	
12/10/05	Bitertranol 37.5g/l; Anthraquinone 125g/l; Imidaclopride 175g/l	1	1,87	1,87	Traitement	
19/10/05	Bitertranol 37.5g/l; Anthraquinone 125g/l; Imidaclopride 175g/l	1	5	5	Traitement	
20/10/05	Bitertranol 37.5g/l; Anthraquinone 125g/l; Imidaclopride 175g/l	1	2,56	2,56	Traitement	Blé tendre
07/11/05	Clortoluron 400g/l; Diflufénicanil 25g/l	4,26	10,56	45	Herbicide	
24/05/06	Epoxiconazole 125g/l	0,76	10,56	8	Fongicide	
02/06/06	Epoxiconazole 125g/l	0,65	10,56	6,91	Fongicide	
01/09/06	Diméthachlore 187.5g/l; Clomazone 30g/l; Napropamide 187.5g/l	3,35	15,28	51,23	Herbicide	
11/09/06	Lamba cyhalothrine 100g/l	0,07	15,28	1	Insecticide	
21/02/07	Cyperméthrine 100g/l	0,22	15,28	3,42	Insecticide	Colza scop
22/02/07	Chlorméquat 400g/l; Paclobutrazol 50g/l	0,5	5	2,5	Régulateur	
14/03/07	Bifenthrine 80g/l	0,13	15,28	2,05	Insecticide	
22/04/07	Carbendazime 42.55%	0,98	15,28	15	Fongicide	
15/10/07	Anthraquinone 250g/l; Fludixonil 25g/l; Difénoconazole 25g/l	116,9	10,27	1200	Traitement	
08/11/07	Prosulfocarbe 800g/l	0,65	10,27	6,72	Herbicide	
	Chlortoluron 400g/l; Diflufénicanil 25g/l	1,96	10,27	20,15	Herbicide	
13/04/08	Iodosulfuron-méthyl sodium 30g/kg; Metsulfuron-méthyl 30g/kg	250.33g	10,27	2569.8g	Herbicide	Blé tendre
03/05/08	Epoxiconazole 125g/l	0,86	10,27	8,84	Fongicide	
10/05/08	Epoxiconazole 125g/l	0,86	10,27	8,86	Fongicide	
31/05/08	Prothioconazole 250g/l	0,52	10,27	5,29	Fongicide	
22/10/08	Diflufénicanil 100g/l; Flurtamone 250g/l	0,491	15,28	7,5	Herbicide	
25/10/08	Chlortoluron 400g/l; Diflufénicanil 25g/l	3,931	15,28	60	Herbicide	
17/04/09	Trinexapac-éthyl 250g/l	0,331	15,28	5	Régulateur	
	Trifloxystrobine 500g/l	0,101	15,28	1,501	Fongicide	Orge HIV
20/04/09	Prothioconazole 250g/l	0,341	15,28	5,171	Fongicide	
	Trifloxystrobine 500g/l	0,101	15,28	1,511	Fongicide	
01/05/09	Prothioconazole 250g/l	0,201	15,28	3	Fongicide	
	Trifloxystrobine 500g/l	0,101	15,28	1,501	Fongicide	

