



HAL
open science

L'approche par multi-traçage géochimique, isotopique et organique comme outil d'étude de l'origine et du transfert des contaminants dans les eaux souterraines : Application à la nappe de la Vistrenque

Antoine Bonnière

► **To cite this version:**

Antoine Bonnière. L'approche par multi-traçage géochimique, isotopique et organique comme outil d'étude de l'origine et du transfert des contaminants dans les eaux souterraines : Application à la nappe de la Vistrenque. Hydrologie. Université de Nîmes, 2024. Français. NNT : 2024NIME0004 . tel-04708870

HAL Id: tel-04708870

<https://theses.hal.science/tel-04708870v1>

Submitted on 25 Sep 2024

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.

THÈSE DE DOCTORAT

L'approche par multi-traçage géochimique, isotopique et organique comme outil d'étude de l'origine et du transfert des contaminants dans les eaux souterraines

Application à la nappe de la Vistrenque

Présentée en vue de l'obtention du grade de docteur
en **Hydrogéochimie** de l'**Université de Nîmes**

École Doctorale 583 – Risques & Société

Présentée par **Antoine BONNIÈRE**

Dirigée par **Mme Corinne Le Gal La Salle**
Co-encadrée par **M. Somar Khaska**

Soutenue publiquement **06 MAI 2024** devant le jury composé de :

M. Frédéric HUNEAU Professeur, Université de Corse	Président de jury
Mme Christelle MARLIN Professeure, Université Paris Saclay	Rapporteuse
M. Serge BROUYÈRE Professeur associé, Université de Liège	Rapporteur
Mme Anne TOGOLA Docteure, Bureau de recherches géologiques et minières (BRGM)	Examinatrice
Mme Lise CARY Docteure HDR, Bureau de recherches géologiques et minières (BRGM)	Examinatrice
M. Mathieu SEBILO Maître de conférences, Sorbonne Université	Invité
Mme Corinne LE GAL LA SALLE Professeure, Université de Nîmes, UPR CHROME	Directrice de thèse
M. Somar KHASKA Maître de conférences, Université de Nîmes, UPR CHROME	Co-directeur de thèse

Avant-propos

Le présent document est divisé en 7 chapitres. Afin de faciliter la navigation dans le manuscrit, une rapide description du contenu des chapitres est décrite ci-dessous. Une fiche de synthèse est également proposée à la fin de chaque chapitre, accompagnée d'une figure de synthèse.

Le **chapitre 1** consiste en une introduction générale, replaçant les travaux de thèse dans le contexte global de la vulnérabilité des eaux souterraines faces aux contaminations d'origine anthropique. Ce chapitre permet de définir l'ensemble des termes utilisés, et ainsi amener la problématique générale de la thèse :

L'approche par multi-traçage comme outil opérationnel pour l'étude du transfert des contaminants au sein des systèmes aquifères, dans un contexte d'accélération des pressions, climatiques et anthropiques, sur la qualité de la ressource en eau.

Afin de répondre à cette problématique, plusieurs objectifs ont été définis. Trois volets seront étudiés dans le cadre de ce travail, à savoir 1) la définition de l'origine des contaminants, 2) l'étude du transfert de ces contaminants, de la surface vers la nappe, et 3) l'approche multi-traceurs comme outil de compréhension des masses d'eau souterraines.

Ces volets sont développés au travers de six chapitres suivants.

Dans un premier temps, les outils de l'approche multi-traceurs sont présentés dans le **chapitre 2**. Les traceurs sont divisés en trois catégories : traceurs élémentaires (éléments majeurs et mineurs, rapport Br/Cl, composés azotés), isotopiques (isotopes stables de la molécule d'eau $\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$, isotopes de l'azote des nitrates $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ et les isotopes du bore $\delta^{11}\text{B}$) et organiques (pesticides, pharmaceutiques et le gadolinium, utilisé comme agent de contraste en imagerie médicale).

Après avoir défini les différents traceurs, le **chapitre 3** introduit le fonctionnement général de l'hydrogéosystème de la nappe de la Vistrenque. Au travers des différentes campagnes réalisées lors de la thèse, les caractéristiques des différents pôles géochimiques identifiés sur le bassin sont définis.

L'approche multi-traceurs est ensuite testée sur une zone de captages prioritaires dans le **chapitre 4**, afin de mettre en application les différents traceurs dans un contexte de pollution en nitrates. Cette zone présente une superposition de quatre sources distinctes pouvant être à l'origine de cette pollution (parcelles agricoles, zone agro-industrielle, effluent de station d'épuration et fosses septiques). L'approche multi-traceurs a mis en évidence une origine majoritairement agro-industrielle des nitrates.

Le **chapitre 5** porte sur l'étude de la dynamique des nitrates depuis l'intrant de surface vers la nappe. Une approche expérimentale, basée sur des mises à l'équilibre eau-sol, a été réalisée afin d'étudier la signature des nitrates labiles susceptibles d'être mobilisés vers la nappe.

Le **chapitre 6** se focalise sur les contaminants urbains, en étudiant l'impact de l'infiltration d'eaux usées traitée dans la nappe. L'évolution spatiale du panache de contaminants est définie en fonction de la pertinence des différents traceurs. L'évolution des contaminants émergents le long du panache y est également étudiée afin de rendre compte du devenir de ces molécules dans l'environnement.

Dans le **chapitre 7**, l'approche multi-traceurs est transposée sur un autre secteur d'étude sur la nappe afin d'identifier l'origine d'une pollution en nitrates sur le captage prioritaire de la Fontaine de Générac. Dans une seconde partie, l'opérationnalité de l'approche multi-traceurs est discutée et différents outils d'aide à la décision sont proposés.

Résumé

Les masses d'eaux souterraines soutiennent 65% de l'alimentation en eau potable en France. L'accroissement des pressions anthropiques entraîne des pollutions des eaux et la fermeture de captages. La diversité des pollutions existantes et l'apparition de contaminants émergents requièrent une compréhension globale du fonctionnement des masses d'eau souterraine. La mise en place de plan d'actions par les collectivités et gestionnaires de la ressource nécessite d'identifier les origines des contaminants et de définir les zones vulnérables avec précision. L'objectif de ce travail consiste en la mise en place d'une approche multi-traceurs sur la nappe de la Vistrenque (Gard), afin d'étudier l'origine et le transfert des contaminants. Les analyses portent sur les traceurs naturels d'origine de l'eau (les éléments majeurs, mineurs et traces), les isotopes stables de la molécule d'eau ($\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$), les isotopes stables de l'azote des nitrates $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$, l'isotope du bore $\delta^{11}\text{B}$, le gadolinium (Gd), ainsi que sur un cortège de molécules organiques incluant pesticides et résidus médicamenteux, servant eux-mêmes de traceurs. L'application de cette approche multi-traceurs a permis l'identification de l'origine des nitrates sur des zones de captages prioritaires présentant une superposition de sources de nitrate d'origines agricoles et urbaines. L'analyse de la signature isotopique en $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ des nitrates facilement mobilisables des sols s'est montrée être un outil efficace pour caractériser les pollutions azotées en contexte agricole. En comparant les signatures isotopiques des sols et des eaux souterraines, les parcelles à l'origine de la contamination ont été identifiées. En plus d'une contamination agricole, l'infiltration d'un panache d'effluent de station d'épuration dans la nappe a montré l'importance de l'étude des résidus pharmaceutiques et la vulnérabilité des aquifères face aux contaminants émergents. L'ensemble de ces observations a permis de poser les bases pour transposer cette approche à d'autres secteurs d'étude, en se focalisant sur l'opérationnalité de l'approche par multi-traçage géochimique, isotopique et organique.

Abstract

In France, groundwater supports 65% of the drinking water supply. The increasing pressures of human activities lead to water pollution and the closure of water supply wells. The diversity of existing pollutants and the emergence of new contaminants require a comprehensive understanding of the functioning of groundwater bodies. The implementation of action plans by local authorities and resource managers requires identifying the origins of contaminants and defining vulnerable areas with precision. The objective of this work is to establish a multi-tracer approach on the Vistrenque aquifer (France, Gard), to study the origin and transfer of contaminants. Analyses include natural tracers of water origin (major, minor, and trace elements), stable isotopes of water molecules ($\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$), stable nitrogen isotopes of nitrates $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$, boron isotope $\delta^{11}\text{B}$, gadolinium (Gd), as well as a range of organic molecules including pesticides and pharmaceutical residues, serving as tracers themselves. Using this multi-tracer approach, it was possible to identify the origin of nitrates in water catchment areas where agricultural and urban nitrate sources overlap. Analysis of the isotopic signature in $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ of easily mobilized nitrates in soils has proved to be an effective tool for characterizing nitrogen pollution in an agricultural context. The land parcels responsible for contamination were identified, based on the comparison of the isotopic signatures of soils and groundwater. In addition to agricultural contamination, the infiltration of an urban effluent plume from a wastewater treatment plant into the aquifer highlighted the importance of studying the occurrence of pharmaceutical residues and the vulnerability of aquifers to emerging contaminants. All these observations have laid the groundwork for extending this approach to other study areas, focusing on the operability of the geochemical, isotopic, and organic multi-tracer approach.

Remerciements

À travers ces quelques lignes, je souhaite exprimer ma gratitude sincère envers toutes celles et ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la concrétisation de ce travail de thèse.

Je remercie tout d'abord mes directeurs de thèse, Corinne Le Gal La Salle et Somar Khaska, pour m'avoir permis de mener à bien ce projet et pour la confiance qui m'a été accordée durant ces années de thèse. Votre expertise et vos conseils avisés ont été essentiels à la réalisation de ces travaux de recherche. Je suis arrivé en tant que « géologue de bassin », avec une vague notion de ce qu'étaient la géochimie ou les résidus pharmaceutiques. Grâce à vous, j'ai pu évoluer et devenir maintenant un « hydrogéochimiste ».

Je tiens ensuite à exprimer mes sincères remerciements envers les membres du jury pour leur expertise, la qualité des échanges et les discussions scientifiques. Je remercie Mme Christelle Marlin, de l'Université Paris Saclay, et M. Serge Brouyère, de l'Université de Liège, pour avoir accepté d'être rapporteurs du manuscrit pour leur lecture attentive et pour leurs commentaires enrichissants. Je remercie également M. Frédéric Huneau, de l'Université de Corse, Mme Anne Togola, du BRGM, et Mme Lise Cary, du BRGM, pour avoir accepté de participer à ce jury et pour les échanges et commentaires enrichissants.

Un remerciement tout particulier pour M. Mathieu Sebilo, de Sorbonne Université, pour m'avoir suivi et fait partager ses connaissances tout au long de la thèse, notamment au travers des CSI. Je remercie également Mme Pascale Louvat, Université de Pau, pour notre collaboration sur la rédaction de l'article et nos échanges sur les isotopes du bore. Merci également à M. Sylvain Bérail et l'équipe de l'AIA, à Pau, pour la réalisation des analyses isotopiques en $\delta^{11}\text{B}$.

Je remercie ensuite le laboratoire CHROME, Nîmes Métropole et l'EPTB Vistre-Vistrenque pour le financement de la thèse et des analyses, ainsi que l'École Doctorale ED583. Je souhaite remercier tout particulièrement Camille Nègre, de Nîmes Métropole, et Sophie Ressouche, de l'EPTB, pour nos échanges et votre intérêt pour mes travaux. Je salue également David Villesseche et Isabelle Brunel de l'EPTB. Je garderai un excellent souvenir des journées de prélèvements sur le terrain avec l'EPTB ou avec Camille dans la Vistrenque et en Camargue.

Merci aux particuliers, aux agriculteurs et au site agro-industriel, qui m'ont accueilli avec bienveillance pour la réalisation de prélèvements sur leurs parcelles ou dans leurs forages.

Vient ensuite la vie au laboratoire et les nombreuses personnes que j'ai pu côtoyer au quotidien ces dernières années. Une vie de laboratoire qui aura connu son lot de rebondissements, entre la période COVID au début de la thèse et une fin marquée par le déménagement du laboratoire ! Je commence donc par remercier l'équipe du regretté site GIS, avec en premier lieu Patrick. Un immense merci pour ta disponibilité, ton aide sur les instruments analytiques, nos journées de prélèvements sur le terrain et nos échanges. Tu as su me transmettre le goût pour l'analytique

et la rigueur dans la réalisation des manip. Merci également à Sylvain, Loïc, Isabelle, Nicolas et Christophe pour nos échanges et votre bonne humeur quotidienne.

Je remercie ensuite les collègues du site des Carmes, en particulier Nicolas, David et Slimane. Merci Nicolas pour ton aide sur la LCMS qui était souvent capricieuse.

À tous les doctorants, post-doctorants et ingénieurs d'étude du labo : merci ! À Julien, Julie, Jeanne, Guillaume et Émeline, un immense merci, cette thèse n'aurait absolument pas été la même sans vous. Merci pour votre soutien et votre écoute, pour toutes les soirées, les randos et les boutures de plantes. Vous avez fait de mon séjour nîmois un super moment. Sans oublier Marianne, Louison, Garry, Felicia, Flo, Antonija, Alex, Chaimae, Damien, Iman, Alexis, Maxime et Anastasia.

Merci également à Kévin et Amélie, pour votre aide durant vos stages sur les campagnes de prélèvement à Générac et en Camargue.

Je remercie également Camille, Aurélien et Andrés pour m'avoir aidé à sortir la tête de la thèse et permis de prendre du recul. A special mention to you, Andrés, for our friendship since Ireland and for sharing the same passion for music.

Merci à mes enseignants de l'Université de Lille, en particulier Fabien Graveleau pour nos échanges et son soutien.

Merci à Alain et Annie, qui m'ont suivi et soutenu tout au long de mon parcours universitaire.

Je termine par remercier ma famille, et tout particulièrement mes parents qui ont su être là dans les bons comme les moins bons moments. Merci pour votre soutien, votre patience et de vos encouragements.

Je finis par une pensée pour mes grands-parents, en particulier Jean-Marie Aubertin, dit « Gentleman Jean-Marie » ou plus sobrement « Monseigneur », à qui je dédie ce travail.



Table des matières

Chapitre 1 : Introduction générale et contexte de l'étude	25
1.1 Les ressources en eaux souterraines : un enjeu majeur	28
1.1.1 À l'échelle mondiale	28
1.1.2 À l'échelle de la France	31
1.2 La contamination des aquifères	34
1.2.1 Principaux contaminants	34
1.2.1a Les nitrates	35
1.2.1b Les pesticides	36
1.2.1c Les contaminants émergents	36
1.2.2 Origine des contaminants	37
1.2.2a L'origine agricole	38
1.2.2b L'origine urbaine	38
1.2.2c L'origine industrielle	39
1.2.3 Cadre réglementaire et protection des captages	39
1.3 Exemples d'utilisation de l'approche multi-traceurs	41
1.4 Limites actuelles	43
1.5 Définition du multi-traçage	45
1.6 Présentation de la problématique de la thèse	46
Chapitre 2 : Présentation de l'approche multi-traceurs	49
2.1 Présentation des différents traceurs utilisés	52
2.1.1 Les traceurs élémentaires	52
2.1.1a Les éléments majeurs, mineurs et traces	52
2.1.1b Les chlorures : un traceur conservatif	52
2.1.1c Le rapport élémentaire Br/Cl	53
2.1.1d Les composés azotés en solution (NO_3^- , NO_2^- et NH_4^+)	54
2.1.2 Les traceurs isotopiques	57
2.1.2a Isotopes stables de l'azote $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$	58
2.1.2b Isotopes du bore $\delta^{11}\text{B}$	60
2.1.2c Isotopes stables de la molécule d'eau $\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$	62
2.1.3 Les traceurs organiques	63
2.1.3a Pesticides et leurs métabolites	63
2.1.3b Les résidus pharmaceutiques	64
2.1.3c Le gadolinium	65
2.2 Méthodes analytiques	68
2.2.1 Protocole de prélèvement et mesure des paramètres physico-chimiques	68
2.2.2 Analyse des éléments majeurs, mineurs et traces	69
2.2.3 Analyse des isotopes de l'azote	69

2.2.4 Analyse des isotopes du bore	70
2.2.5 Analyse des isotopes stables de la molécule d'eau	70
2.2.6 Analyse des composés organiques	71
Synthèse du chapitre 2	75
Chapitre 3 : L'hydrogéosystème de la nappe de la Vistrenque	77
3.1 Contexte géologique et stratigraphique du bassin de la Vistrenque	80
3.1.1 Cadre géodynamique régional	80
3.1.2 Structuration de la nappe de la Vistrenque	82
3.1.3 Stratigraphie et lithologies	85
3.2 Hydrogéologie de la nappe de la Vistrenque	89
3.2.2 Bassin versant de la Vistrenque	89
3.2.2 L'aquifère des cailloutis du Villafranchien	90
3.2.3 Mécanismes de recharge	92
3.2.4 Exploitation de la ressource en eau souterraine	93
3.2.5 Occupation du sol	93
3.3 Campagne de reconnaissance à l'échelle de la nappe	95
3.3.1 Faciès géochimiques de la nappe de la Vistrenque	95
3.3.1a Résultats des paramètres physico-chimiques	97
3.3.1b Analyse des ions majeurs et mineurs	99
3.3.1c Le rapport Br/Cl comme indicateur de mélange	101
3.3.2 Contamination diffuse en nitrates	103
3.3.3 Devenir des nitrates dans la partie aval de la nappe	105
3.3.4 Signatures isotopiques en $\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$	106
3.4 Choix des secteurs d'études pour l'approche multi-traceurs	109
Synthèse du chapitre 3	110
Chapitre 4 : L'approche multi-traceurs pour l'étude de l'origine des nitrates en contexte mixte agricole et urbain	113
4.1 Les zone des captages prioritaires de Lédénou	116
4.1.1 Présentation de la zone d'étude	116
4.1.2 Sources de contaminants identifiés sur le secteur	119
4.1.2a Agricoles	119
4.1.2b Agro-industrielles	119
4.1.2c Urbaines	120
4.2 Méthodologie de prélèvement et matrices analysées	122
4.3 Caractérisation géochimique de la zone d'étude	127
4.3.1 Caractérisation des pôles géochimiques	127
4.3.1a Paramètres physico-chimiques	127
4.3.1b Traceurs élémentaires	129

4.3.1c Isotopes stables de la molécule d'eau	134
4.3.2 Caractérisation des nitrates en concentration et composition isotopique	136
4.3.3 Bore et isotopes du bore	142
4.3.4 Pesticides	145
4.4 Différenciation des nitrates d'origine agricole et urbaine	148
4.4.1 Impact des activités agricoles et agro-industrielles	148
4.4.2 Déconvolution du signal agricole et urbain	149
4.4.3 Utilisation des pesticides comme traceurs	151
4.4.4 Lessivage des nitrates en période hivernale	154
4.4.5 Impact des effluents urbains (STEU et ANC)	156
4.5 Évaluation de la complémentarité des différents traceurs	157
4.6 Modèle conceptuel du fonctionnement hydrogéochimique	158
4.7 Conclusions sur l'origine des nitrates sur le secteur d'étude	162
Perspectives et recherches complémentaires	163
Synthèse du chapitre 4	164
Chapitre 5 : Rôle de la zone non-saturée dans le transfert des nitrates vers la nappe	167
5.1 Fractionnement isotopique en le $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ et le $\delta^{15}\text{N-sol}$	170
5.2 Méthodologie de prélèvement et d'analyse	172
5.2.1 Échantillons solides	173
5.2.2 Échantillons liquides	173
5.2.3 Extraction du bore des sols pour l'analyse isotopique en $\delta^{11}\text{B}$	174
5.3 Caractéristiques des sols analysés	176
5.4 Mise en place d'un protocole pour l'étude des nitrates mobilisables des sols	179
5.4.1 Influence de la taille des particules et des rapports de masse	179
5.4.2 Influence de la durée de mise à l'équilibre	181
5.4.3 Influence du type d'intrant	184
5.4.4 Choix des paramètres d'extraction	186
5.5 Signature isotopique des sols et des nitrates mobilisables des sols	187
5.6 L'apport des extractions de sols dans l'étude de l'origine des nitrates	190
5.6.1 Répartition spatiale des nitrates mobilisables	190
5.6.2 Transfert et stockage des nitrates des sols	191
5.6.3 Dynamique du $\delta^{15}\text{N}$ depuis l'intrant vers la nappe	194
5.7 Signature isotopique du bore des sols	196
Perspectives et recherches complémentaires	200
Synthèse du chapitre 5	201