Dates	Molécules	Doses /Ha	Nombre d'hectares	Quantités totales	Familles des phytosanitaires	Types de culture
02/03/04	Aclonifen 350g/l + Flurtamone 94g/l	3	6,6	19,8	Herbicide	
19/03/04	Lambda Cyhalothrine 50g/l	0,5	6,6	3,3	Insecticide	
22/04/04	Aclonifen 540g/l	0,5	6,6	3,3	Herbicide	
	Bentazone 87%	0,5	6,6	3,3	Herbicide	Pois
17/05/04	Lambda Cyhalothrine 50g/l + Pyrimicarbe 100g/l	0,75	6,6	4,95	Insecticide	
02/06/04	Chlorothalonil	2	6,6	13,2	Fongicide	
	Bromure de méthyle	0,15	6,6	0,99	Fongicide	
07/06/04	Lamba cyhalothrine 50g/l	0,15	6,6	0,99	Insecticide	
03/11/04	Isoproturon	1000g	6,6	6600g	Herbicide	
	Diflufénicanil 100g/l + Flurtamone 250g/l	0,3	6,6	1,98	Herbicide	
12/04/05	Mesosulfuron-methyl sodium 30g/kg + Iodosulfuron methyl sodium 6g/kg	350g	6,6	2310g	Herbicide	
	Iodosulfuron methyl sodium 30g/kg + mesosulfuron methyl sodium 30g/kg	110g	6,6	726g	Herbicide	
22/04/05	Chlorothalonil	0,5	6,6	3,3	Fongicide	
	Epoxiconazole 125g/l	0,3	6,6	1,98		
	Trinexapac-éthyl 250g/l	0,3	6,6	1,98	Régulateur	Blé
09/05/05	Epoxiconazole 125g/l	0,6	6,6	3,96	Fongicide	
	Epoxiconazole 50g/l + Pyraclostrobine 133g/l	0,3	6,6	1,98	Fongicide	
	Fluroxypyr 200g/l	0,3	6,6	1,98	Herbicide	
	2.4 MCPA	0,7	6,6	4,62	Herbicide	
26/05/05	Epoxiconazole 125g/l	0,22	6,6	1,452	Fongicide	
	Epoxiconazole 50g/l + Pyraclostrobine 133g/l	0,33	6,6	2,178	Fongicide	
	Chlorothalonil	1,1	6,6	7,26	Fongicide	
31/05/05	Metconazole 60g/l	0,5	6,6	3,3	Fongicide	
08/11/05	Glyphosate (sel d'isopropylamine) 360g/l	2	6,6	13,2	Herbicide	
12/04/06	Sulcotrione 300g/l	1	6,6	6,6	Herbicide	
25/04/06	Bromoxynil (ester octanoique) 20%	0,7	6,6	4,62	Herbicide	
	Bentazone 87%	0,3	6,6	1,98	Herbicide	Lin
	Alphamétrine 100g/l	0,2	6,6	1,32	Insecticide	
11/05/06	Cycloxydime 100g/l	1	6,6	6,6	Herbicide	
18/05/06	Carbendazime 125g/l; Flusilazole 250g/l	1,25	6,6	8,25	Fongicide	
07/06/06	Carbendazime 125g/l; Flusilazole 250g/l	0,3125	6,6	2,0625	Fongicide	
16/06/06	Alphamétrine 100g/l	0,15	6,6	0,99	Insecticide	
26/09/06	Trifluarine 480g/l	2	6,6	13,2	Insecticide	
30/10/06	Isoproturon	2,4	6,6	15,84	Insecticide	
08/03/07	Chlormequat chlorure 460g/l	1	6,6	6,6	Régulateur	
	Soufre micronisé 80%	2kg	6,6	13.2kg	Régulateur	
15/03/06	Mesosulfuron-methyl sodium 30g/kg + Iodosulfuron methyl sodium 6g/kg	100g	6,6	660g	Herbicide	
	Metsulfuron methyl 20%	5g	6,6	33g	Herbicide	
02/04/07	Epoxiconazole 125g/l	0,3	6,6	1,98	Fongicide	Blé
	Chlorothalonil 500g/l	1	6,6	6,6	Fongicide	
	Trinexapac-éthyl 250g/l	0,2	6,6	1,32	Régulateur	
30/04/07	Epoxiconazole 125g/l	0,3	6,6	1,98	Fongicide	
	Chlorothalonil 500g/l	1	6,6	6,6	Fongicide	
24/05/07	Prothioconazole 250g/l	0,3	6,6	1,98	Fongicide	
	Trifloxystrobine 500g/l	0,075	6,6	0,495	Fongicide	
	Chlorothalonil 500g/l	1	6,6	6,6	Fongicide	
	Epoxiconazole 125g/l	0,25	6,6	1,65	Fongicide	
05/03/08	Glyphosate (sel d'isopropylamine) 360g/l	1	6,6	6,6	Herbicide	
04/04/08	Aclonifen 350g/l + Flurtamone 94g/l	3	6,6	19,8	Herbicide	
15/05/08	Cycloxydime 100g/l	0,7	6,6	4,62	Herbicide	
20/05/08	Aclonifen 540g/l	0,5	6,6	3,3	Herbicide	
	Bentazone 87%	0,5	6,6	3,3	Herbicide	
21/05/08	Aclonifen 540g/l	0,5	6,6	3,3	Herbicide	Pois
	Bentazone 87%	0,3	6,6	1,98	Herbicide	
29/05/08	Chlorothalonil 500g/l	2,5	6,6	16,5	Fongicide	
05/06/08	Lambda Cyhalothrine 50g/l + Pyrimicarbe 100g/l	0,125	6,6	0,825	Insecticide	
18/06/08	Lambda Cyhalothrine 50g/l + Pyrimicarbe 100g/l	0,125	6,6	0,825	Insecticide	
19/06/08	Chlorothalonil 500g/l	2,5	6,6	16,5	Fongicide	
18/10/08	Glyphosate (sel d'isopropylamine) 360g/l	2	6,96	13,92	Herbicide	
27/11/08	Isoproturon 500g/l	2	6,96	13,92	Herbicide	
	Bromoxynil phenol 120g/l; Diflufenicanil 80g/l; Ioxynil 120g/l	0,25	6,96	1,74	Herbicide	
02/03/09	Mesosulfuron-methyl sodium 30g/kg + Iodosulfuron methyl sodium 6g/kg	0,25	6,96	1,74	Herbicide	
	Metsulfuron methyl 20%	0,005	6,96	0,0348	Herbicide	Blé
24/03/09	Chlormequat chlorure 460g/l	2,1	6,96	14,616	Herbicide	
23/04/09	Prochloraze 450g/l	1	6,96	6,96	Herbicide	
	Epoxiconazole 125g/l	0,3	6,96	2,088	Fongicide	
08/05/09	Epoxiconazole 125g/l	0,3	6,96	2,088	Fongicide	
09/05/09	Chlorothalonil 500g/l	1	6,96	6,96	Fongicide	
01/06/09	Prothioconazole 250g/l	0,3	6,96	2,088	Fongicide	
	Chlorothalonil 500g/l	1	6,96	6,96	Fongicide	
	Lambda cyhalothrine 100g/l	0,075	6,96	0,522	Insecticide	

Annexe 2 : Propriétés physico-chimiques impliquées dans le devenir des composés

Le transport et la répartition des phytosanitaires et des HAP dans l'environnement dépendent notamment de leurs propriétés physico-chimiques à savoir la solubilité dans l'eau, la pression de vapeur, la constante de Henry, le coefficient de partage octanol/eau et le coefficient de partage du carbone organique.

- La solubilité (S) est la quantité maximale dissoute d'un composé dans l'eau à une température donnée. Elle est influencée par la température, la pression, la fraction molaire et la teneur en matière organique dissoute. Elle est exprimée en masse de soluté par volume de solution. L'unité du Système International (SI) est le kg/m3, mais on utilise couramment le g/l. Une substance est considérée comme non soluble si sa solubilité est inférieure à 1 mg/l.

- La pression de vapeur saturante (PSAT), reflète la volatilité et, par conséquent, la capacité d'un composé à rester en phase gazeuse ou à se volatiliser et à se transporter à plus ou moins longue distance. La pression de vapeur sert à estimer la tendance d'un produit à se volatiliser et donc à passer dans l'atmosphère à partir de son état solide ou liquide. L'unité de pression SI à utiliser est le Pascal (Pa).Une substance est considérée comme volatile si sa pression de vapeur est supérieure à 100 Pa.

- La constante d'Henry (H) caractérise l'équilibre entre les phases gazeuse et aqueuse. La loi d'Henry décrit ainsi le ratio de la concentration dans l'air et dans l'eau d'un composé à l'équilibre. La constante de Henry est un nombre sans unité ou en $Pa.m^3/mol$. Une substance est considérée comme volatile si sa constante de Henry est nettement supérieure à 1 $Pa.m^3/mol$.

- Le coefficient de partage octanol/eau (Kow) correspond au rapport de la concentration d'un composé dans deux liquides non mélangé, l'octanol et l'eau. Les composés à forte valeur de Kow, c'est à dire facilement solubles dans l'octanol et moins dans l'eau, s'accumulent dans les organismes. Le coefficient de partage est généralement exprimé sous la forme de son logarithme, base 10 (log Kow). Une substance est considérée comme liposoluble si son log Kow est supérieure à 3.

- Le coefficient de partage du carbone organique (Koc) est le coefficient de partage entre la fraction de carbone organique et l'eau dans le sol ou le sédiment. Il est par conséquent fonction de la teneur en carbone organique du milieu. C'est le coefficient normalisé du coefficient de distribution (Kd) entre la phase dissoute et la phase particulaire. Pour les substances non ionisées en particulier, il indique approximativement le degré d'adsorption d'une substance sur le milieu considéré et permet d'effectuer des comparaisons entre différents produits chimiques. Le Koc est sans dimension mais peut être exprimé en l/kg. On peut considérer qu'à partir de log Koc>3, la substance est significativement adsorbable.