Chapitre 6 : Transfert et devenir des contaminants organiques le long d'un panache d'effluent d'eaux usées traitées	203
6.1 Article	206
1. Introduction	207
2. Site setting	209
2.1. Geological setting	209
2.2. Local hydrogeology of the study site	210
2.3. Hydrography	211
2.4. Land cover	211
3. Material and methods	213
3.1. Sampling strategy	213
3.2. Analytical methods	214
4. Results	216
4.1. Physical and chemical parameters	216
4.2. Elemental tracers	218
4.3. Organic compounds	219
4.4. Boron isotopes and concentrations	220
4.5. Gadolinium	221
5. Discussion	222
5.1. Identification of a WWTP effluent plume	222
5.2. Critical assessment of the different tracers	227
5.3. Degradation of the pharmaceutical compounds along the plume	230
6. Conclusion	231
Points à retenir de l'article	232
6.2 Transfert et dégradation des molécules organiques le long du panache	233
6.2.1 Le gadolinium comme traceur de suivi des résidus pharmaceutiques	233
6.2.2 Transfert des molécules depuis le point d'infiltration vers la nappe	235
6.2.2a Mécanismes d'atténuation des molécules dans l'eau de surface	235
6.2.2b Atténuation des molécules lors de leur transfert par la zone non saturée	237
6.2.2c Comparaison entre l'effluent de STEU et les eaux souterraines	238
6.2.3 Devenir des molécules le long du panache	240
Perspectives et recherches complémentaires	244
Synthèse du chapitre 6	245

Chapitre 7 : Opérationnalité de l'approche multi-traceurs	247
7.1 Application de l'approche multi-traceurs au captage prioritaire de Générac	250
7.1.1 Introduction	250
7.1.2 Contexte de la zone d'étude	251
7.1.2a Caractéristiques hydrogéologiques	251
7.1.2b Sources de contaminations	253
7.1.3 Méthodologie de prélèvement	255
7.1.3a Matrices analysées	255
7.1.3b Choix des traceurs	256
7.1.3c Analyse des sédiments	258
7.1.4 Résultats	259
7.1.4a Éléments majeurs	259
7.1.4b Composés azotés et signature isotopiques des nitrates $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}/\text{NO}_3^-$	261
7.1.4c Bore et signature isotopique en $\delta^{11}\text{B}$	263
7.1.4d Isotopes stables de la molécule d'eau $\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$	265
7.1.4e Analyse des molécules organiques	266
7.1.5 Discussions	269
7.1.5a Contribution des aquifères à l'alimentation du captage	269
7.1.5b Origine des nitrates au captage	271
7.1.6 Conclusion	273
7.2 Applicabilité de l'approche multi-traceurs	274
7.2.1 Évaluation de la pertinence des traceurs	274
7.2.2 Outils d'aide à la décision	277
7.2.2a Choix des traceurs selon le contexte local	277
7.2.2b Dimensionnement de l'étude	282
Perspectives et recherches complémentaires	287
Synthèse du chapitre 7	288
Conclusion générale	291
Bibliographie	295
Annexes	317

Liste des figures

Chapitre 1

Figure 1.1 :	Usages et prélèvements des eaux souterraines dans le monde.	30
Figure 1.2 :	Prélèvements d'eau douce en France, sur l'année 2020.	32
Figure 1.3 :	Évolution du nombre de fermetures de captages AEP en France entre 1980 et 2021 et détail de fermetures liées à la qualité.	33
Figure 1.4 :	Modèle conceptuel des sources et contaminants d'intérêt dans le cadre de la présente étude.	38
Figure 1.5 :	Évolution du nombre de publications sur l'étude des contaminants dans les eaux souterraines de 1981 à 2023.	44

Chapitre 2

Figure 2.1 :	Gammes de valeurs pour les rapports Br/Cl issus de différentes origines.	53
Figure 2.2 :	Principaux processus du cycle de l'azote	55
Figure 2.3 :	Gammes de valeurs isotopiques en $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$.	59
Figure 2.4 :	Gammes de valeurs pour la signature isotopique en $\delta^{11}\text{B}$ issue de différentes origines.	61
Figure 2.5 :	Modèle conceptuel des traceurs utilisés selon leur domaine d'application pour l'étude des hydrogéosystèmes dans le cadre d'une approche multi-traceurs.	76

Chapitre 3

Figure 3.1 :	Contexte géologique et structural de la zone d'étude.	80
Figure 3.2 :	Structuration de la nappe de la Vistrenque.	83
Figure 3.3 :	Log stratigraphique synthétique du bassin de la Vistrenque.	85
Figure 3.4 :	Coupe théorique de la relation entre les cailloutis du Villafranchien et les sédiments pliocènes et quaternaires.	88
Figure 3.5 :	Carte hydrographique de la nape de la Vistrenque, avec la localisation des STEU rejetant dans des effluents dans la Vistre ou ses affluents.	90
Figure 3.6 :	Carte piézométrique de la nappe de la Vistrenque de mars 1995, avec la localisation des captages AEP et des captages prioritaires.	91
Figure 3.7 :	Carte d'occupation du sol de la plaine de la Vistrenque	94
Figure 3.8 :	Localisation des points prélevés en période de hautes-eaux de 2021.	96
Figure 3.9 :	Caractérisation des faciès géochimiques des eaux de la nappe de la Vistrenque et des Costières.	100
Figure 3.10 :	Signatures types en Br/Cl des eaux de la nappe de la Vistrenque et des Costières, d'après les données des campagnes de mars 2021.	102
Figure 3.11 :	Carte des teneurs en nitrates (mg.L^{-1}) de la nappe de la Vistrenque en mars 2021.	103
Figure 3.12 :	Gammes de concentrations en nitrates selon les différents secteurs d'études.	104
Figure 3.13 :	Signatures isotopiques en $\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$ sur les secteurs d'étude.	107
Figure 3.14 :	Schéma conceptuel de la nappe de la Vistrenque et des différents pôles géochimiques présents.	111

Chapitre 4

Figure 4.1 :	Contexte hydrogéologique de la zone d'étude.	117
Figure 4.2 :	Carte d'occupation du sol du secteur d'étude.	121
Figure 4.3	Répartition temporelle des campagnes de prélèvements des eaux souterraines, des eaux de surface et des effluents urbains selon les fluctuations des niveaux piézométriques de 2020 à 2023.	122
Figure 4.4 :	Carte de localisation des points de prélèvement d'eaux souterraines sur le secteur de Pazac.	124
Figure 4.5 :	Carte de localisation des points de prélèvement d'eaux de surface sur le secteur de Pazac.	126
Figure 4.6 :	Planche de résultats pour l'analyse des éléments majeurs en fonction des concentrations en chlorures	130
Figure 4.7 :	Variations des signatures isotopiques en $\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$ des échantillons d'eau de surface, d'eau souterraine et d'effluents urbains.	135
Figure 4.8 :	Répartition spatiale des concentrations en nitrates des eaux souterraines sur le secteur d'étude sur fond de carte géologique.	137
Figure 4.9 :	Planche de résultats pour les composés azotés.	139
Figure 4.10 :	Signature isotopique en nitrates des eaux souterraines	140
Figure 4.11 :	Variations des concentrations en bore et des signatures isotopiques en $\delta^{11}\text{B}$ pour les eaux souterraines et l'effluent composite de STEU.	144
Figure 4.12 :	Fréquence de détection des pesticides sur les 26 échantillons d'eau souterraine et les 2 échantillons d'effluents de STEU.	146
Figure 4.13 :	Gammes de concentrations des pesticides quantifiés sur les 26 échantillons d'eau souterraine et les 2 échantillons d'effluents de STEU.	147
Figure 4.14 :	Variations isotopiques des eaux souterraines en $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ et $\delta^{11}\text{B}$.	150
Figure 4.15 :	Répartition spatiale des concentrations en simazine et somme des pesticides analysés	153
Figure 4.16 :	Concentrations en nitrates dans le Buffalon et valats de la zone d'étude en hiver 2021.	155
Figure 4.17 :	Modèle hydrogéochimique $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$.	159
Figure 4.18 :	Synthèse des traceurs retenus pour l'étude de l'origine des nitrates en contexte mixte agricole/urbain.	165

Chapitre 5

Figure 5.1 :	Signatures isotopiques moyennes en $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ des eaux souterraines et en $\delta^{15}\text{N}$ des sols.	171
Figure 5.2 :	Protocole d'extraction du bore des sols pour analyse isotopique du $\delta^{11}\text{B}$.	175
Figure 5.3	Carte pédologique de la zone d'étude et des parcelles prélevés selon le type de culture au moment du prélèvement.	176
Figure 5.4 :	Texture des sols représentatifs du secteur d'étude.	177
Figure 5.5 :	Cinétique de réaction d'un mélange eau-sol sur l'échantillon TP705 pendant 8h sur les paramètres pH, potentiel d'oxydo-réduction Eh, les concentrations normalisées en chlorures, nitrates, nitrites et ammonium.	180
Figure 5.6 :	Évolution des paramètres physico-chimiques et des concentrations en composés azotés labiles.	181
Figure 5.7 :	Évolution des concentrations en chlorures, nitrates, nitrites et ammonium selon le type d'intrant, pendant 72h.	185
Figure 5.8 :	Gammes de variations des signatures isotopiques en $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ des extractions de sols et en $\delta^{15}\text{N}$ -sol des échantillons de sols totaux.	188
Figure 5.9 :	Concentrations des nitrates extraits des sols sur les échantillons prélevés durant l'été 2021, l'été 2022 et en mars 2023.	190

Figure 5.10 :	Variations de concentrations en nitrates, nitrites et ammonium des extractions le long de profils de sols allant de 0 à 60 cm.	192
Figure 5.11 :	Synthèse des signatures isotopiques en $\delta^{15}\text{N}$ des eaux souterraines, des extractions de sols et des sols totaux.	195
Figure 5.12 :	Signature isotopique en $\delta^{11}\text{B}$ des extractions des sols selon les concentrations en bore extrait.	197
Figure 5.13 :	Comparaison de la signature isotopique en $\delta^{11}\text{B}$ des extractions de bore des sols et des eaux souterraines.	199
Figure 5.14 :	Dynamique de transfert des nitrates depuis la zone non-saturée vers la nappe.	202

Chapitre 6

Figure 6.0 :	Graphical abstract.	206
Figure 6.1 :	Hydrogeological map of the study area.	212
Figure 6.2 :	Plot of the Br/Cl ratio (x1000) versus chloride concentrations (mmol.L^{-1}) from groundwater and urban wastewater samples.	219
Figure 6.3	Concentrations of detected pharmaceuticals in groundwater samples and WWTP effluent, classified according to their partition coefficient ($\log P$).	220
Figure 6.4 :	Variations of boron isotopic signatures $\delta^{11}\text{B}$ ($\%$ vs NBS951) and 1/B concentrations ($\text{L}/\mu\text{g}$).	224
Figure 6.5 :	Correlation between gadolinium and chloride concentrations and derived mixing fractions	226
Figure 6.6 :	Plume spatial extent based on the multi-tracer approach and evolution of the detected pharmaceutical compounds along the plume transect.	229
Figure 6.7 :	Profils normalisés des terres sur les eaux souterraines et l'effluents de station d'épuration.	234
Figure 6.8 :	Représentation des principaux mécanismes de dégradation des molécules pharmaceutiques lors du transfert depuis les eaux de surface vers la nappe.	236
Figure 6.9 :	Comparaison des paramètres entre l'effluent de la STEU et le forage P1.	239
Figure 6.10 :	Évolution des concentrations pharmaceutiques en fonction des concentrations en gadolinium.	241
Figure 6.11 :	Évolution des concentrations pharmaceutiques du groupe 1 en fonction de la distance à la source.	242
Figure 6.12 :	Synthèse des investigations sur le panache de contaminants émergents lié à l'infiltration d'effluents d'eaux usées traitées dans la nappe.	246

Chapitre 7

Figure 7.1 :	Carte hydrogéologique de la zone d'étude.	252
Figure 7.2 :	Carte d'occupation du sol sur le secteur d'étude.	254
Figure 7.3	Méthodologie pour l'identification de l'origine des masses d'eau et des sources de contaminations sur le captage	257
Figure 7.4 :	Caractérisation des faciès géochimiques des eaux de surface et eaux souterraines.	260
Figure 7.5 :	Évolution des nitrates dans les eaux souterraines.	262
Figure 7.6 :	Variation de la signature isotopique en $\delta^{11}\text{B}$ en fonction de $1/\text{B}$ et du ratio B/Cl des eaux souterraines.	264
Figure 7.7 :	Signature des isotopes stables de la molécule d'eau $\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$ pour les échantillons d'eau de surface et d'eau souterraine.	266
Figure 7.8 :	Fréquence de détection des molécules organiques sur les eaux de surface et les eaux souterraines.	268
Figure 7.9 :	Évolution de la signature isotopique en $\delta^{11}\text{B}$ et fonction de la somme des pesticides et produits de dégradation mesurés.	272
Figure 7.10 :	Évaluation empirique des traceurs selon leur utilisation en contexte agricole ou urbain.	276
Figure 7.11 :	Arbre décisionnel empirique pour la définition du cadre géologique de la zone d'étude.	278
Figure 7.12 :	Arbre décisionnel empirique pour la définition du contexte hydrogéologique local.	279
Figure 7.13 :	Arbre décisionnel empirique pour l'étude des eaux de surfaces susceptibles d'être des vecteurs de contamination des eaux souterraines.	280
Figure 7.14 :	Arbre décisionnel empirique pour l'identification des sources de contamination à investiguer.	281
Figure 7.15 :	Synthèse des traceurs utilisés dans la présente étude pour déterminer l'origine des masses d'eau, l'origine des contaminants, le transfert de ces contaminants et les processus susceptibles de les affecter au sein de l'aquifère.	289

Liste des tableaux

Tableau 1.1	Limites et références de qualité des éléments étudiés dans les travaux de cette thèse	34
Tableau 2.1	Concentrations en mg.kg ⁻¹ des standards de références utilisés pour la normalisation des terres rares	66
Tableau 2.2	Méthodes analytiques	68
Tableau 2.3	Liste des résidus pharmaceutiques de la méthode d'analyse LCMS/MS	72
Tableau 2.4	Liste des pesticides de la méthode d'analyse LCMS/MS	74
Tableau 3.1	Synthèse des paramètres physico-chimiques (conductivité électrique à 25°C, pH et potentiel RedOx), des eaux prélevées en période de hautes-eaux 2021	97
Tableau 4.1	Pile hydro-stratigraphique des principales formations de la zone des captages de Pazac, Fesc, Mugues et La Tombe	118
Tableau 4.2	Paramètres physico-chimiques moyens des différentes formations	127
Tableau 4.3	Caractéristiques géochimiques et isotopiques des différents pôles géochimiques identifiés sur le secteur d'étude	162
Tableau 5.1	Synthèse des paramètres utilisés pour l'analyse des sols et extractions de sols	174
Tableau 6.1	Physical and chemical parameters, major and minor elements concentrations	217
Tableau 6.2	Data for organic tracers (carbamazepine (CBZ) and epoxy-carbamazepine (ECBZ)), REE (neodymium, gadolinium, dysprosium), gadolinium anomaly (Gd/Gd*), boron concentrations and $\delta^{11}\text{B}$	221
Tableau 7.1	Paramètres physico-chimiques moyens des différentes formations	259
Tableau 7.2	Nombre de détections de molécules organiques sur les eaux souterraines et les eaux de surface	267
Tableau 7.3	Évaluation du coût approximatif d'une étude multi-traceurs dans un contexte agricole	284
Tableau 7.4	Évaluation du coût approximatif d'une étude multi-traceurs dans un contexte urbain	284
Tableau 7.5	Évaluation du coût approximatif d'une étude multi-traceurs dans un contexte mixte urbain-agricole	285

Liste des annexes

Annexe 1	Limites de qualité des eaux destinées à la consommation humaine	319
Annexe 2	Liste des abréviations des molécules organiques	322
Annexe 3	Tableaux de données du Chapitre 3 (Vistrenque)	323
Annexe 4	Tableaux de données du Chapitre 4 (Lédenon)	328
Annexe 5	Tableaux de données du Chapitre 5 (mélanges eau-sol)	334
Annexe 6	Tableaux de données du Chapitre 7 (Générac)	337
Annexe 7	Annexes de l'article (Chapitre 6)	342
Annexe 8	Résumé étendu	358
Annexe 9	Détail des engrais appliqués sur le secteur de Lédenon	365
Annexe 10	Évaluation des différents traceurs	367

Chapitre 1

Introduction générale et contexte de l'étude

Table des matières du chapitre

1.1 Les ressources en eaux souterraines : un enjeu majeur	28
1.1.1 À l'échelle mondiale.....	28
1.1.2 À l'échelle de la France	31
1.2 La contamination des aquifères	34
1.2.1 Principaux contaminants	34
1.2.1a Les nitrates.....	35
1.2.1b Les pesticides.....	36
1.2.1c Les contaminants émergents.....	36
1.2.2 Origines des contaminants	37
1.2.2a L'origine agricole.....	38
1.2.2b L'origine urbaine.....	38
1.2.2c L'origine industrielle (hors agro-industrie).....	39
1.2.3 Cadre réglementaire et protection des captages.....	39
1.3 Exemples d'utilisation de l'approche multi-traceurs.....	41
1.4 Limites actuelles.....	43
1.5 Définition du multi-traçage	45
1.6 Présentation de la problématique de la thèse.....	46

1.1 Les ressources en eaux souterraines : un enjeu majeur

1.1.1 À l'échelle mondiale

Les masses d'eaux souterraines correspondent à 99% de la ressource en eau douce disponible sous forme liquide sur Terre. Elles présentent des enjeux majeurs pour l'accès à l'eau potable, l'irrigation, les industries, la biodiversité et l'adaptation au changement climatique (UNESCO, 2022)

Près de la moitié de l'approvisionnement mondial en eau potable provient des eaux souterraines. Les eaux souterraines permettent notamment le développement des populations dans certains milieux déficitaires en eau de surface (UNESCO, 2022). Le secteur agricole est le secteur prélevant le plus grand volume d'eau souterraine dans le monde (près de 70% en 2017, données AQUASTAT; Döll et al., 2012; Siebert et al., 2010). Sur l'ensemble de l'eau utilisée pour l'irrigation des terres agricoles, 25% provient des eaux souterraines (**Figure 1.1**). Certaines régions du monde, telles que l'Amérique du Nord et l'Asie du Sud, dépendent fortement de cette ressource pour l'agriculture. Les eaux souterraines jouent également un rôle de soutien des écosystèmes, notamment avec l'alimentation des cours d'eaux par les eaux de la nappe, permettant le développement de la biodiversité (Griebler and Avramov, 2015).

Les eaux souterraines sont un levier majeur de la réalisation des différents objectifs du développement durable fixés par les Nations Unies (United Nations, 2015). Cette ressource permet de garantir l'accès des populations à des services d'alimentation en eau et d'assainissement gérés de façon durable (objectif n° 6). Elle contribue par ailleurs à l'éradication de la pauvreté (objectif n° 1), à la sécurité alimentaire (objectif n° 2), à l'égalité des sexes (objectif n° 5), à agir pour que les villes et établissements humains soient résilients et durables (objectif n° 11), à la lutte contre le changement climatique (objectif n° 13) et à la protection des écosystèmes terrestres (objectif n° 15) (Gleeson et al., 2020; United Nations, 2015).

Bien qu'invisible, cette ressource est sujette à de fortes pressions, aussi bien d'un point de vue qualitatif que quantitatif. L'accroissement de la population mondiale et l'augmentation des besoins agricoles vont entraîner un accroissement des pressions exercées sur la ressource en eau (Anderson et al., 2020; Hunter et al., 2017). Ces pressions sont amplifiées par les effets du changement climatique, entraînant une modification des régimes de précipitation et de recharge des aquifères (Jasechko et al., 2024; Xanke and Liesch, 2022). La compréhension et la préservation de ces ressources représente donc un enjeu majeur à l'échelle mondiale.

La problématique générale de la qualité des eaux souterraines présente des enjeux de recherches actuels. En 2019, une liste des 23 questions non résolues en hydrologie a été établie par un consortium de 230 scientifiques afin d'harmoniser les efforts de recherches internationaux sur la question de l'eau (Blöschl et al., 2019). Parmi ces questions, les propositions 14 et 15 s'inscrivent dans la démarche de préservation de la qualité des ressources en eau :

- Question 14 : Quels sont les facteurs qui contribuent à la persistance à long terme des sources responsables de la dégradation de la qualité de l'eau ?
- Question 15 : Quels sont l'étendue, le devenir et l'impact des contaminants émergents et comment les pathogènes microbiens sont-ils éliminés ou inactivés dans le sous-sol ?

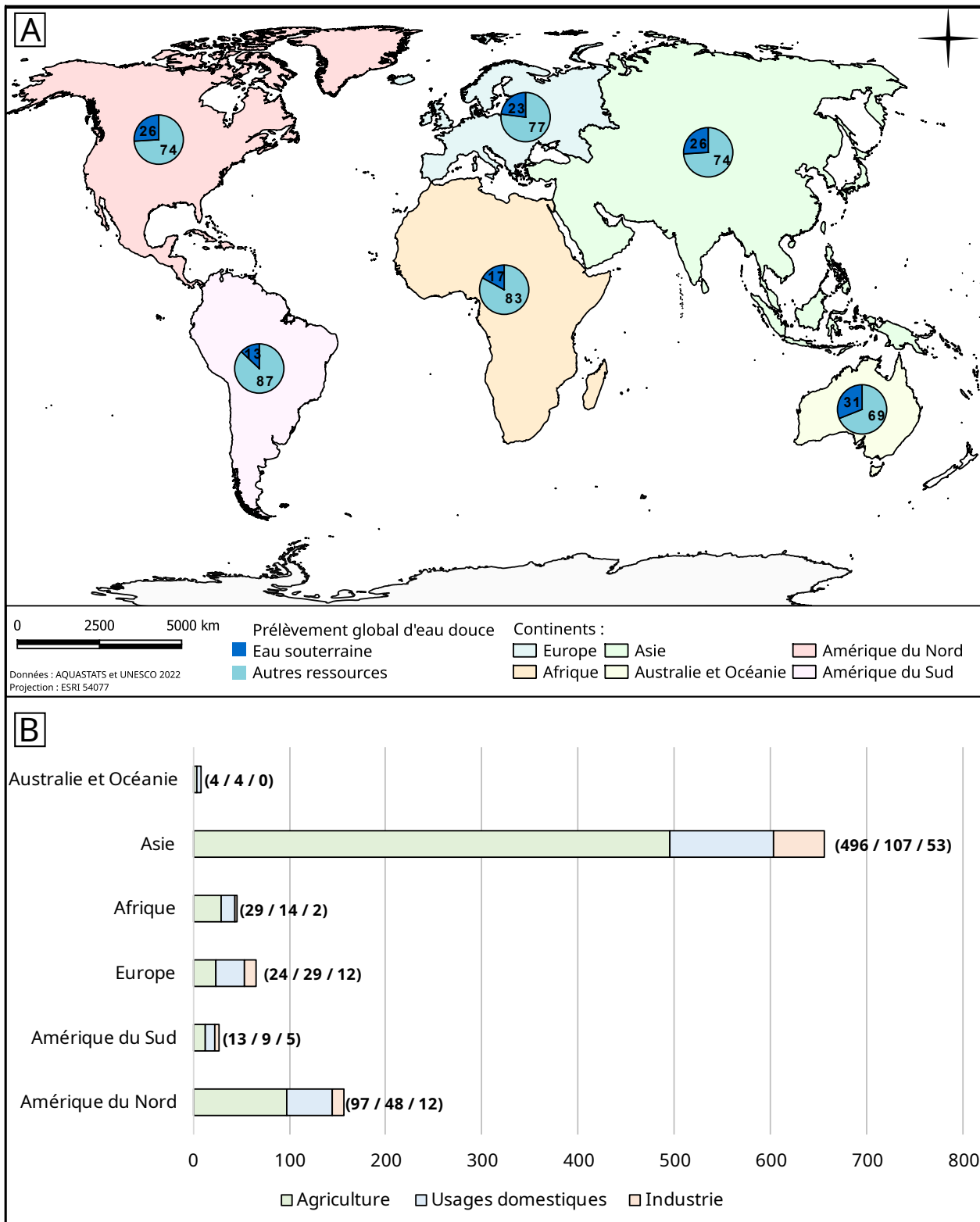


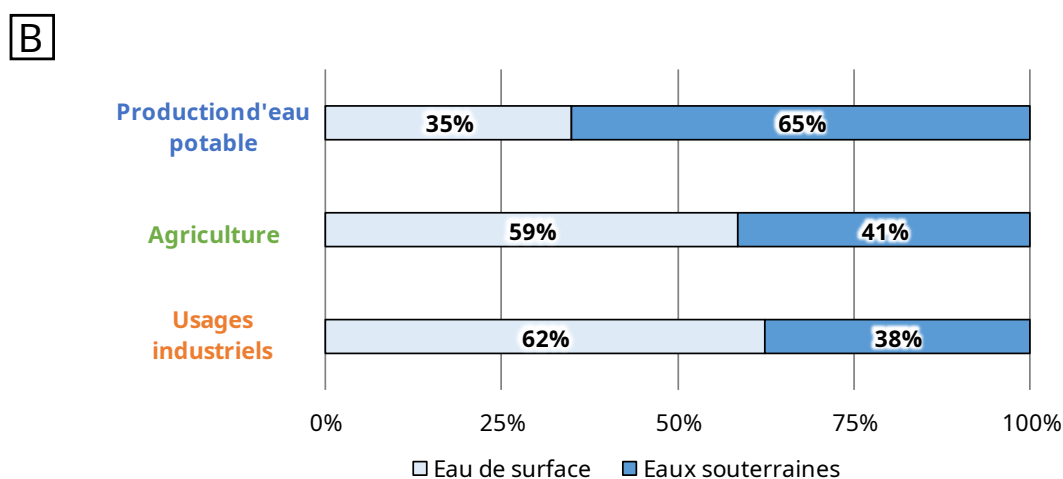
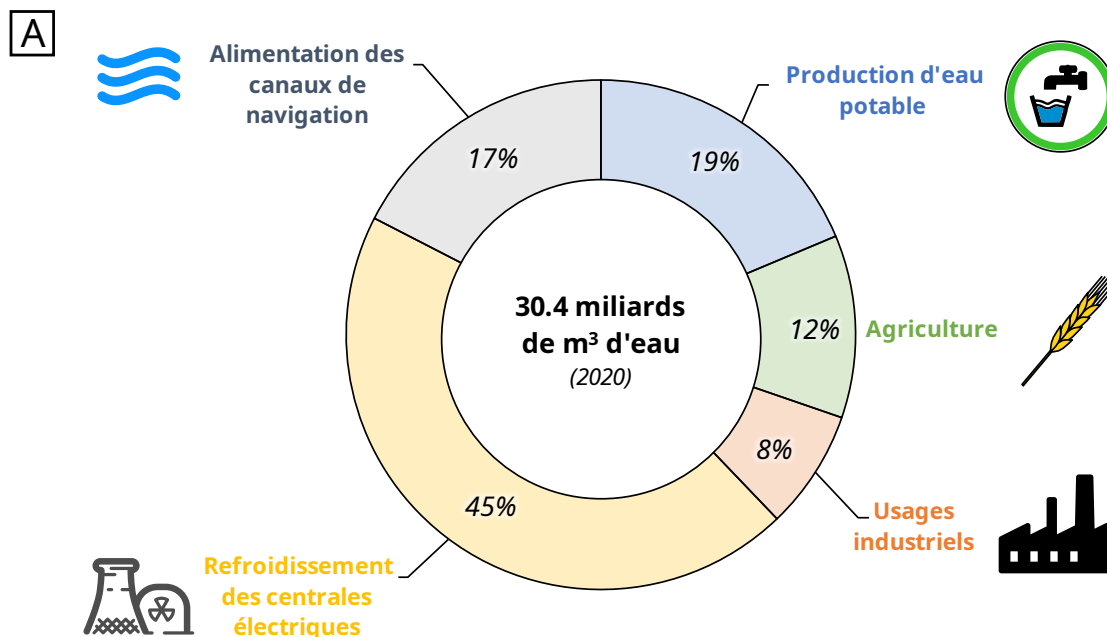
Figure 1.1 - Usages et prélèvements des eaux souterraines dans le monde : [A] Carte des proportions des eaux souterraines prélevées par rapport à l'ensemble des prélèvements d'eau douce, selon les continents, [B] Prélèvements en eaux souterraines dans le monde par secteurs d'activité, en km³/an (données AQUASTATS et UNESCO 2022 sur l'année 2017).

1.1.2 À l'échelle de la France

En France, les prélèvements d'eau douce représentent 30,4 milliards de m³ en 2020 (**Figure 2**, SDES, 2022). À eux seuls, les prélèvements pour le refroidissement des centrales nucléaires et l'alimentation des canaux représentent 62% des prélèvements totaux (soit 18,9 milliards de m³), exclusivement d'eau de surface. La majeure partie de cette eau est restituée au milieu aquatique et n'est pas consommée.

Les prélèvements d'eau douce, hors refroidissement des centrales nucléaires et alimentation des canaux, sont répartis en trois catégories :

- l'alimentation en eau potable (AEP) et les usages domestiques, correspondant à 49% des prélèvements d'eau de surface et eau souterraine,
- l'agriculture, utilisant l'eau pour l'irrigation des cultures et l'alimentation du bétail, correspond à 31% des prélèvements totaux,
- l'industrie, comprend les procédés industriels, l'agro-industrie, les prélèvements pour la production d'eau minérale en bouteille, et les centrales électriques. Le secteur industriel correspond à 20% de la consommation d'eau douce.



Données : France entière, année 2020
 Source : Office français de la biodiversité (OFB), Banque nationale des prélèvements quantitatifs en eau (BNPE).

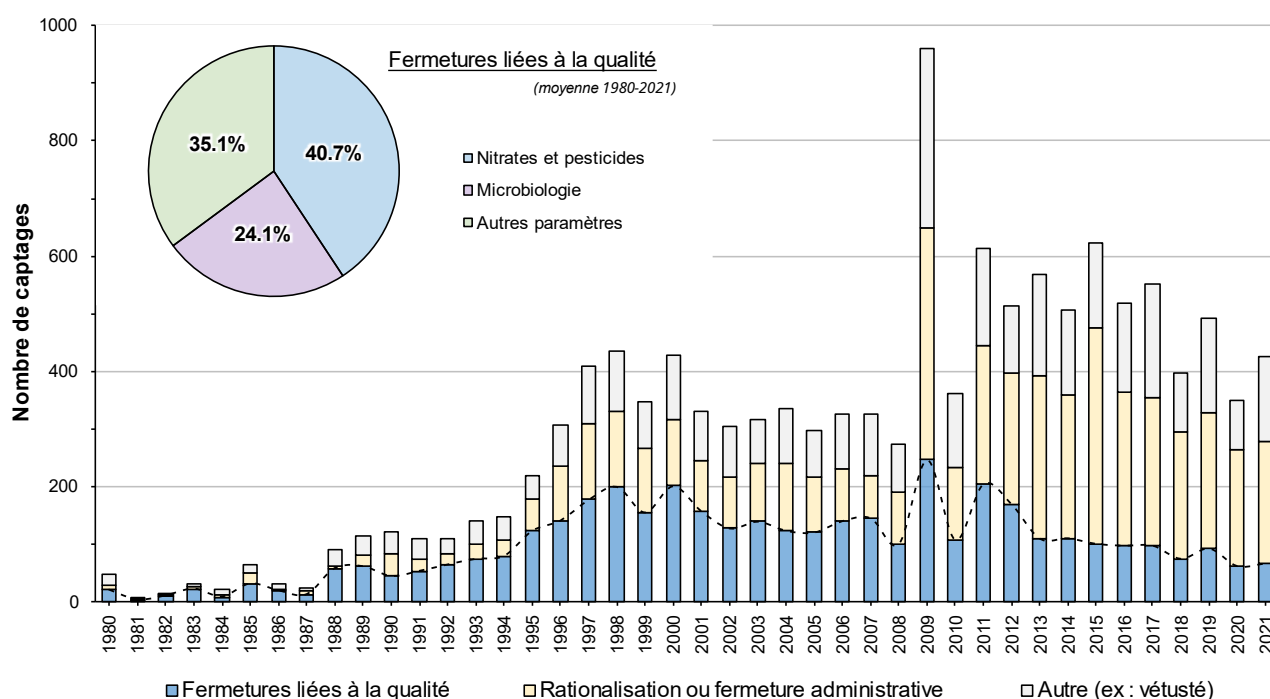
Figure 1.2 - Prélèvements d'eau douce en France, sur l'année 2020 : [A] Répartition des prélèvements d'eau douce selon les usages [B] Pourcentages d'utilisation des eaux de surface et des eaux souterraines pour l'alimentation en eau potable, l'agriculture et l'industrie (modifiés d'après rapport SDES 2023, sources de données : Office français de la biodiversité (OFB), Banque nationale des prélèvements quantitatifs en eau (BNPE)).

L'alimentation en eau potable provient à 65% des eaux souterraines et est assurée par plus de 37 700 captages AEP (**Figure 1.2, B**). Les prélèvements restants sont réalisés par des prises d'eau de surface (rivière, lacs, etc.).

Les ressources en eaux sont soumises à de fortes contraintes tant d'un point quantitatif que qualitatif. Le changement climatique a un impact sur les régimes de précipitation, l'évapotranspiration et les mécanismes de recharge des eaux souterraines (Chauveau et al.,

2013; Green et al., 2011; Jasechko et al., 2024; Kumar, 2012; Xanke and Liesch, 2022). Ces effets se font déjà ressentir en Europe et en France, avec une baisse du stock d'eau dans les nappes et des situations de sécheresse (Xanke and Liesch, 2022). Les prévisions concordent pour une augmentation future de la durée et la sévérité de sécheresses pluri-annuelles (Samaniego et al., 2018). La gestion qualitative des masses d'eaux souterraines doit donc anticiper ces changements. La tendance globale étant à la diminution du volume des nappes, une plus grande rigueur sera de mise concernant la qualité des ressources en eau vis-à-vis des polluants.

Sur la période allant de 1980 à 2021, 12600 captages AEP ont été fermés pour cause de dégradation de la qualité (SDES, 2022). Parmi ces contaminations, le dépassement des normes en nitrates et/ou pesticides est responsable de 40,7% des fermetures (**Figure 1.3**). La problématique de la qualité de l'eau souterraine fait l'objet de la présente étude.



Données : France entière
Source : SDES 2023, Système d'information sur l'eau.

Figure 1.3 - Évolution du nombre de fermetures de captages AEP en France entre 1980 et 2021 et détail de fermetures liées à la qualité (données SIDES 2023).

1.2 La contamination des aquifères

1.2.1 Principaux contaminants

La présence de composés organiques ou inorganiques en trop grandes concentrations peut être responsable de la dégradation de la qualité des eaux. Les principales substances responsables de pollutions des eaux souterraines sont les nitrates, les pesticides, les résidus pharmaceutiques, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les métaux lourds (Burri et al., 2019). Pour les principaux contaminants, des études sur leur toxicité et sur les conséquences sanitaires ont permis de mettre en place des normes de potabilité pour l'eau destinée à la consommation humaine (directives 80/778/CEE et 98/83/CE, avec refonte en 2020 via la directive UE 2020/2184). Cependant, la découverte et l'étude de nouveaux contaminants nécessite des mises à jour régulières des limites de qualité. En l'état des connaissances actuelles, certains contaminants sont à l'étude et ne possèdent pas de normes définies. Il s'agit des contaminants émergents (Morin-Crini et al., 2022). Les normes de qualités relatives aux éléments mentionnés dans ce travail de thèse sont présentées dans le **tableau 1.1**. L'ensemble des limites de qualité pour les eaux brutes destinées à la consommation humaine en France est présenté en **Annexe 1**. À noter l'absence de limite de qualité pour les résidus pharmaceutiques.

Parmi l'ensemble des contaminants susceptibles de dégrader la qualité des masses d'eaux souterraines, un focus sera fait sur les nitrates, les pesticides et les contaminants émergents.

Tableau 1.1 - Limites et références de qualité des éléments étudiés dans les travaux de cette thèse (Arrêté du 11 janvier 2007, modifié par l'arrêté du 30 décembre 2022).

Limites de qualité des eaux destinées à la consommation humaine

Paramètre	Limite	Unité
Bore (B^{3+})	1,5	mg/L
Fluorures (F^-)	1,5	
Nitrates (NO_3^-)	50	
Nitrites (NO_2^-)	0,5	
Pesticides (par substance individuelle)	0,1	μ g/L
Pesticides totaux	0,5	

Paramètre	Limite	Unité
Ammonium (NH ₄ ⁺)	0,1	mg/L
Chlorures (Cl ⁻)	250	
Sodium (Na ⁺)	200	
Sulfates (SO ₄ ²⁻)	250	
Conductivité électrique	≥ 180 et ≤ 1 000	μS/cm à 20°C
	ou ≥ 200 et ≤ 1 100	μS/cm à 25°C
pH	≥ 6,5 et ≤ 9	Unité pH
Température	25	°C

1.2.1a Les nitrates

Parmi les contaminants inorganiques, les nitrates font partie des éléments les plus étudiés. Les nitrates sont des anions, de formule NO₃⁻, présents naturellement dans l'environnement avec des concentrations pouvant aller jusqu'à 13 mg.L⁻¹ (Burkart and Kolpin, 1993; Buškulić et al., 2023). Les nitrates et composés azotés solubles associés (ammonium, NH₄⁺ et nitrites, NO₂⁻) sont indispensables aux cycles biogéochimiques et au développement de la biodiversité (Stein and Klotz, 2016). Cependant, l'apport excessif d'intrants agricoles (fumier, engrais) ou le rejet d'effluents urbains (effluents de stations d'épuration, effluents de fosses septiques ou eaux non traitées), sont susceptibles d'augmenter les concentrations en NO₃⁻ dans l'environnement. Les composés azotés sont lessivés vers les eaux de surface ou transférés dans les nappes d'eau souterraine (Bijay-Singh and Craswell, 2021). Un déséquilibre des concentrations en NO₃⁻ peut entraîner des conséquences sur les écosystèmes et sur la potabilité de l'eau. À trop forte concentration, les nitrates provoquent une eutrophisation des cours d'eaux, affectant la faune et flore locale (Dodds and Smith, 2016). Du point de vue sanitaire, la consommation d'une eau fortement chargée en NO₃⁻ peut entraîner des cas de méthémoglobinémie chez le nourrisson ; elle est associée statistiquement à une augmentation du risque de cancers colorectaux, d'anomalies de fermeture du tube neural et de maladies thyroïdiennes (Ward et al., 2018). La norme de potabilité en nitrates, nitrites et ammonium est respectivement de 50 mg.L⁻¹, 0,5 mg.L⁻¹ et 0,1 mg.L⁻¹ (ou 0,5 mg.L⁻¹ si l'origine naturelle est démontrée).

1.2.1b Les pesticides

Les produits phytosanitaires sont employés afin de protéger les cultures de certaines espèces végétales ou d'insectes pouvant endommager les récoltes. Ils peuvent être appliqués de manière curative ou préventive sur les cultures. L'utilisation de pesticides et herbicides présente des conséquences néfastes sur les écosystèmes et la qualité de l'eau (Kumar et al., 2023).

La tendance générale est à la diminution et la régulation sur le long terme de l'utilisation des pesticides (Burri et al., 2019; Lamichhane et al., 2016; Robinson et al., 2020). Cependant, l'actualité récente montre un déphasage entre les connaissances scientifiques sur les risques environnementaux associés aux pesticides et le système réglementaire associé aux besoins techniques et économiques (Sgolastra et al., 2020; Topping et al., 2020). De plus, la persistance de certaines molécules dans les eaux souterraines entraîne une dégradation de la qualité de la ressource. Par exemple, l'atrazine est un herbicide de la famille des triazines (Singh et al., 2018; Vonberg et al., 2014). Cette molécule a été interdite en Europe en 2003, mais de fortes concentrations sont toujours détectables dans les eaux souterraines, liées à la persistance de la molécule dans l'environnement (Vonberg et al., 2014).

De plus en plus de publications mettent en évidence un lien entre l'exposition aux pesticides et différentes maladies chroniques (endocriniennes, cancéreuses, neurologiques, etc. Chang et al., 2023; Leon et al., 2019; Yang et al., 2023). Les normes de potabilité actuelles pour les pesticides sont de $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ par substance individuelle et de $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour la somme des pesticides analysés.

L'étude des métabolites et produits de dégradation des pesticides met également en évidence la complexité de ce type de contamination. La recherche et l'analyse de nouveaux composés dans les eaux destinées à la consommation humaine révèlent la présence de substances susceptibles de présenter un risque sanitaire pour les populations exposées. Un exemple récent concerne l'occurrence du chlorothalonil R471811, un métabolite du chlorothalonil, à la suite d'un screening réalisé à l'échelle de la France lors de campagnes entre 2020 et 2022 (ANSES, 2023).

1.2.1c Les contaminants émergents

L'amélioration des techniques analytiques et la diversification des composés étudiés a mis en évidence la présence de nouveaux contaminants dans l'environnement (McBean, 2019), dits contaminants émergents. Pour ces contaminants émergents, il n'existe actuellement aucune réglementation exigeant une surveillance ou une déclaration publique de leur présence dans notre approvisionnement en eau ou nos eaux usées (Morin-Crini et al., 2022). Selon l'agence Américaine de Protection de l'Environnement (EPA) les contaminants émergents sont : *"une substance chimique ou un matériau qui, en raison de son origine récente ou d'une nouvelle voie d'accès qui s'est développée, et pour lequel il n'existe pas de normes sanitaires publiées, constitue une menace perçue, potentielle ou réelle pour la santé humaine ou l'environnement"* (US EPA, 2012).

Les contaminants émergents regroupent plusieurs substances et familles de molécules (Morin-Crini et al., 2022), à savoir :

- les pesticides → fongicides, herbicides, insecticides, etc. (bien qu'étudiés depuis de nombreuses années, certaines études classent parfois les pesticides comme contaminants émergents),
- les résidus pharmaceutiques → antibiotiques, anti-inflammatoires, hormones, β bloquants, produits vétérinaires, etc.,
- les produits cosmétiques et produits d'entretien → ingrédients des cosmétiques (e.g. : bisphénol, parabène), filtres UV, désinfectant, etc.
- les substances industrielles → composés perfluorés, surfactants, nanoparticules, etc., les agents biologiques → bactéries multirésistantes, agents pathogènes, etc.,
- les polluants organiques persistants (POP) → dioxines, hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), etc.,
- autres substances → terres rares (gadolinium), métalloïdes, micro plastiques, etc.

1.2.2 Origines des contaminants

La contamination des eaux souterraines présente plusieurs origines.

Certains contaminants sont présents naturellement dans l'environnement et peuvent avoir une origine géologique. C'est, par exemple, le cas pour certains captages dans l'aquifère de la Craie du Nord de la France. Une contamination au sélénium (Se) a été identifiée comme étant liée à la mise sous couverture de l'aquifère par une couche d'argiles enrichie en Se (Cary et al., 2014).

Cependant, ce type d'exemple reste rare et la majeure partie des contaminations observées dans les nappes ont une origine anthropique. Plusieurs sources de dégradation de la qualité des eaux peuvent être définis en plusieurs catégories (Burri et al., 2019) : l'agriculture, les rejets urbains et les rejets industriels.

La présente étude se focalise sur les contaminants issus des activités agricoles et des rejets urbains (**Figure 1.4**).

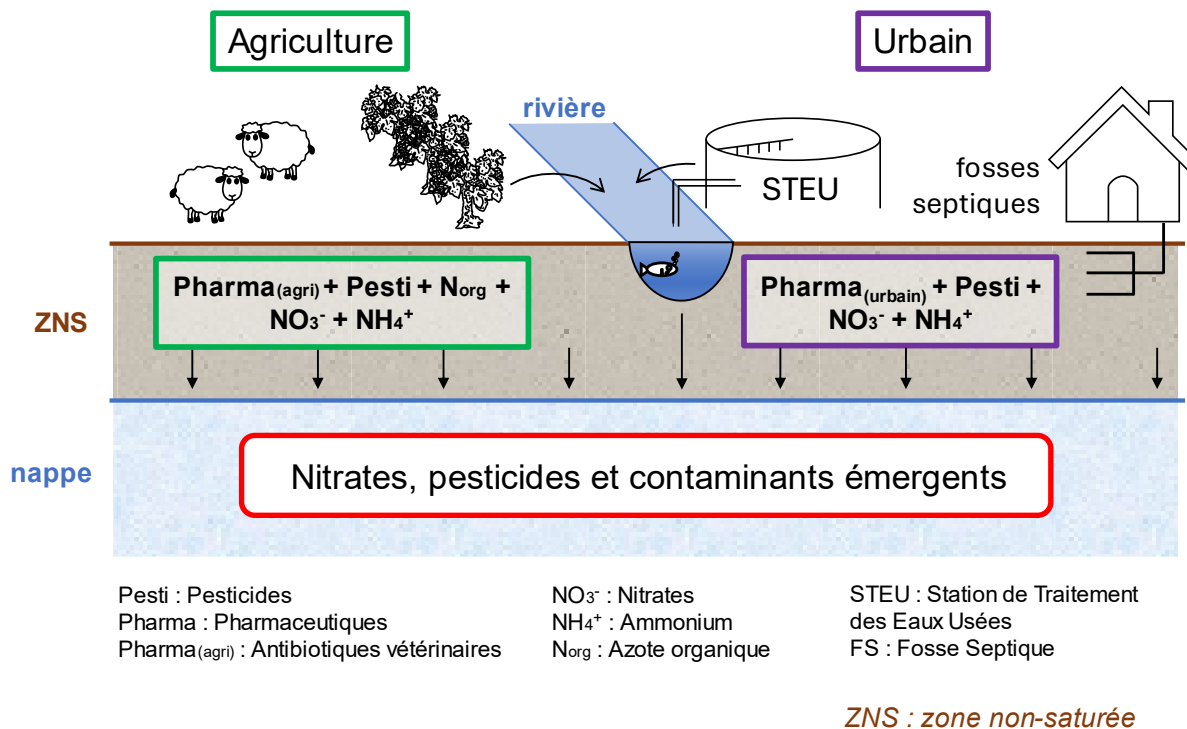


Figure 1.4 - Modèle conceptuel des sources et contaminants d'intérêt dans le cadre de la présente étude.

1.2.2a L'origine agricole

À la sortie de la Seconde Guerre mondiale, un accroissement des volumes produits dans l'agriculture a été observé afin de répondre à l'augmentation de la population et de la demande (Van Der Ploeg et al., 1997). En conséquence, un remembrement et une intensification de l'utilisation d'engrais chimiques (azote et phosphore) et de pesticides ont été mis en place pour augmenter les rendements. L'utilisation d'engrais azotés a eu pour répercussion des pollutions diffuses en nitrates dans les eaux souterraines (Bijay-Singh and Craswell, 2021). Ces pollutions peuvent par ailleurs être couplées à des pollutions diffuses en pesticides (Sassine et al., 2017).

En parallèle, le traitement du bétail par des produits pharmaceutiques vétérinaires représente également une source de contaminants émergents potentiels dans l'environnement (Kovalakova et al., 2020; Mooney et al., 2021).

1.2.2b L'origine urbaine

Le rejet d'effluents urbains dans l'environnement peut être une source de contaminants pour les eaux souterraines. En l'absence d'infrastructures adaptées, les rejets d'eaux usées non traitées sont à l'origine de la dégradation des milieux aquatiques (Holeton et al., 2011; Singh et al., 2020). Ces rejets peuvent être à l'origine de nitrates et matière organique susceptibles d'induire une eutrophisation des cours d'eau (Holeton et al., 2011). Ils peuvent aussi introduire des bactéries ou virus pouvant poser des risques sanitaires (Touron et al., 2007).

Pour les pays où un réseau de stations de traitement des eaux usées (STEU) est en place, les effluents peuvent être sources de contaminants émergents dans l'environnement (Khasawneh and Palaniandy, 2021; McCance et al., 2018). Les STEU n'ont cependant pas pour objectif d'abattre les teneurs en résidus pharmaceutiques. Bien que l'abattement soit non négligeable, certaines molécules sont retrouvées dans les eaux souterraines. En cas de dysfonctionnement, les STEU peuvent également être une source de nitrates.

Les systèmes d'assainissement non-collectifs (ex : fosses septiques) peuvent être des sources locales et directes de contaminations des aquifères (James et al., 2016).

1.2.2c L'origine industrielle (hors agro-industrie)

Les contaminations liées aux sources industrielles dépendent du type d'activité (Burri et al., 2019). Par exemple, le phénomène de drainage minier acide, lié à l'oxydation des sulfures des extractions minières, entraîne une acidification des cours d'eau (Alvarenga et al., 2021). Ces effluents miniers sont susceptibles de contaminer les eaux souterraines.

Les rejets de certains effluents industriels sont à l'origine de contaminants émergents spécifiques dans l'environnement. C'est le cas, par exemple, des substances per- et polyfluoroalkylées, dites PFAS (Xu et al., 2021).

1.2.3 Cadre réglementaire et protection des captages

La diversité et la multiplicité des sources de contaminants dans l'environnement nécessitent la mise en place d'outils de gestion de la ressource en eau. Pour cela, des politiques communautaires sont fixées à l'échelle nationale et internationale. En Europe, la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) définit les objectifs pour un bon état qualitatif et quantitatif des masses d'eaux (EU, 2000). La directive fille de 2006 transpose les objectifs de la DCE aux eaux souterraines (EU, 2006). La DCE et sa directive fille mettent en place des objectifs visant à obtenir, ou maintenir, un bon état des masses d'eau, à plusieurs horizons (2010-2015, 2016-2021, 2022-2027). La Drinking Water Directive (DWD), adoptée en 1998 et révisée en 2020, définit quant à elle un cadre réglementaire relatif à la qualité de l'eau potable fournie aux consommateurs (EU, 1998, 2020).

En France, la DCE s'inscrit dans la continuité de plusieurs lois sur l'eau :

- loi de 1964 sur les bassins versants et la création des Agences de l'Eau,
- loi de 1992 avec la mise en place des Schémas Directeurs d'Aménagement et de Gestion des Eaux (SDAGE),
- lois de 2004 et 2006 pour la mise en application de la DCE.

La notion de captage prioritaire est définie à la suite du Grenelle de l'Environnement en 2009 (en lien avec l'article 21 de la Loi sur l'Eau et les Milieux Aquatiques (LEMA, 2006)). Ce sont des captages qui présentent une dégradation de la qualité de l'eau et ils sont prioritaires vis-à-vis des actions de reconquête de la qualité des milieux. En France, près de 1000 captages prioritaires sont inscrits en France dans le cadre du SDAGE 2021-2027. Le département du Gard comporte actuellement 25 captages prioritaires, dont ceux de Lédénon et de la Fontaine de Générac. Ces deux captages sont typiques des captages prioritaires dans les dépôts de plaine alluviale en milieux ruraux semi-urbanisés.

Afin de mettre en place des plans d'action visant à améliorer la qualité de la ressource en eau exploitée par ces captages, il est primordial de connaître l'origine des contaminants et leur dynamique de transfert dans les nappes. L'une des approches proposées pour définir l'origine des contaminants dans les aquifères est l'approche par multi-traçage, objet de la présente étude.

1.3 Exemples d'utilisation de l'approche multi-traceurs

Les nitrates font partie des contaminants les plus étudiés dans la littérature scientifique, avec 3552 publications recensées sur Science Direct de 1981 à 2023 (**Figure 1.5**). Les isotopes de l'azote des nitrates (l'azote-15 et l'oxygène-18 $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$) se sont révélés être de bons traceurs d'origine des nitrates dans les eaux souterraines (Hosono et al., 2013; Lorette et al., 2022; Matiatos, 2016; Mattern et al., 2011). La signature isotopique des nitrates va varier en fonction de leur origine (Kendall, 1998) :

- l'azote atmosphérique,
- les engrais appliqués sous forme de nitrates directement,
- les nitrates issus de la nitrification d'engrais synthétiques,
- les nitrates issus de la nitrification d'engrais organiques ou d'eaux usées humaines,
- les nitrates issus de la nitrification des sols.

Cependant, l'étude de l'origine des contaminants peut se révéler complexe lorsque plusieurs sources se superposent (Widory et al., 2005; Xue et al., 2009). Pour les nitrates, l'utilisation du $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ seul ne permet pas de distinguer efficacement les nitrates issus d'engrais organiques de ceux issus d'eaux usées humaines. Pour cela, d'autres traceurs, comme le par exemple $\delta^{11}\text{B}$, doivent être utilisés (Briand et al., 2017; Kruk et al., 2020; Widory et al., 2013).

Le multi-traçage consiste en l'utilisation de plusieurs paramètres permettant de discriminer la source du ou des contaminants recherchés.

Les traceurs peuvent être de différentes natures :

- élémentaires → éléments majeurs, mineurs et traces (McCance et al., 2021), rapports élémentaires comme le Br/Cl (Naily and Sudaryanto, 2018; Samantara et al., 2015), des éléments traces métalliques (Khaska et al., 2018), des terres rares (Boester and Rude, 2020),
- isotopiques → les isotopes stables de l'azote $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ (Adebowale et al., 2019; Lorette et al., 2022), les isotopes stables de la molécule d'eau ($\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$) (Weitzman et al., 2021), les isotopes du bore $\delta^{11}\text{B}$ (Kruk et al., 2020; Martinelli et al., 2018), les isotopes du soufre ($\delta^{34}\text{S}/\delta^{18}\text{O}-\text{SO}_4^{2-}$), les rapports isotopiques du strontium $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Cary et al., 2014), les isotopes du carbone $\delta^{13}\text{C}$ (Jiang et al., 2021; Puig et al., 2013), les isotopes pour la datation tels les couplages $^3\text{He}/^3\text{H}$ (Sassine et al., 2017) ou CFC/SF₆ (Lapworth et al., 2018),
- organiques → les pesticides (Sassine et al., 2017, 2015), les résidus pharmaceutiques (McCance et al., 2020), la bactériologie et la microbiologie (Briand et al., 2013), les contaminants émergents (Currell et al., 2022; McCance et al., 2020).

D'autres traceurs peuvent apporter des connaissances sur les écoulements souterrains et le transfert des contaminants :

- les traceurs artificiels → traçages à la fluorescéine (Bottrell et al., 2010), radiogéniques
- ou de datation → ^3H , ^{14}C , CFC/SF₆, etc. (Lapworth et al., 2018; McCance et al., 2020; Sassine et al., 2017).

En fonction de la nature lithologique de l'aquifère, les sources de contamination identifiées et le contaminant d'intérêt, un choix de traceurs pertinents permet d'optimiser le traçage.

Les études basées sur le multi-traçage se font à plusieurs échelles spatiales et temporelles.

De nombreuses études se positionnent à l'échelle de la région ou du bassin versant, permettant ainsi d'évaluer l'étendue des pollutions diffuses au sein d'un aquifère (Garzon-Vidueira et al., 2020; Kruk et al., 2020; Lasagna and De Luca, 2019; Martinelli et al., 2018; Matiatos, 2016; Nyilitya et al., 2020; Sacchi et al., 2013).

À l'inverse, d'autres études se concentrent à l'échelle d'un captage ou d'un champ captant pour une identification précise de l'origine de la contamination (Kloppmann et al., 2018). Enfin, le couplage de différents traceurs peut être utilisé à l'échelle d'une source de contamination ponctuelle (ex : fosse septique), afin d'évaluer les mécanismes de transfert vers la nappe (Adebowale et al., 2019; Aravena et al., 1993; Caschetto et al., 2018).

1.4 Limites actuelles

Bien que couramment utilisé, l'approche multi-traceurs présente des limites.

La première limite est la compréhension du fonctionnement de l'hydrogéosystème étudié. La lithologie, les paramètres physico-chimiques ou la position de l'aquifère dans le cycle local de l'eau peuvent influencer la signature des eaux en favorisant des processus de fractionnement isotopique (Utom et al., 2020) ou de mobilité des contaminants (Cary et al., 2021). La détermination de la signature des pôles doit se faire localement afin de rendre compte des spécificités physiques et chimiques de la zone d'étude (Niu et al., 2021).

Les mécanismes de transferts des nitrates, pesticides, et contaminants émergents, depuis la surface vers la nappe, présentent encore des zones d'ombre. Par exemple, bien qu'utilisée massivement en couplage avec le $\delta^{15}\text{N}$, la dynamique du $\delta^{11}\text{B}$ dans les sols reste encore inconnue (Chalk, 2020).

Alors que les nitrates et pesticides dans les eaux souterraines sont étudiés depuis plusieurs décennies (**Figure 1.5**), les résidus pharmaceutiques dans les eaux souterraines n'ont fait leur apparition dans la littérature scientifique qu'au début des années 2000. Le transfert et le devenir de ces molécules dans les nappes sont encore mal compris et nécessitent d'être étudiés (Currell et al., 2022; McCance et al., 2018). Il en va de même pour certains contaminants, comme le gadolinium, qui est étudié dans les eaux de surface, mais peu dans les eaux souterraines (**Figure 1.5**).

À l'heure actuelle, peu d'études ont été recensées quant à l'utilisation des traceurs organiques pour définir l'impact des rejets d'eaux usées sur les nappes (Cary et al., 2013; Currell et al., 2022; McCance et al., 2020; Sérodes et al., 2021; Van Stempvoort et al., 2013). La pertinence d'utilisation de ces traceurs reste à évaluer (Currell et al., 2022).

Enfin, la multiplicité des approches montre en elle-même qu'aucune technique en soi n'a réussi à faire l'unanimité et aucune ne réunit complètement les critères de sensibilité et de spécificité nécessaires. La pertinence des différentes associations des différents traceurs des contaminants doit donc être évaluée pour les eaux souterraines compte tenu du contexte local (climatique, géologique et anthropique).

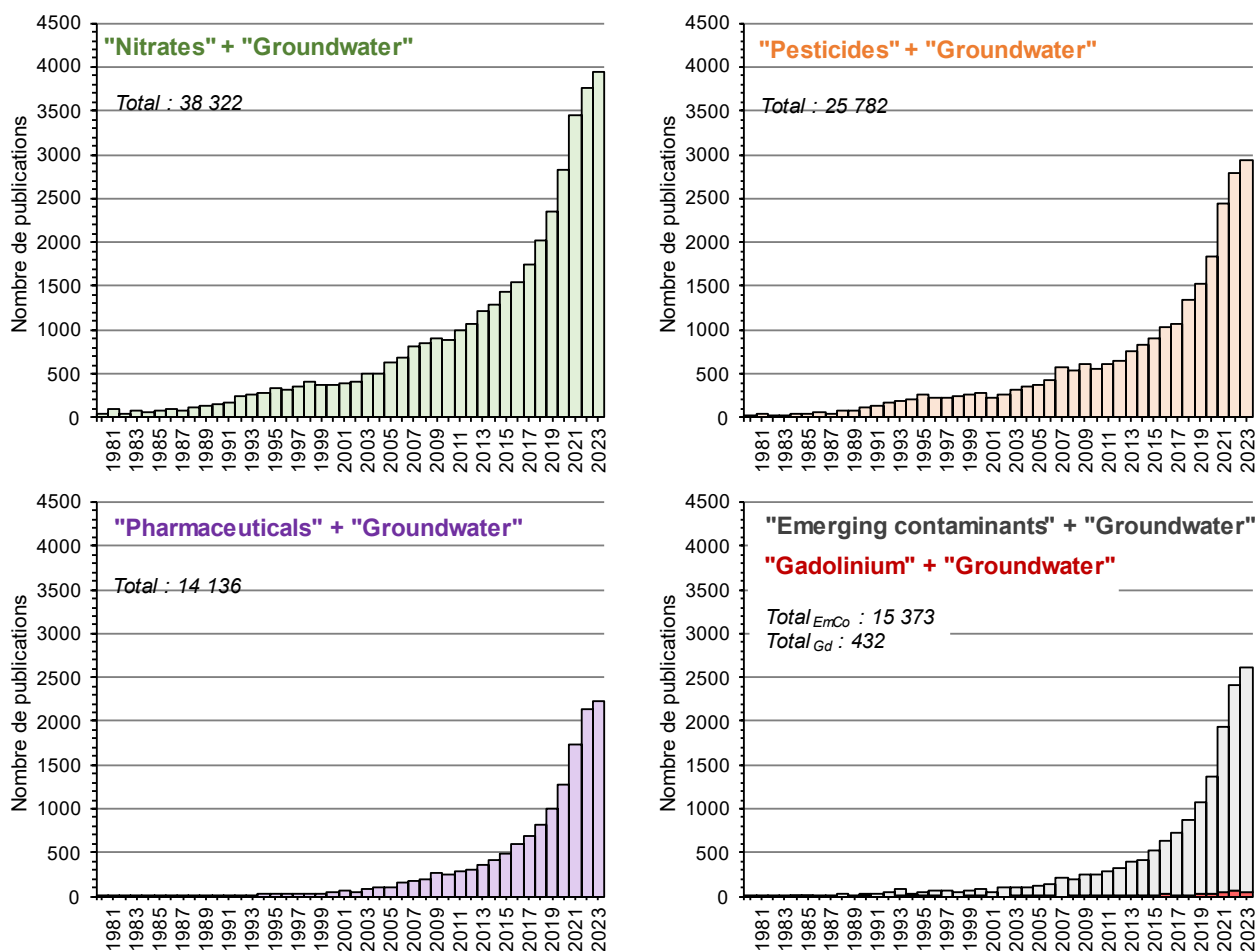


Figure 1.5 - Évolution du nombre de publications (articles scientifiques et articles de synthèse) sur l'étude des contaminants dans les eaux souterraines de 1980 à 2023. Résultats obtenus sur Science Direct à partir des mots clés : "Nitrates Groundwater", "Pesticides Groundwater", "Pharmaceuticals Groundwater", "Emerging contaminants Groundwater" et "Gadolinium Groundwater" (données extraites le 13/08/2023 et mises à jour le 10/06/2024).

1.5 Définition du multi-traçage

Afin d'introduire la notion de multi-traçage, plusieurs éléments doivent être définis.

- Un **polluant** est *une substance susceptible de provoquer une pollution* (Article 2, Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau).
- Une **pollution** est *l'introduction directe ou indirecte, par suite de l'activité humaine, de substances ou de chaleur dans l'air, l'eau ou le sol, susceptibles de porter atteinte à la santé humaine ou à la qualité des écosystèmes aquatiques ou des écosystèmes terrestres dépendant directement des écosystèmes aquatiques, qui entraînent des détériorations aux biens matériels, une détérioration ou une entrave à l'agrément de l'environnement ou à d'autres utilisations légitimes de ce dernier* (Article 2, Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau).
- La **concentration de référence** est *la concentration d'une substance ou la valeur d'un indicateur dans une masse d'eau souterraine correspondant à une absence de modification anthropique, ou seulement à des modifications très mineures, par rapport à des conditions non perturbées* (Article 2, Directive 2006/118/CE du Parlement européen et du Conseil sur la protection des eaux souterraines contre la pollution et la détérioration).
- Un **contaminant** est *une substance ou matière physique, chimique, biologique ou radiologique présente dans l'eau* (US EPA), auquel s'ajoute la notion de concentrations supérieures aux concentrations de référence.
- Un **hydrogéosystème** est une notion qui permet d'étudier les relations entre les masses d'eaux souterraines et les différents compartiments susceptibles de les influencer.
- Les **traceurs (environnementaux)** sont des espèces chimiques, isotopiques, ou des composés, ayant une origine naturelle ou anthropique. Ces espèces sont largement distribuées dans l'environnement de telle sorte que les variations de leur abondance puissent être utilisées pour déduire des processus environnementaux (Cook, 2020).

Dans le cas de la présente étude, la définition opérationnelle du multi-traçage utilisé est la suivante : caractérisation de la vulnérabilité des hydrogéosystèmes vis-à-vis d'un ou plusieurs contaminants, faisant intervenir des traceurs d'au moins deux classes parmi les traceurs élémentaires, isotopiques ou organiques

1.6 Présentation de la problématique de la thèse

Les masses d'eaux souterraines représentent un enjeu majeur d'accès à l'eau potable dans le monde. L'accroissement des pressions anthropiques entraîne des pollutions des eaux et la fermeture de captages. La diversité des pollutions existantes et l'apparition de contaminants émergents requièrent une compréhension globale du fonctionnement des masses d'eau souterraine. La mise en place de plans d'actions par les collectivités et gestionnaires de la ressource nécessite d'identifier les origines des contaminants et de définir les zones vulnérables avec précision. Les approches actuelles basées sur le multi-traçage ont montré leur efficacité à plusieurs reprises. Cependant, la diversité des approches et des traceurs met en lumière l'absence de consensus sur cette méthode. C'est dans ce contexte que se positionne le présent travail de thèse.

La problématique générale de la thèse porte sur :

L'approche par multi-traçage comme outil opérationnel pour l'étude du transfert des contaminants au sein des systèmes aquifères, dans un contexte d'accélération des pressions, climatiques et anthropiques, sur la qualité de la ressource en eau.

Afin de répondre à cette problématique, plusieurs objectifs ont été définis. Trois volets seront étudiés dans le cadre de ce travail, à savoir :

1. la définition de l'origine des contaminants,
2. l'étude du transfert de ces contaminants, de la surface vers la nappe,
3. l'approche multi-traceurs comme outil de compréhension du fonctionnement des hydrogéosystèmes.

Pour cela, les outils géochimiques, isotopiques et organiques considérés seront présentés dans le **Chapitre 2**. Le fonctionnement général de l'hydrogéosystème dans lequel se déroule l'étude sera présenté dans le **Chapitre 3**. L'approche multi-traceurs sera ensuite testée sur une zone de captages prioritaires dans le **Chapitre 4**, afin de mettre en application les différents traceurs.

L'étude de la dispersion des contaminants nécessite d'évaluer les mécanismes de transfert depuis la source de contamination (ponctuelle ou diffuse), vers la nappe. Le **Chapitre 5** étudiera la dynamique des nitrates depuis l'intrant de surface vers la nappe en analysant la signature isotopique des différents compartiments.

Le **Chapitre 6** se focalisera sur les contaminants issus d'effluents urbains, en étudiant l'impact de l'infiltration d'eaux usées traitées dans la nappe. L'évolution spatiale du panache de contaminants sera définie en fonction de la pertinence des différents traceurs. L'évolution des

contaminants émergents le long du panache sera également étudiée afin de rendre compte du devenir de ces molécules dans l'environnement.

En fonction du secteur d'étude, la pertinence d'utilisation des couplages de différents traceurs doit être évaluée. La pertinence des traceurs doit être testée sur différents sites, présentant des caractéristiques propres. Dans le **Chapitre 7**, l'approche multi-traceurs sera transposée sur un autre secteur d'étude. La viabilité de l'utilisation des différents traceurs sera alors évaluée et une synthèse sur leur utilisation sera proposée.

Plusieurs questions scientifiques seront soulevées durant ce travail :

- L'approche par multi-traçage permet-elle de remonter à l'origine des contaminants avec un degré de précision suffisant pour identifier les activités responsables ?
- Dans le cadre d'une application à grande échelle, quels sont les traceurs les plus efficaces selon le contexte local pour remonter à l'origine des contaminations sur un captage ?
- Comment l'aquifère (géologie, géométrie, hétérogénéité), peut influencer la diffusion et la dégradation des contaminants ?
- Quel est le rôle de la zone non-saturée dans les mécanismes de transferts des contaminants depuis l'intrant de surface vers la nappe ?
- Comment évaluer l'impact à long terme de l'infiltration des effluents d'eaux usées traitées de stations d'épuration sur les masses d'eau souterraines ?

Chapitre 2

Présentation de l'approche multi-traceurs

La polyvalence de l'approche multi-traceurs permet d'aborder des problématiques complexes telles l'identification des mécanismes de recharge à l'échelle d'un captage, ou l'identification de l'origine des contaminants. Cependant, la difficulté de vouloir systématiser l'approche réside dans la diversité et les particularités des zones d'études. La sélection des traceurs varie selon plusieurs paramètres, dont la nature de l'aquifère étudiée, les sources de contaminants identifiés et les capacités financières/analytiques disponibles. La sélection des traceurs les plus pertinents pour répondre à une problématique donnée nécessite donc un recul suffisant pour définir les bons couplages.

Les principes et outils de l'approche par multi-traçage utilisée dans cette thèse seront présentés dans ce chapitre. Ces traceurs sont regroupés en trois catégories : élémentaires, isotopiques et organiques. Les méthodes d'analyses et spécificités de ces traceurs seront présentés. Les méthodes et techniques analytiques ayant été réalisés seront présentées dans la dernière partie de ce chapitre.

Table des matières du chapitre

2.1 Présentation des différents traceurs utilisés.....	52
2.1.1 Les traceurs élémentaires	52
2.1.1a Les éléments majeurs, mineurs et traces.....	52
2.1.1b Les chlorures : un traceur conservatif	52
2.1.1c Le rapport élémentaire Br/Cl.....	53
2.1.1d Les composés azotés en solution (NO_3^- , NO_2^- et NH_4^+).....	54
2.1.2 Les traceurs isotopiques	57
2.1.2a Isotopes stables de l'azote $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$	58
2.1.2b Isotopes du bore $\delta^{11}\text{B}$	60
2.1.2c Les isotopes stables de la molécule d'eau $\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$	62
2.1.3 Les traceurs organiques.....	63
2.1.3a Pesticides et leurs métabolites	63
2.1.3b Les résidus pharmaceutiques	64
2.1.3c Le gadolinium.....	65
2.2 Méthodes analytiques	68
2.2.1 Protocole de prélèvement et mesure des paramètres physicochimiques	68
2.2.2 Analyse des éléments majeurs, mineurs, et traces	69
2.2.3 Analyse des isotopes de l'azote	69
2.2.4 Analyse des isotopes du bore	70
2.2.5 Analyse des isotopes stables de la molécule d'eau.....	70
2.2.6 Analyse des composés organiques	71
Synthèse du chapitre 2.....	75

2.1 Présentation des différents traceurs utilisés

2.1.1 Les traceurs élémentaires

2.1.1a Les éléments majeurs, mineurs et traces

Les éléments majeurs sont les principaux éléments chimiques présents en solution dans les eaux naturelles : calcium (Ca^{2+}), magnésium (Mg^{2+}), potassium (K^+), sodium (Na^+), chlorures (Cl^-), bicarbonates (HCO_3^-) et sulfates (SO_4^{2-}). La classification du faciès chimique des eaux peut être réalisée selon les concentrations des éléments majeurs exprimés en pourcentages (Piper, 1944). Cette classification est un prérequis pour toute étude géochimique.

L'eau contient également d'autres éléments présents en plus faibles quantités, appelés éléments mineurs. Les éléments mineurs analysés sont les suivants : nitrates (NO_3^-), nitrites (NO_2^-), ammonium (NH_4^+), lithium (Li^+), bromures (Br^-), fluorures (F^-), phosphates (PO_4^{3-}) et strontium (Sr^{2+}).

2.1.1b Les chlorures : un traceur conservatif

Les chlorures sont des anions monovalents présents naturellement dans l'environnement. En l'absence de roches évaporitiques (dont l'halite NaCl , la sylvite KCl ou encore la carnalite $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6(\text{H}_2\text{O})$), les chlorures sont considérés comme un traceur conservatif (Cook and Herczeg, 2000).

La valeur de référence des chlorures " Cl_{ref} " correspond à l'apport naturel de chlorures provenant de l'infiltration des eaux de pluie évapo-concentrées vers les eaux souterraines (Grosbois et al., 2000; Huang and Pang, 2011). Une concentration en chlorures supérieure au Cl_{ref} implique une source supplémentaire de Cl^- dans le système étudié.

Le Cl_{ref} est déterminé à partir du facteur de concentration "f" défini comme suit :

$$f = \frac{\text{Précipitations totales}}{\text{Précipitations totales} - \text{Évapotranspiration}} \quad (1)$$

Les concentrations en Cl^- de l'eau de pluie sont ensuite multipliées par ce facteur.

À partir des données de la littérature (Ladouche et al., 2009; Sassine et al., 2015) et les données Météo France (<http://publitheque.meteo.fr/>), les valeurs de Cl_{ref} varient de 0,05 à 1,1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour le secteur d'étude de nappe de la Vistrenque.

2.1.1c Le rapport élémentaire Br/Cl

Les chlorures peuvent être couplés à d'autres éléments afin de mettre en évidence des processus et des mélanges au sein des aquifères. Les bromures (Br^-) sont des halogènes présents en faibles concentrations dans l'environnement (Davis et al., 2004).

De légères variations dans les concentrations en Br^- entraînent des répercussions immédiates sur le rapport Br/Cl . La signature en Br/Cl pour différentes sources est présentée en **Figure 2.1**.

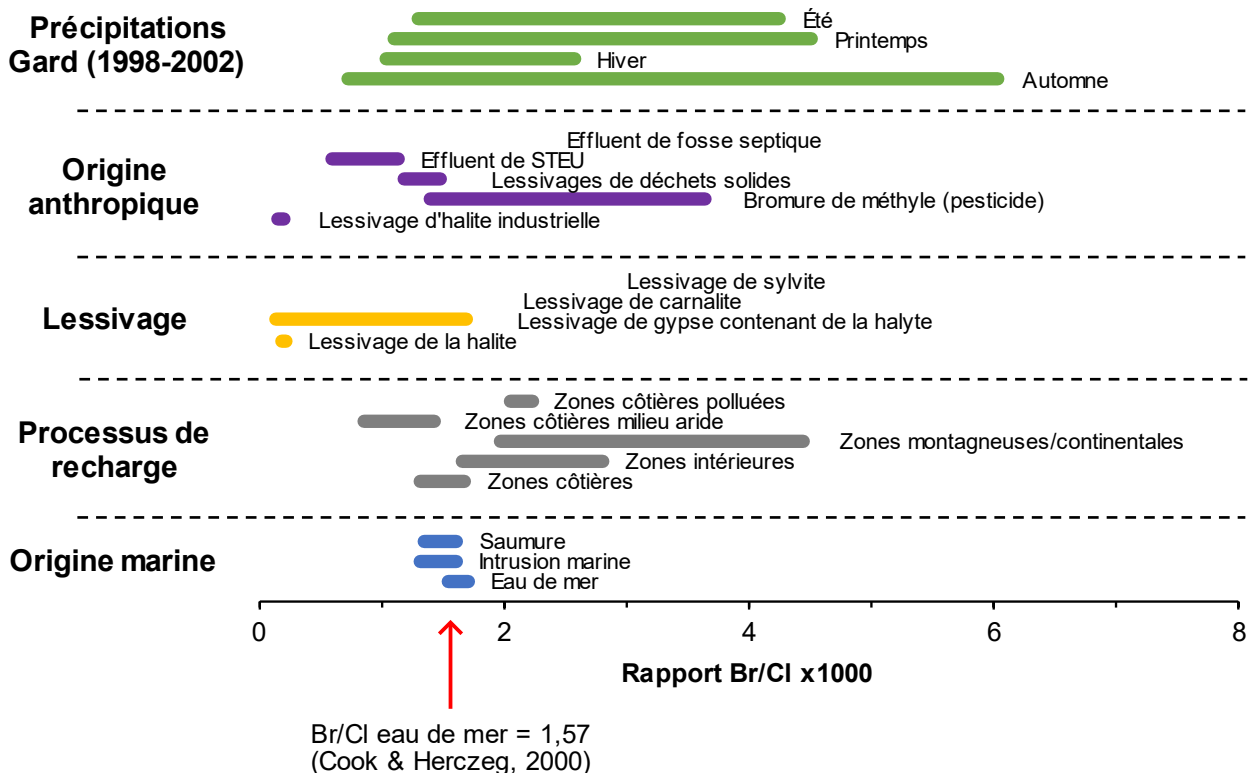


Figure 2.1 - Gammes de valeurs pour les rapports Br/Cl issus de différentes origines. Le rapport est multiplié par un facteur 1000 par commodité de lecture (d'après Alcalá & Custodio, 2008, Br/Cl pour les précipitations du Gard entre 1998 et 2002 d'après Ladouche et al., 2009).

Le rapport Br/Cl est un indicateur pertinent pour évaluer l'origine des contaminants dans les eaux souterraines (Alcalá and Custodio, 2008; Chien and Lautz, 2018; Katz et al., 2011; McArthur et al., 2012; Panno et al., 2006) et est particulièrement efficace pour identifier les eaux usées urbaines (Vengosh and Pankratov, 1998). Le couplage entre le Br/Cl et les concentrations en Cl^- permet de mettre en évidence au sein de l'aquifère d'éventuels processus de mélanges entre l'eau de recharge et une eau riche en contaminants anthropiques.

2.1.1d Les composés azotés en solution (NO_3^- , NO_2^- et NH_4^+)

L'azote est le quatrième élément le plus abondant dans la biomasse (Stein and Klotz, 2016) et il est présent sous plusieurs formes :

- ioniques : nitrates (NO_3^-), nitrites (NO_2^-) et ammonium (NH_4^+),
- gazeuses : ammoniac (NH_3), diazote (N_2), protoxyde d'azote (N_2O), dioxyde d'azote (NO_2), monoxyde d'azote (NO),
- organiques (N_{org}).

L'azote fait partie de cycles biogéochimiques (Stein and Klotz, 2016), comportant plusieurs processus principaux (**Figure 2.2**) :

- la fixation de l'azote → le processus de fixation correspond à la transformation de l'azote atmosphérique, non réactif, en d'autres formes azotés réactives. Cette fixation peut être biologique (via les bactéries fixatrices d'azote), ou abiotique, notamment par des processus industriels comme le procédé Haber-Bosch (Liu, 2014), et dans une moindre mesure par les éclairs d'orage.
- l'assimilation → cette étape correspond à l'incorporation des composés azotés par les organismes vivants (ex : plantes).
- l'ammonification (ou minéralisation) → l'ammonification entraîne la production de d'ammonium (NH_4^+) à partir de la matière organique des sols.
- la nitrification → la nitrification implique des micro-organismes capables d'oxyder l'ammonium en nitrites (*Nitrosomonas*), puis d'oxyder les nitrites en nitrates (*Nitrobacter*). L'oxydation de l'ammonium en nitrites est la nitrification tandis que l'oxydation des nitrites en nitrates est la nitratisation. La nitrification permet la formation de nitrates, assimilables par les plantes.
- la dénitrification → la dénitrification est un processus bactérien anaérobie qui mène à la réduction des nitrates, des nitrites, du monoxyde d'azote et protoxyde d'azote en diazote (Koike and Hattori, 1978; Sebilo et al., 2019).
- les processus ANAMMOX → ces processus correspondent à l'oxydation anaérobie de l'ammonium et des nitrites pour former du diazote. Ils représentent un intérêt dans le traitement des eaux usées (Jetten et al., 1998).
- la volatilisation → dans certaines conditions de pH, l'ammonium peut se volatiliser directement en NH_3 . C'est, par exemple, le cas pour les sols alcalins (Hawke and Baldock, 2010; Rao and Batra, 1983).

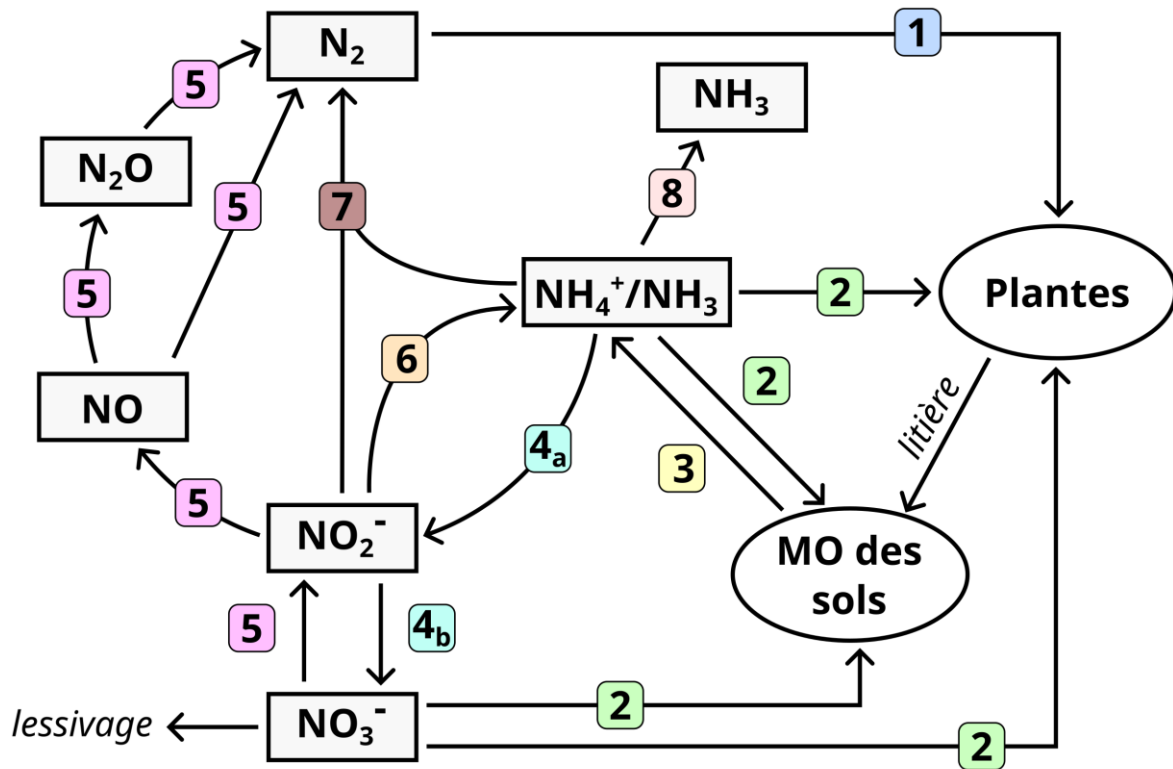


Figure 2.2 - Principaux processus du cycle de l'azote, comprenant : [1] la fixation du N_2 , [2] l'assimilation par la matière organique (MO) des sols ou la consommation par les plantes, [3] l'ammonification (minéralisation), [4] la nitrification, comprenant la nitritation (4a) et la nitratisation (4b), [5] la dénitrification, [6] réduction dissimilative du nitrate en ammonium (DNRA – Dissimilatory Nitrate Reduction to Ammonium), [7] le processus anammox, [8] et la volatilisation (modifié d'après Stein and Klotz, 2016, et complété par (Kendall, 1998; Briand, 2014)).

L'azote est un élément réactif. Le passage entre les différentes formes azotées, décrites ci-dessous, dépend des conditions du milieu. Le procédé Haber-Bosch est une technique développée à partir des années 1950 permettant de rompre la liaison trivalente du N_2 atmosphérique pour produire du NH_3 (Erisman et al., 2008; Liu, 2014). Cette technique est notamment utilisée pour la production d'engrais et est responsable d'une quantité importante d'azote réactif (N_r) dans l'environnement (Galloway et al., 2003). Cet azote va se transformer et migrer dans les différents écosystèmes terrestres pouvant aller jusqu'aux eaux souterraines. Ce phénomène est appelé la cascade de l'azote (Fowler et al., 2013; Galloway et al., 2003).

La cascade de l'azote peut être illustrée au travers de l'exemple proposé par Fowler et al., 2013 illustrant le cycle de vie théorique possible d'un atome d'azote après sa fixation dans le processus Haber-Bosch en NH_3 :

Voie de transformation	Parcours
Fixation de N_2 : processus Haber – Bosch $\text{N}_2 \rightarrow \text{NH}_3$	Industrielle
Engrais azotés sur les cultures	Terres agricoles
NH_4^+ nitrifié en NO_3^- NO dans le sol \rightarrow atmosphère oxydation de NO $\rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$	Émission de NO du sol vers l'atmosphère et production d'ozone pendant la dégradation des composés organiques volatils
Formation d'aérosols, $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_3^-$	Atmosphère
Dépôt humide et sec NO_3^- vers sol \rightarrow végétation $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{R-NH}_2$	Élimination de l'atmosphère et transfert à la biomasse végétale
Consommation par les herbivores : excrété sous forme d'urée $\text{R-NH}_2 \rightarrow \text{CO}(\text{NH}_2)_2$	Biomasse végétale \rightarrow protéine animale \rightarrow excrété et retourné au sol
Conversion de l'urée en NH_3 dans le sol et libération dans l'atmosphère	Flux de NH_3 du sol vers l'atmosphère
Absorption de $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ par la végétation	Élimination de l'atmosphère par dépôt sec sur la végétation
Décomposition $\text{R-NH}_2 \rightarrow \text{NH}_4^+$	Végétation vers le sol
NH_4^+ nitrifié en NO_3^- transféré vers rivière/estuaire/océan ouvert	Sol vers eau souterraine \rightarrow rivière \rightarrow océan
Absorption océanique par phytoplancton/zooplancton	Mers de plateau vers océan ouvert
Dénitrification dans les sédiments océaniques $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2$	Retourne dans l'atmosphère sous forme de N_2 et N_2O

Plusieurs processus peuvent impacter le transfert et l'atténuation des nitrates au sein des masses d'eau souterraine. La dénitrification par des bactéries dénitrifiantes est le processus dominant de réduction des nitrates en subsurface (Rivett et al., 2008). D'autres paramètres tels la concentration en nitrates initiale, la disponibilité des nutriments, le pH, la température, la présence de toxines et l'acclimatation microbienne, semblent n'exercer que des influences secondaires sur les taux de dénitrification. La présence de donneurs d'électrons, tels que le carbone organique dissous (COD), les sulfures et le fer ferreux, peuvent également contribuer à la dénitrification (Liu et al., 2022; Rivett et al., 2008; Thayalakumaran et al., 2008).

Dans un environnement naturel non anthropisé, la concentration en NO_3^- est généralement inférieure à 13 mg.L^{-1} (Burkart and Kolpin, 1993; Buškulić et al., 2023). Au-delà de ces valeurs, une source d'azote anthropique impacte les concentrations en nitrates (agriculture, rejets urbains ou industrie). Les sources de contaminations en nitrates peuvent être locales ou diffuses. Couplée à la potentielle réactivité des nitrates dans la nappe, l'identification de l'origine des nitrates peut souvent s'avérer difficile.

2.1.2 Les traceurs isotopiques

L'étude des traceurs isotopiques permet d'appréhender les processus hydro-bio-géochimiques (Cook, 2020; Cook and Herczeg, 2000).

Les rapports isotopiques sont exprimés en unité delta de déviation par rapport à un standard de référence (en ‰). La formule générale est la suivante :

$$\delta(\text{‰}) = \left(\frac{R_{\text{échantillon}}}{R_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (2)$$

avec R le rapport isotopique de l'élément lourd sur l'élément léger.

Les isotopes les plus couramment utilisés pour l'étude des eaux souterraines sont :

- les isotopes stables de la molécule d'eau $\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$ (Mathieu and Bariac, 1996; Mohammed et al., 2014; Rains and Mount, 2002; Solder and Beisner, 2020),
- les isotopes stables de l'azote des nitrates $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ (Briand et al., 2017; Kruk et al., 2020; Liu et al., 2006; Lorette et al., 2022; Mattern et al., 2011; Wassenaar, 1995),
- les isotopes du bore $\delta^{11}\text{B}$ (Cary et al., 2013; Leenhouts et al., 1998; Tamborski et al., 2020),
- les isotopes du carbone $\delta^{13}\text{C}$ (McCance et al., 2020; Puig et al., 2013),
- le rapport isotopique du strontium $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Khaska et al., 2013; Négrel et al., 2004; Sassine et al., 2015),
- les isotopes radiogéniques (ex : ^3H , ^{14}C , etc.) (McCance et al., 2020; Moore et al., 2006).

Les variations de signatures isotopiques permettent de mettre en évidence l'origine des masses d'eaux, la caractérisation de la recharge, l'origine des contaminants ou encore les réactions géochimiques. La composition isotopique est modifiée lors d'un changement de phase d'un composé et est principalement liée à la masse du composé. On parle alors de fractionnement isotopique. Selon les composés, ce fractionnement peut se faire soit à l'équilibre (réaction d'échange), soit de manière cinétique (réaction chimique ou biochimique irréversible) soit par transport (dépendant de la mobilité des espèces isotopiques) (White, 2015).

2.1.2a Isotopes stables de l'azote $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$

L'azote présente deux isotopes stables : ^{15}N (99,6%) et ^{14}N (0,4%). La signature isotopique en ^{15}N ($\delta^{15}\text{N}$) est définie par rapport au standard du N_2 atmosphérique ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N} = 1/272$, Junk and Svec, 1958).

Les différents processus décrits dans la partie sur le cycle de l'azote peuvent influencer la signature isotopique en $\delta^{15}\text{N}$ des nitrates :

- L'ammonification de la matière organique des sols entraîne la production de NH_4^+ , sans fractionnement isotopique en $\delta^{15}\text{N}$. La signature du NH_4^+ formé est la même que celle de l' N_{org} du sol.
- La nitrification, qui entraîne la formation de NO_2^- puis de NO_3^- (nitritation et nitratisation) s'effectue avec fractionnement isotopique en $\delta^{15}\text{N}$. Les nitrates obtenus ont une signature appauvrie en $\delta^{15}\text{N}$ par rapport au NH_4^+ de départ (Kendall, 1998). Lors de la formation du NO_3^- , la signature isotopique en $\delta^{18}\text{O}$ est contrôlée par la signature en $\delta^{18}\text{O}$ de l' O_2 atmosphérique ($\sim +23,5 \text{ ‰}$) et du $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau du milieu. La signature en $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ est donnée par l'équation 3 (Kroopnick and Craig, 1972; Mayer et al., 2001).

$$\delta^{18}\text{O} - \text{NO}_3^- (\text{‰}) = \frac{2}{3} \times \delta^{18}\text{O} - \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{3} \times \delta^{18}\text{O} - \text{O}_2 \quad (3)$$

- Lors la dénitrification, qui permet la réduction des nitrates jusqu'au stade du N_2 , la demande énergétique nécessaire pour rompre les liaisons avec le ^{14}N et le ^{16}O est plus faible que pour le ^{15}N et le ^{18}O . Les nitrates résiduels ont alors une signature enrichie en $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$ qui augmente à mesure que la dénitrification progresse (Kendall, 1998).
- La volatilisation, qui permet la production de NH_3 à partir du NH_4^+ , entraîne un appauvrissement de la fraction résiduelle de ce dernier en $\delta^{15}\text{N}$. Ainsi, la nitrification du NH_4^+ résiduel conduira à une signature en $\delta^{15}\text{N}$ du NO_3^- elle aussi enrichie.

Selon la signature en $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$, plusieurs sources peuvent être identifiées pour décrire l'origine des nitrates (**Figure 2.3**, Kendall, 1998). Les nitrates peuvent être :

- des nitrates atmosphériques,
- des engrais,
- issus de la nitrification de la matière organique des sols,
- issus de la nitrification du NH_4^+ des engrais et des précipitations,
- issus de la nitrification des engrais organiques ou des eaux usées humaines.

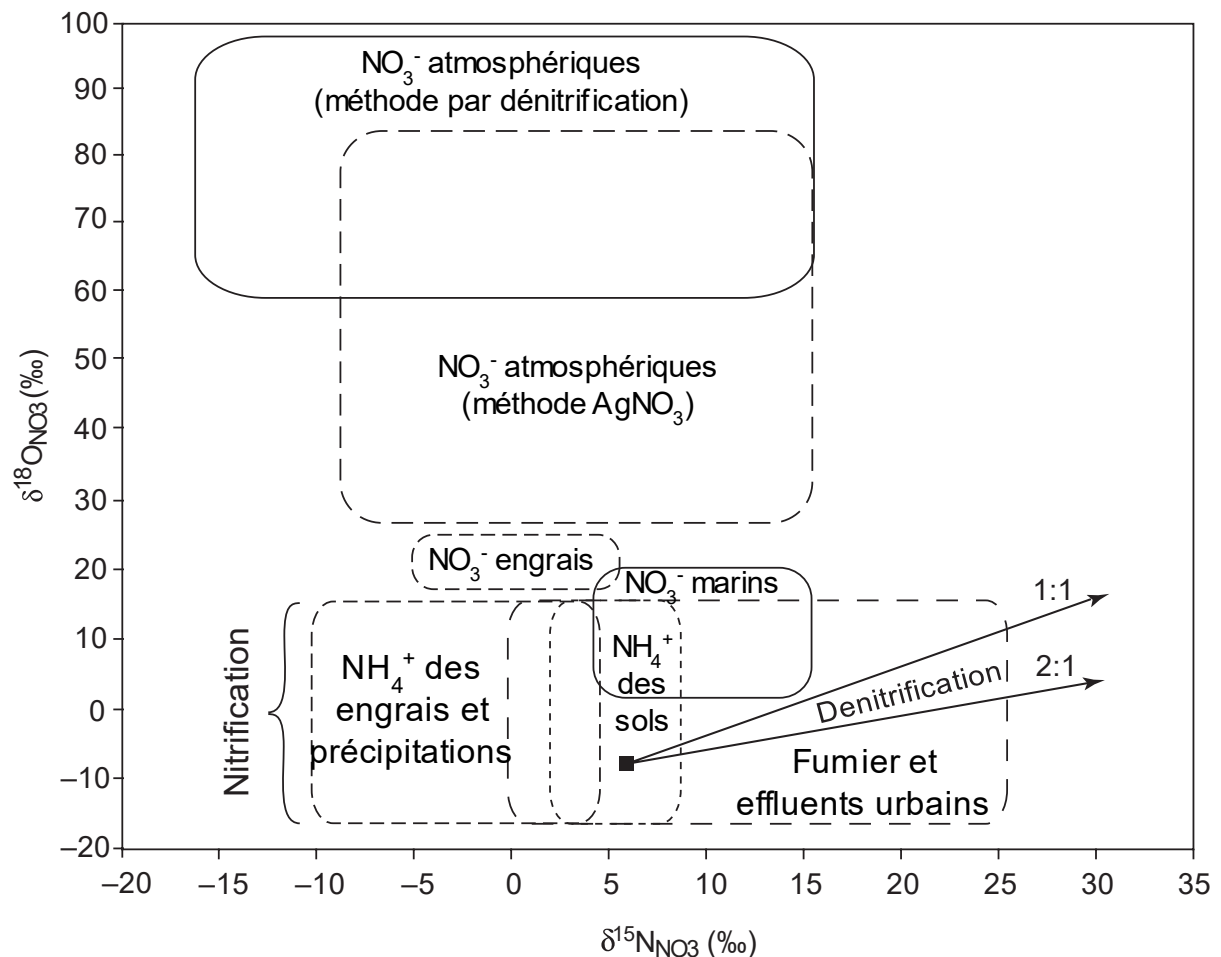


Figure 2.3 - Gammes de valeurs isotopiques en $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$. La surface des rectangles peut être considérablement réduite dans un contexte plus local (qu'il convient toutefois de déterminer) (traduit d'après Kendall et al., 2007).

Plusieurs limites se posent vis-à-vis de l'utilisation des isotopes de l'azote des nitrates. La principale réside dans la superposition de la signature isotopique des nitrates issus de la nitrification d'engrais organiques et d'eaux usées humaines. Si le processus de dénitrification est suffisant, il est théoriquement possible de discriminer l'origine non agricole des nitrates (Archana et al., 2016; Katz et al., 2009; Kendall, 1998; Moore et al., 2006) mais la littérature montre que la distinction engrais/assainissement sur base des isotopes de l'azote seul est difficile. Il est alors fréquent de coupler les investigations basées sur le $\delta^{15}\text{N}$ avec d'autres traceurs, tels les isotopes du bore (Lasagna and De Luca, 2019; Martinelli et al., 2018).

2.1.2b Isotopes du bore $\delta^{11}\text{B}$

Le bore est un oligo-élément présent naturellement dans l'environnement et les sols. Le bore est présent dans près de 250 minéraux différents, en général associé au calcium, sodium et magnésium (Helvacı, 2017; Srivastava and Wanjari, 2023). Dans certains contextes géologiques, il peut présenter des concentrations importantes (ex. remontée de fluides hydrothermaux ou dans un contexte de la salinisation côtière) (Barth, 1998a; Xiao et al., 2013). Le bore possède une forte affinité avec l'oxygène (Lemarchand et al., 2005). Selon le pH, le bore peut se présenter sous la forme de $\text{B}(\text{OH})_3$ dans des conditions faiblement alcalines et de $\text{B}(\text{OH})_4$ dans un milieu fortement alcalin (Baes and Mesmer, 1976).

Le bore est également utilisé dans des procédés industriels comme la céramique, la verrerie ou les détergents (Woods, 1994). Les effluents de stations d'épurations présentent des concentrations en bore parfois importantes, liées aux détergents et produits domestiques. Ainsi, le bore peut être utilisé comme co-traceur des contaminants d'origine anthropique.

Le bore (B) possède deux isotopes avec une abondance naturelle relative de 19,9% pour le ^{10}B et 80,1% pour le ^{11}B (Barth, 1993; Kakihana et al., 1977; Palmer and Swihart, 1996). La signature isotopique en bore est fortement sensible au fractionnement lié aux phénomènes d'adsorption-désorption sur les phases argileuses, les oxydes de fer et d'aluminium, la matière organique et la précipitation de phases minérales (Xiao et al., 2013).

Les variations naturelles des signatures isotopiques en bore de différentes sources sont reportées en **Figure 2.4**.

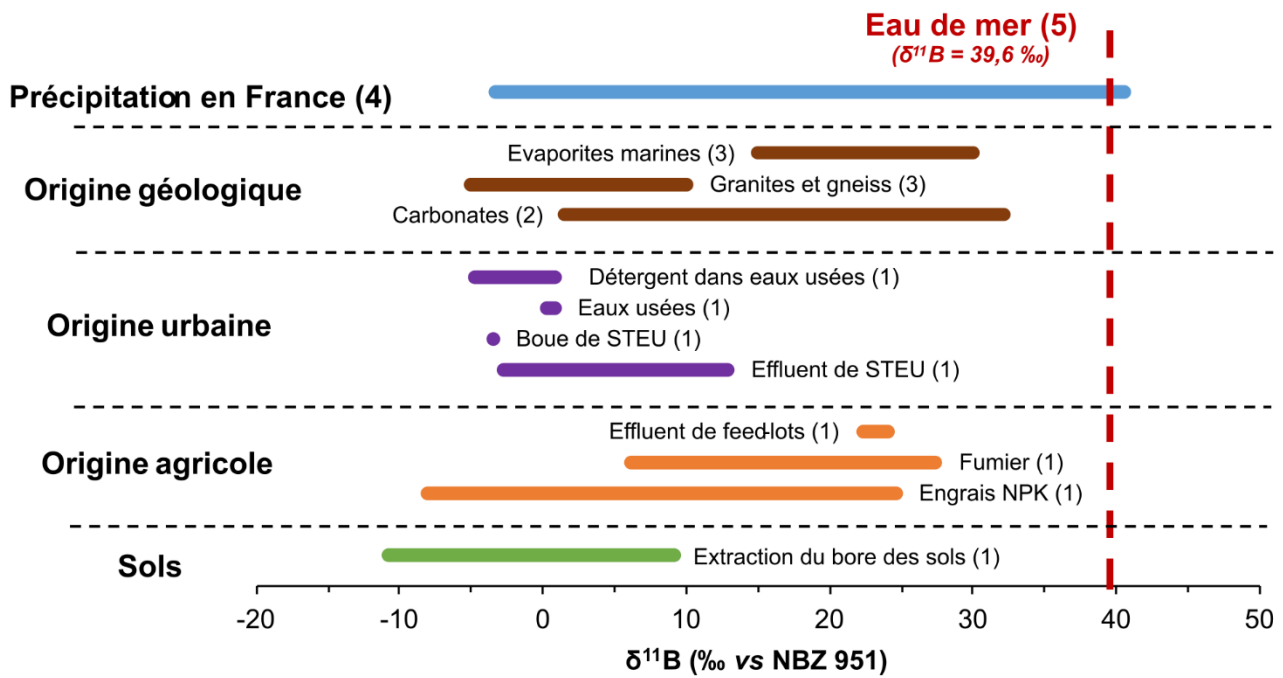


Figure 2.4 - Gammes de valeurs pour la signature isotopique en $\delta^{11}\text{B}$ issue de différentes origines (d'après (1) Chalk, 2020, (2) Vengosh et al., 1991, (3) Barth 1993 & Barth 2000, (4) Millot et al., 2010, et (5) Foster et al., 2010).

La relation entre les concentrations en bore et la signature isotopique en $\delta^{11}\text{B}$ peut être utilisée pour quantifier les mélanges entre deux pôles. La courbe de mélange pour un système à deux pôles est établie à partir des équations 4 et 5 ci-dessous (Barth, 1998a).

$$\delta^{11}\text{B}_{\text{mélange}} = \frac{(B_{\text{pôle 1}} \times \delta^{11}\text{B}_{\text{pôle 1}} \times F) + (B_{\text{pôle 2}} \times \delta^{11}\text{B}_{\text{pôle 2}} \times (1 - F))}{B_{\text{mélange}}} \quad (4)$$

$$B_{\text{mélange}} = B_{\text{pôle 1}} \times F + B_{\text{pôle 2}} \times (1 - F) \quad (5)$$

Avec $B_{\text{pôle 1}}$, $B_{\text{pôle 2}}$ et $B_{\text{mélange}}$, les concentrations en bore, $\delta^{11}\text{B}_{\text{pôle 1}}$, $\delta^{11}\text{B}_{\text{pôle 2}}$ et $\delta^{11}\text{B}_{\text{mélange}}$ les signatures isotopiques en bore des deux pôles de mélange 1 et 2, et F , la fraction du pôle 1.

Grâce à la signature appauvrie des effluents urbains, le couplage des isotopes du bore avec le $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ permet de différencier l'origine des nitrates issus d'engrais synthétiques (minéraux), d'engrais organiques (fumier, lisier, fientes) ou d'effluents urbains (STEP ou ANC) (Adebowale et al., 2019; Briand et al., 2013; Widory et al., 2005). De manière théorique, la distinction entre un effluent urbain et une eau impactée par des engrais organiques peut se faire à partir de la signature isotopique en $\delta^{11}\text{B}$. Les deux matrices présenteront une signature enrichie en $\delta^{15}\text{NNO}_3^-$, mais la signature isotopique de l'effluent urbain sera théoriquement plus appauvrie en $\delta^{11}\text{B}$.

2.1.2c Les isotopes stables de la molécule d'eau $\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$

La molécule d'eau (H_2O) peut être obtenue par combinaison de 3 isotopes de l'oxygène (^{16}O , ^{17}O et ^{18}O) et 3 isotopes de l'hydrogène (^1H , ^2H ou deutérium et ^3H ou tritium). Le rapport entre le $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ et le $^2\text{H}/^1\text{H}$ normalisés par rapport au V-SMOW donne le $\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$.

Les isotopes stables de la molécule d'eau sont des traceurs d'origine des masses d'eau et permettent de mettre en évidence l'origine de la recharge, des processus de mélange entre différentes masses d'eau, des phénomènes d'évaporation ou d'échange de gaz dissous (Diamond, 2022).

La relation entre le $\delta^{18}\text{O}$ et le $\delta^2\text{H}$ des précipitations permet de définir la droite météorique mondiale (DMM), sur laquelle s'aligne la signature théorique des précipitations (Craig, 1961; Rozanski et al., 1992). L'équation de la DMM est définie comme suit :

$$\delta^2\text{H} = 8.13 \times \delta^{18}\text{O} + 10 \quad (6)$$

Il est également possible de définir une droite météorique locale (DML) rendant compte des facteurs tels que l'altitude, la distance à la mer, les variations saisonnières, etc. Pour le secteur de la nappe de la Vistrenque, cette droite est définie à partir de la signature des précipitations à Avignon, à 45 km au NE de Nîmes (Celle et al., 2000) :

$$\delta^2\text{H} = 7.6 \times \delta^{18}\text{O} + 6.4 \quad (7)$$

La signature en $\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$ des précipitations est majoritairement dépendante de la distance à la source. L'eau de mer s'évapore pour former des nuages par condensation. À mesure que les nuages s'éloignent de l'eau de mer, ils s'enrichissent en isotopes légers et la signature des précipitations diminue en $\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$. Les processus de fractionnement isotopiques induisent un enrichissement des nuages en isotopes légers et un enrichissement en isotopes lourds des précipitations. Les précipitations continentales ont alors une signature en $\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$ plus appauvrie que les précipitations côtières.

La signature en $\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$ peut être modifiée par évaporation, induisant un fractionnement isotopique. Ce phénomène peut, par exemple, se produire dans des retenues d'eau où le temps de séjour est suffisamment long. Lors de l'évaporation, les isotopes ^{16}O et ^1H vont préférentiellement dans la phase gazeuse, tandis que les isotopes ^{18}O et ^2H tendent à rester dans la phase liquide. Le processus d'évaporation se traduit par une déviation progressive des points de la DMM à mesure que l'eau s'évapore. La signature ainsi obtenue permet de donner une indication sur la provenance et les mécanismes de recharge ayant affecté la masse d'eau.

La signature des précipitations influe directement la signature en $\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$ des aquifères. La caractérisation de la signature isotopique de la recharge directe par les précipitations permet donc de déterminer l'origine des masses d'eau en fonction des zones de recharge.

Dans le sud de la France, l'application directe de ce traceur permet de mettre en évidence des processus de mélanges entre les eaux de la nappe par recharge directe ($\delta^{18}\text{O}_{\text{moy}} = -6,21 \text{ ‰}$) et l'eau d'irrigation importée du Rhône ($\delta^{18}\text{O}_{\text{moy}} = -10,0 \text{ ‰}$). Le Rhône prend sa source dans les Alpes Suisses, où l'eau de la recharge est appauvrie en $\delta^{18}\text{O}$ (Jean-Baptiste et al., 2020). L'eau d'irrigation issue du Rhône garde donc cette signature, ce qui permet de la distinguer des eaux d'origine météorique locale.

Le couplage $\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$ peut également être utilisé pour caractériser les mélanges entre les masses d'eaux, par une équation de bilan de masse (Cook, 2020). Pour un mélange entre deux masses d'eau de signature isotopiques distinctes, le pourcentage de mélanges s'exprimera avec l'équation 8.

$$f_A + f_B = 1$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{mélange}} = \delta^{18}\text{O}_A \times f_A + \delta^{18}\text{O}_B \times (1 - f_A)$$

$$f_A = \frac{(\delta^{18}\text{O}_{\text{mélange}} - \delta^{18}\text{O}_B)}{(\delta^{18}\text{O}_A - \delta^{18}\text{O}_B)} \quad (8)$$

Avec f_A et f_B les fractions des sources A et B, $\delta^{18}\text{O}_{\text{mélange}}$, la signature de l'échantillon, $\delta^{18}\text{O}_A$ et $\delta^{18}\text{O}_B$, la signature isotopique des sources A et B.

2.1.3 Les traceurs organiques

2.1.3a Pesticides et leurs métabolites

L'étude des contaminants organiques tels les pesticides et résidus pharmaceutiques possède un potentiel important pour tracer les sources de contaminations dans l'environnement.

Les concentrations d'un certain nombre de pesticides dans les eaux destinées à la consommation humaine sont contrôlées. Lorsqu'un risque sanitaire ou environnemental est décelé, certaines molécules peuvent être retirées du marché. C'est, par exemple, le cas de la simazine et l'atrazine, deux pesticides interdits en Europe depuis 2003. Cependant, l'occurrence de ces molécules dans les masses d'eaux souterraines à des concentrations proches du seuil de potabilité à $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ jusqu'à récemment (Sassine et al., 2017; Vonberg et al., 2014), témoigne de leur persistance dans l'environnement. De plus, l'amélioration des capacités analytiques et du nombre de molécules recherchées implique une mise à jour régulière du contrôle et du suivi des pesticides. L'exemple du chlorothalonil montre que malgré une interdiction de mise sur le marché en 2019, les métabolites (ici, le chlorothalonil R471811) peuvent présenter des risques de contamination des eaux (ANSES, 2023).

Les pesticides sont principalement étudiés comme contaminant et rarement comme traceurs des masses d'eau. La persistance de certaines molécules ou de leurs métabolites en font cependant de bons traceurs de l'origine des contaminations d'origine agricoles ou urbaines (McCance et al., 2020).

2.1.3b Les résidus pharmaceutiques

La problématique des résidus pharmaceutiques dans l'environnement représente un problème à l'échelle mondiale (Hannah et al., 2022; Morin-Crini et al., 2022; Wilkinson et al., 2022). Leur dégradation partielle dans les stations d'épuration entraîne un rejet de ces molécules et de leurs métabolites dans les systèmes aquatiques, pouvant alors intégrer les eaux souterraines.

L'augmentation des capacités analytiques permet la détection d'un vaste panel de molécules à de faibles concentrations (Hannah et al., 2022). Cependant, les résidus pharmaceutiques manquent de norme de potabilité appliquée à la réglementation française. De plus, les composés sont souvent considérés de manière individuelle, sans prise en compte d'un possible "effet cocktail". La diversité des pharmaceutiques et de leurs propriétés physico-chimiques fait de l'étude de l'occurrence et du transfert des pharmaceutiques dans l'environnement un sujet complexe (Bavumiragira et al., 2022).

Quatre processus majeurs influencent le devenir des pharmaceutiques :

- la sorption sur les particules en suspension ou dans les sols (Aristilde and Sposito, 2010; Kodešová et al., 2016; Ledieu et al., 2021; Sellier et al., 2022; Wang et al., 2017),
- l'hydrolyse des molécules (Loftin et al., 2008; Pouliquen et al., 2007),
- la photo-dégradation dans les eaux de surface ou lors de processus de traitement des eaux usées (Khan et al., 2020; Patel et al., 2019; Vione et al., 2014; Yamamoto et al., 2009),
- la biodégradation par les micro-organismes (Grossberger et al., 2014; He et al., 2018; Lee et al., 2012; Yamamoto et al., 2009).

Grâce à la diversité de leurs propriétés, les pharmaceutiques sont des traceurs d'origine et de processus au sein des aquifères. Cependant, il existe encore peu d'études utilisant les pharmaceutiques en les combinant avec des traceurs géochimiques (Gasser et al., 2014; James et al., 2016; Richards et al., 2017; Van Stempvoort et al., 2011; Yamamoto et al., 2009) ou avec des traceurs isotopiques (Barth, 1998b; Cary et al., 2013; McCance et al., 2018). L'utilisation des résidus pharmaceutiques comme traceurs des effluents urbains dans les systèmes aquifères est à l'étude (Currell et al., 2022; McCance et al., 2018).

2.1.3c Le gadolinium

Le gadolinium fait partie de la famille des terres rares et est naturellement présent dans l'environnement. Les terres rares constituent le 3^e groupe du tableau périodique et correspondent aux éléments suivants : lanthane (La), cérium (Ce), praséodyme (Pr), néodyme (Nd), prométhium (Pm), samarium (Sm), europium (Eu), gadolinium (Gd), terbium (Tb), dysprosium (Dy), holmium (Ho), erbium (Er), thulium (Tm), ytterbium (Yb), et lutétium (Lu). Les terres rares sont majoritairement trivalentes, sauf pour le Ce et l'Eu, avec une charge 4+ et 2+. L'abondance des terres rares dans l'eau est contrôlée par plusieurs facteurs comme le lessivage issu de l'altération des roches encaissantes, la précipitation, le transport colloïdal, la complexation, les échanges d'ions et les processus d'adsorption-désorption (Vinnarasi et al., 2020). Compte tenu de leur faible solubilité, les concentrations en terres rares dans l'eau sont faibles par rapport aux concentrations observées dans les roches. En solution, les terres rares trivalentes ont tendance à former des liaisons avec le carbone, l'azote et le soufre (Davranche, 2016).

Afin d'étudier les terres rares, les concentrations sont rapportées par rapport à des standards internationaux, tels le North American Shale Composite (NASC) ou le Post-Archean Australian Shale (PAAS) (McLennan, 1994). En Europe, les concentrations des échantillons environnementaux et biologiques sont normalisées par rapport à l'European Average Shale (EAS) (Bau et al., 2018, **Tableau 2.1**). On obtient alors un profil de terres rares normalisées dont l'allure donne des indications sur l'échantillon.

Tableau 2.1 - Concentrations en mg.kg^{-1} des standards de références utilisés pour la normalisation des terres rares (McLennan et al., 1989, Bau et al., 2018, PAAS : Post Archean Average Shale, NAAS : North American Average Shale, EAS : European Average Shale).

Élément	PAAS	NAAS	EAS
	mg.kg^{-1}		
Y	27,0	27,0	31,9
La	38,2	32	44,3
Ce	79,6	73	88,5
Pr	8,83	7,9	10,6
Nd	33,9	33,0	39,5
Sm	5,55	5,7	7,30
Eu	1,08	1,24	1,48
Gd	4,66	5,2	6,34
Tb	0,77	0,85	0,94
Dy	4,68	5,8	5,86
Ho	0,99	1,04	1,17
Er	2,85	3,4	3,43
Tm	0,41	0,5	0,49
Yb	2,82	3,1	3,26
Lu	0,43	0,48	0,49

Le gadolinium, utilisé en radiologie comme agent de contraste pour les IRM (Imagerie par Résonance Magnétique), est injecté au patient sous forme de chélate. À la suite de son injection au patient, la molécule est éliminée par le patient par les urines et se retrouve dans le système d'assainissement. Cependant, le chélate de gadolinium peut être métabolisé et du gadolinium peut s'accumuler dans le cerveau (Gulani et al., 2017). La conséquence clinique de la rétention de gadolinium dans le cerveau est pour le moment inconnue. Pour éviter sa métabolisation par le corps humain, les formes de chélate administrées doivent être très stables et possèdent une demi-vie importante afin de pouvoir être évacués par le patient. Deux formes de chélates existent : linéaires et cycliques. L'autorisation de mise sur le marché des formes linéaires a été retirée en France, car moins stables que les formes cycliques.

Étant donné la stabilité des chélates, le gadolinium se retrouve dans l'environnement. Les stations d'épuration ne permettent pas de réduire les concentrations en Gd dans l'effluent. De nombreuses études mettent en avant la présence de Gd dans les environnements aquatiques (Bau and Dulski, 1996; Boester and Råde, 2020; Brünjes et al., 2016; Elbaz-Poulichet et al.,

2002; Knappe et al., 2005; Petelet-Giraud et al., 2009) et son intérêt comme traceurs d'effluents de STEU dans les eaux de surface (Holzbecher et al., 2005; Lawrence and Bariel, 2010; Trommetter et al., 2022). Néanmoins, peu d'études font mention du Gd comme traceurs des effluents urbains dans les eaux souterraines.

Pour évaluer les influences anthropiques potentielles, l'anomalie en Gadolinium (Gd/Gd^*) peut être interpolée à partir des concentrations normalisées en terres rares à partir de l'équation (9) (Hissler et al., 2015; Louis et al., 2020; Trommetter et al., 2022).

$$\frac{Gd}{Gd^*} = \frac{Gd_N}{(0.4 \times Nd_N + 0.6 \times Dy_N)} \quad (9)$$

Nd_N : concentration normalisée en Néodyme Nd, Dy_N : concentration normalisée en Dysprosium (Dy).

Une anomalie en Gd supérieure à 1,4-1,8 indique une influence anthropique de Gd dans l'environnement (Louis et al., 2020; Rabiet et al., 2009). Cette valeur peut toutefois varier selon les zones d'étude et il est nécessaire de définir le fond géochimique pour caractériser la contamination.

2.2 Méthodes analytiques

L'ensemble des méthodes analytiques utilisées dans le cadre de la thèse est résumé dans le **tableau 2.2**.

Tableau 2.2 – Méthodes analytiques.

Analyse	Instrument et méthode	Laboratoire
Ions majeurs, mineurs et traces	Chromatographie ionique (Metrohm 930 Compact IC Flex)	Université de Nîmes, Laboratoire CHROME
Concentrations en bore	ICP-MS (Agilent 7900)	
$\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H-H}_2\text{O}$	CRDS (Pircarro CRDS L2130i)	
Pesticides et résidus pharmaceutiques	HPLC-MS/MS (Shimadzu LCMS-8040)	
$\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$	IRMS (Delta Vplus, Thermo Scientific, Bremen, Germany)	IEES, Sorbonne Université, Paris
$\delta^{11}\text{B}$	MC-ICP-MS (Neptune, Thermo Scientific + Nu Plasma, Nu Instrument)	Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP) + Advanced Isotopic Analysis, Pau (AIA)
Concentrations en terres rares	ICP-MS (JY2000)	Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP)

2.2.1 Protocole de prélèvement et mesure des paramètres physicochimiques

Pour toutes les campagnes réalisées, les prélèvements sur le terrain ont suivi un protocole identique. Quatre types de matrices ont été analysés : des eaux souterraines, des eaux de surface, des effluents urbains et des sols. Les prélèvements de sols seront discutés en détail dans le chapitre 5.

Les prélèvements d'eau souterraine ont été réalisés dans des captages AEP, des puits, forages et piézomètres, à l'aide d'une pompe immergée 2" Grundfos MP1, lorsque le point de prélèvement n'était pas déjà équipé. Le prélèvement était effectué après une purge d'au moins trois fois le volume du forage et la stabilisation de l'ensemble des paramètres physico-chimiques mesurés.

Les eaux de surface ont été prélevées à l'aide d'une canne de prélèvement afin de se positionner au centre du cours d'eau, là où le courant est suffisant pour avoir un échantillon représentatif.

Les prélèvements d'effluents urbains (effluents d'eaux usées traitées en sortie de STEU, eaux usées brutes, et fosse septique) ont été réalisés au plus proche de la buse de rejet, à l'aide de la perche ou d'un seau préalablement rincé, selon les modalités d'accès.

L'ensemble des caractéristiques des points de prélèvements est résumé en **Annexes 3 à 6**.

Les paramètres physico-chimiques (température T (°C), pH (unité pH), conductivité électrique à 25°C E_c ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) et potentiel d'oxydo-réduction Eh (mV)) ont été mesurés *in-situ* dans une cellule de conductivité pour éviter la mise à l'équilibre avec l'atmosphère, à l'aide d'une sonde multi-paramètres WTW 3630 et d'un HACH® SL1000 Portable Parallel Analyser (PPA).

L'alcalinité a été déterminée directement sur le terrain, sous forme de CaCO_3 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) par spectrométrie, à l'aide d'un HACH® SL1000 (PPA), équipé de clés d'alcalinité. La valeur de CaCO_3 est alors convertie en HCO_3^- .

2.2.2 Analyse des éléments majeurs, mineurs, et traces

L'analyse élémentaire des anions et cations a été réalisée au sein du Laboratoire CHROME de l'Université de Nîmes. Les échantillons ont été prélevés à l'aide d'une seringue HENKE-JECT® de 60 mL (rincée 3 fois avec l'échantillon) et filtrés avec des filtres CA 0,45 μm (Sodipro) dans 2 flacons HDPE de 60 mL. La bouteille pour l'analyse des cations a par ailleurs été acidifiée à pH~3 avec du HNO_3 (Merk, Suprapur) directement sur le terrain.

Les échantillons ont été analysés par chromatographie ionique (Metrohm 930 Compact IC Flex, colonne anionique : Metrosep A Supp 5 - 250/4.0, colonne cationique : Metrosep C 6 - A150/4.0), à 35 °C pour les anions et 30 °C pour les cations, à un débit de 0,7 mL/min pour les anions (éluant : bicarbonate de sodium 3,2 mM + carbonate de sodium 1,0 mM) et 0,9 mL/min pour les cations (éluant : acide nitrique 1,7 mM + acide dipicolinique 1,7 mM). L'incertitude sur la mesure est de 5 %.

Le passage à la chromatographie a été réalisé dans les 48h suivant le prélèvement afin de tenir compte de la dégradation des composés azotés.

L'analyse élémentaire des concentrations en bore et gadolinium a été réalisée au laboratoire CHROME de l'Université de Nîmes, par ICP-MS (Agilent 7900).

2.2.3 Analyse des isotopes de l'azote

Pour les isotopes de l'azote, les échantillons ont été prélevés et conditionnés sur le terrain. Pour cela, l'échantillon a été filtré à l'aide d'une carafe filtrante préalablement rincée avec l'échantillon et équipée d'un filtre nylon 0,22 μm . Un flacon HDPE de 125 mL est alors rempli à moitié avec l'échantillon filtré. Afin de fixer l'échantillon, 1 mL de solution de HgCl_2 6% (massique) est rajouté.

La solution est ensuite homogénéisée et complétée avec l'échantillon pour finir de remplir le flacon. L'échantillon fixé est ensuite stocké à température ambiante (21°C) avant d'être envoyé au laboratoire pour analyse. Les isotopes de l'azote et de l'oxygène des nitrates $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ ont été analysés à l'Institut d'Écologie et des Sciences de l'Environnement de Paris (IEES) selon la méthode "azide" (McIlvin and Altabet, 2005). Dans un premier temps, les nitrates sont réduits en nitrites. Les nitrites sont ensuite transformés en N_2O avant d'être analysés par spectrométrie de masse à rapport isotopique (IRMS, Delta Vplus, Thermo Scientific, Bremen, Germany). Les rapports isotopiques sont reportés par rapport au standard de référence du N_2 atmosphérique pour le $\delta^{15}\text{N}$ et le Vienna Standard Mean Ocean Water pour le $\delta^{18}\text{O}$.

2.2.4 Analyse des isotopes du bore

Pour les isotopes du bore, les échantillons ont été prélevés et conditionnés de manière comparable aux cations (filtration avec une seringue HENKE-JECT® de 60 mL (rincée 3 fois avec l'échantillon) et équipée d'un filtre CA 0,45 μm (Sodipro) dans un flacon HDPE de 125 mL, acidifié à pH~3 avec du HNO_3 (Merk, Suprapur)).

Les concentrations en bore ont été déterminées par spectrométrie de masse (ICP-OES/AES JY2000) à l'Institut de physique du globe de Paris (IPGP) et par ICP-MS (Agilent 7900) à l'université de Nîmes. Afin de comparer les résultats des deux instruments, les échantillons précédemment analysés à l'IPGP ont également été analysés à Nîmes. Sur la base de 5 échantillons mesurés dans les deux laboratoires, la différence relative en pourcentage n'a pas dépassé 8,1 %.

Le bore a été extrait des échantillons par chromatographie d'échange d'ions et les rapports isotopiques ont été mesurés par ICP-MS multi-collecteurs (MC-ICP-MS Neptune, Thermo Scientific) à l'IPGP, en utilisant un nébuliseur à injection directe (d-DIHEN, Analab), selon Louvat et al., 2019. Les valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ sont rapportées par rapport au standard de référence NBS SRM 951 boric acid (Catanzaro et al., 1970). Les échantillons prélevés lors des campagnes de septembre 2022 à mars 2023 ont été analysés au laboratoire Advanced Isotopic Analysis (AIA) de Pau, par un MC-ICPMS (Nu Plasma, Nu Instrument), avec une méthode comparable.

2.2.5 Analyse des isotopes stables de la molécule d'eau

Pour les isotopes stables de la molécule d'eau $\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$, les échantillons ont été prélevés dans des flacons McArthur glass de 10 mL et en vérifiant l'absence de bulle d'air. La signature en $\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$ a ensuite été déterminée par spectroscopie à cavité optique à l'aide d'un Picarro CRDS L2130i et du protocole de retraitement recommandé par l'AIEA (Penna et al., 2010). Les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ sont rapportées par rapport au standard de référence V-SMOW2 (Vienna Standard Mean Ocean Water). Trois standards sont utilisés pour la calibration interne afin de couvrir les gammes de signatures isotopiques étudiées. Ces valeurs couvrent une gamme en $\delta^2\text{H}$ allant de -76,05 à 9,07 ‰, avec un standard intermédiaire d'une valeur de -34,06 ‰. Les standards sont analysés après chaque lot de 5 échantillons, permettant une

correction de la dérive analytique par rapport à la valeur de ces standards. Les standards et échantillons sont analysés respectivement 15 et 10 fois de manière consécutive afin d'écartier les premières analyses impactées par l'effet mémoire, puis de calculer une incertitude sur la mesure.

2.2.6 Analyse des composés organiques

Les composés organiques ont été analysés selon les méthodes de Gros et al., 2008 (Gros et al., 2008) et de Sassine et al., 2017 (Sassine, 2014). Les échantillons ont été collectés dans des bouteilles en verre ambré pré-nettoyées, avec des bouchons en téflon, rincées trois fois par l'échantillon. Une fois collectées, les bouteilles ont été stockées à 4°C avant d'être conditionnées. En laboratoire, 500 ml de chaque échantillon ont été dopés avec des standards marqués à une concentration de 50 ng.L⁻¹. L'échantillon a ensuite été filtré avec une membrane PVDF Durapore® 0,45 µm. Une extraction en phase solide a été réalisée à travers la cartouche d'extraction LP Oasis HLB 6 cc (500 mg) à l'aide d'un Visi-Prep (Phenomenex) sous vide par la méthode "catch to elute". Les cartouches SPE ont été rincées avec 5 ml de MeOH, puis conditionnées avec 5 ml d'eau Milli-Q. L'échantillon a été chargé avec un débit de ~5 mL/min. L'élution a été faite avec 3x3,5 mL de MeOH, collectés dans des tubes en verre de 12 mL. Le solvant a été évaporé sous un léger flux d'azote et chauffé à 40 °C dans un évapo-concentrateur d'échantillons (Techne). Les extraits ont été repris avec 250 µL de solution Milli-Q-MeOH (95:5) additionnée d'étalons internes à une concentration de 50 ppb.

Les échantillons ont été analysés en triplicat par HPLC-MS/MS (unité de valve : FCV-11AL, unité de dégazage : DGU-20A, chromatographie liquide : LC-20AD-XR, échantillonneur automatique : SIL-30AC, four à colonne : CTO-20A, Shimadzu LCMS-8040) équipé d'un système de séparation en phase inverse (pré-colonne : Polar C18 -2.1 mm, colonne : Kinetex Polar C18, 100A, 100x2.1 mm -2.6 µm Kinetex), à 40°C, avec un débit de 0,3 mL/min sur un gradient de 20 minutes (phase aqueuse A : EUP+0,1% acide formique v/v - phase organique B : MeOH + 0,1% acide formique v/v).

Les limites de détection et de quantification (LOD et LOQ) ont été définies comme étant respectivement 3 et 10 fois le rapport signal-bruit de l'instrument (ICH, 2005).

La méthode d'analyse mise en place au laboratoire repose sur 80 molécules sélectionnés à partir des études précédentes (Sellier, 2022). Cette méthode comporte 65 résidus pharmaceutiques, incluant 22 classes thérapeutiques, et 15 pesticides et produits de dégradation. Parmi les 65 résidus pharmaceutiques, 53 ont été conservés à la suite de tests de rendement d'extraction. La liste complète des molécules de la méthode est présentée dans les **Tableaux 2.3 et 2.4**, ainsi qu'en **Annexe 2**.

Tableau 2.3 – Liste des résidus pharmaceutiques de la méthode d'analyse par LCMS/MS du laboratoire CHROME, ainsi que les paramètres physico-chimiques de ces molécules : masse moléculaire (Mw), solubilité dans l'eau (Sol.) pression de vapeur (Vp), constante de Henri (kH), coefficient de partition (logP), pKa, état de charge et indice de mobilité. Les molécules avec un « * » ont été retirés de la méthode (source des données : PubChem, ChemSpider, DrugBank et Sigma-Aldrich. Compilation via GPT- 4o le 14/06/2024).

Molécule	Abréviation	Formule chimique	Mw (g/mol)	Sol.	Vp mm Hg à 25°C	kH atm.m ³ /mol	LogP	pKa	État de charge	Indice de mobilité
Analgésique										
Acétaminophène*	ACE	C8H9NO2	151.16	14 g/L à 25°C	1.93E-06	3.14E-10	0.46	9.5	Neutre à légèrement acide	Faible
Tramadol	TRA	C16H25NO2	263.38	0.1 g/L à 25°C	2.74E-07	2.70E-12	2.45	9.4	Basique	Relativement bas
Anesthésique local										
Lidocaïne	LIDO	C14H22N2O	234.34	4.1 g/L à 25°C	2.49E-06	1.07E-10	2.26	7.9	Basique	Relativement bas
Anthelminthique										
Thiabendazole	THIA	C10H7N3S	201.25	0.73 g/L à 25°C	3.80E-07	5.01E-11	2.47	4.5	Basique	Faible
Antiarythmique										
Sotalol	SOTA	C12H20N2O3S	272.36	1000 mg/L à 25°C	1.90E-08	1.22E-12	-0.23	9.2	Basique	Faible
Antibiotique										
Azithromycine*	AZI	C38H72N2O12	748.98	2 mg/mL à 25°C	1.53E-28	4.18E-27	3.3	8.8	Basique	Faible
Ciprofloxacine	CIPRO	C17H18FN3O3	331.35	30 g/L à 25°C	4.00E-11	1.32E-14	0.28	6.1, 8.7	Amphotère	Intermédiaire
Clarithromycine	CLARI	C38H69NO13	747.96	0.1 g/L à 25°C	2.16E-22	1.32E-24	3.16	8.9	Basique	Relativement bas
Enoxacine*	ENO	C15H17FN4O3	320.32	6 g/L à 25°C	2.50E-11	4.62E-15	0.44	6.5, 8.9	Amphotère	Intermédiaire
Enrofloxacin	ENRO	C19H22FN3O3	359.4	0.132 g/L à 25°C	3.70E-10	2.20E-15	0.73	6.2, 8.5	Amphotère	Intermédiaire
Érythromycine	ERY	C37H67NO13	733.93	2 g/L à 25°C	1.10E-25	1.80E-27	3.06	8.8	Basique	Faible
Fluméquine	FLUME	C14H12FN3O3	261.25	0.14 g/L à 25°C	6.67E-10	2.64E-15	1.67	6.9	Amphotère	Intermédiaire
Metronidazole	METRO	C6H9N3O3	171.15	100 g/L à 25°C	2.00E-05	1.57E-09	-0.02	2.5	Basique	Faible
Acide nalidixique	NALI	C12H12N2O3	232.24	0.31 g/L à 25°C	2.65E-09	1.23E-13	1.24	6.4	Acide	Faible
Norfloxacine	NOR	C16H18FN3O3	319.34	1.34 g/L à 25°C	3.32E-11	1.46E-15	-0.31	6.3, 8.8	Amphotère	Intermédiaire
Ofloxacine	OFLO	C18H20FN3O4	361.37	2.35 g/L à 25°C	6.49E-10	2.31E-14	-0.39	6.1, 8.2	Amphotère	Intermédiaire
Roxithromycine	ROXI	C41H76N2O15	837.07	0.6 mg/L à 25°C	6.10E-32	2.35E-34	2.5	8.5	Basique	Faible
Sulfadiazine	SFDZ	C10H10N4O2S	250.27	37 mg/L à 25°C	4.67E-12	1.15E-15	0.14	2	Neutre	Faible
Sulfaméthoxazole	SFMX	C10H11N3O3S	253.28	610 mg/L à 25°C	1.56E-09	6.08E-13	0.89	5.6	Neutre	Faible
Sulfaméthazine	SFMZ	C12H14N4O2S	278.33	1.5 g/L à 25°C	6.13E-13	3.23E-16	0.4	2.1	Neutre	Faible
Sulfapyridine	SFP	C11H11N3O2S	249.29	18 g/L à 25°C	1.56E-08	6.12E-13	0.62	2	Neutre	Faible
Spiramycine	SPIRA	C43H74N2O14	843.05	0.4 g/L à 25°C	1.67E-20	5.60E-24	3.7	7.5	Basique	Relativement bas
Tétracycline*	TETRA	C22H24N2O8	444.43	50 mg/mL à 25°C	2.18E-24	2.18E-23	-1.3	3.3, 7.7, 9.7	Amphotère	Intermédiaire
Triméthoprime	TRIM	C14H18N4O3	290.32	400 mg/L à 25°C	7.25E-10	2.82E-14	0.91	7.12	Basique	Relativement bas
Tylosine	TYLO	C46H77NO17	916.1	0.5 g/L à 25°C	3.90E-21	1.20E-23	1.63	8.7	Basique	Faible
Anticancéreux										
Cyclophosphamide	CYCLO	C7H15Cl2N2O2P	261.09	100 g/L à 25°C	3.23E-04	3.77E-09	-0.62	4.75	Neutre	Faible
Anticonvulsivant										
Carbamazépine	CBZ	C15H12N2O	236.27	170 mg/L à 25°C	3.36E-08	2.25E-12	2.45	13.9	Neutre	Faible
EpoxyCarbamazépine	ECBZ	C15H12N2O2	252.27	3.6 g/L à 25°C	1.50E-10	2.45E-15	2.47	13.4	Neutre	Faible
Lamotrigine	LAMO	C9H7Cl2N5	256.09	0.17 g/L à 25°C	1.67E-07	7.89E-13	2.71	5.7	Basique	Faible
Antidépresseur										
Amitriptyline	AMI	C20H23N	277.4	13 mg/L à 25°C	3.28E-06	7.43E-10	4.9	9.4	Basique	Relativement bas
Escitalopram	ESCI	C20H21FN2O	324.39	12.8 g/L à 25°C	1.34E-07	3.13E-12	3.8	9.7	Basique	Relativement bas
Fluoxétine	FLUO	C17H18F3NO	309.33	14 mg/L à 25°C	1.32E-06	5.19E-12	4.05	9.8	Basique	Relativement bas
Venlafaxine	VEN	C17H27NO2	277.4	572 mg/L à 25°C	1.03E-07	4.80E-12	3.28	9.4	Basique	Relativement bas
Antidiabétique										
Glibenclamide	GLI	C23H28ClN3O5S	493.99	0.027 mg/L à 25°C	4.73E-14	1.95E-17	4.3	5.3	Neutre à faiblement acide	Faible

Metformine*	MET	C4H11N5	129.16	1 g/mL à 25°C	Négligeable	Négligeable	-2.6	12.4	Basique	Élevé
Antiémétique										
Dompéridone	DOM	C22H24ClN5O2	425.91	0.026 mg/L à 25°C	2.16E-17	4.07E-22	2.9	7.9	Basique	Faible
Antifongique										
Éconazole	ECO	C18H15Cl3N2O	381.68	1 mg/L à 25°C	7.56E-08	1.95E-12	5.1	6.3	Basique	Faible
Fluconazole	FLUCO	C13H12F2N6O	306.27	10 g/L à 25°C	7.97E-12	2.20E-15	0.5	1.8	Basique	Faible
Miconazole	MICO	C18H14Cl4N2O	416.13	0.015 g/L à 25°C	1.55E-12	4.30E-17	5.5	6.6	Basique	Faible
Antihistaminique										
Cétirizine*	CETI	C21H25ClN2O3	388.89	0.19 g/L à 25°C	2.53E-11	1.47E-16	2.91	2.9	Neutre	Faible
Diphenhydramine	DIPH	C17H21NO	255.36	14 mg/L à 25°C	3.79E-06	8.96E-12	3.3	8.98	Basique	Faible
Antihypertenseur										
Irbésartan*	IRB	C25H28N6O	428.53	0.013 mg/L à 25°C	5.87E-16	1.70E-19	5.47	4.7	Neutre	Faible
Telmisartan*	TEL	C33H30N4O2	514.63	0.0043 mg/L à 25°C	3.40E-16	1.09E-18	7.2	4.4	Neutre	Faible
Valsartan*	VAL	C24H29N5O3	435.52	0.01 mg/L à 25°C	1.90E-14	2.50E-18	5.5	4.7	Neutre	Faible
Vérapamil	VERA	C27H38N2O4	454.61	0.06 g/L à 25°C	2.30E-08	2.00E-12	4.2	8.9	Basique	Faible
Anti-inflammatoire										
Diclofénac*	DICLO	C14H11Cl2NO2	296.15	2.37 mg/L à 25°C	5.46E-10	2.11E-15	4.51	4	Acide	Faible
Acide méfénamique	MEF	C15H15NO2	241.29	1.6 mg/L à 25°C	2.90E-08	2.14E-12	5.12	4.2	Acide	Faible
Anxiolytique										
Diazépam	DZP	C16H13ClN2O	284.75	50 mg/L à 25°C	2.45E-08	1.11E-13	2.82	3.4	Neutre	Faible
Oxazépam	OXZP	C15H11ClN2O2	286.71	0.12 g/L à 25°C	6.20E-10	2.00E-14	2.31	1.8	Neutre	Faible
Bêta-bloquant										
Acébutolol	ACEB	C18H28N2O4	336.43	22.8 mg/L à 25°C	1.09E-13	1.83E-18	1.9	9.2	Neutre	Faible
Atenolol	ATEN	C14H22N2O3	266.34	26.5 g/L à 25°C	5.19E-15	1.01E-20	0.16	9.6	Neutre	Faible
Metoprolol	METO	C15H25NO3	267.37	0.5 g/L à 25°C	1.14E-08	2.45E-11	1.88	9.7	Basique	Faible
Propranolol	PROP	C16H21NO2	259.34	50 mg/L à 25°C	1.02E-06	3.17E-11	3.48	9.4	Basique	Relativement bas
Bronchodilatateur										
Théophylline	THEO	C7H8N4O2	180.16	7.5 g/L à 25°C	2.01E-08	1.20E-12	-0.02	8.8	Neutre	Relativement bas
Diurétique										
Furosémide	FURO	C12H11ClN2O5S	330.74	10 mg/L à 25°C	6.21E-13	5.80E-17	2.03	3.9	Acide	Faible
Hydrochlorothiazide*	HYDRO	C7H8ClN3O4S2	297.74	7.2 g/L à 25°C	1.95E-14	1.16E-18	0.07	7.9	Neutre	Faible
Édulcorant										
Acésulfame K*	ACEK	C4H4KNO4S	201.24	270 g/L à 20°C	N/A	N/A	-1.2	N/A	Neutre	Faible
Saccharine	SAC	C7H5NO3S	183.18	1 g/L à 25°C	5.53E-06	1.55E-09	-0.91	2	Neutre	Faible
Hypolipidémiant										
Atorvastatine	ATOR	C33H35FN2O5	558.64	0.0139 mg/L à 25°C	4.39E-24	2.50E-28	6.36	4.46, 3.79	Acide	Faible
Acide fénofibrique	FEN	C17H15ClO4	318.75	0.14 g/L à 25°C	3.30E-12	6.07E-16	4.96	3.8	Acide	Faible
Gemfibrozil	GEM	C15H22O3	250.34	0.91 g/L à 25°C	2.53E-05	5.68E-10	4.77	4.7	Acide	Faible
Inhibiteurs de la phosphodiesterase de type 5 (PDE5)										
Sildenafil	SIL	C22H30N6O4S	474.58	3.5 mg/L à 25°C	4.50E-22	1.20E-26	2.2	8.7	Basique	Relativement bas
Stimulant										
Caféine	CAFE	C8H10N4O2	194.19	21.6 g/L à 25°C	1.33E-04	1.49E-09	-0.07	10.4	Neutre à légèrement basique	Relativement bas

Tableau 2.4 – Liste des pesticides et produits de dégradation de la méthode d’analyse par LCMS/MS du laboratoire CHROME, ainsi que les paramètres physico-chimiques de ces molécules : masse moléculaire (Mw), solubilité dans l’eau (Sol.) pression de vapeur (Vp), constante de Henri (kH), coefficient de partition (logP), pKa, état de charge et indice de mobilité (Sellier, 2022).

Molécule	Abréviation	Formule chimique	Mw (g/mol)	Sol. (g/L)	Vp mm Hg à 25°C	kH atm.m ³ /mol	LogP	pKa	État de charge	Indice de mobilité
Herbicide										
Atrazine	ATRA	C8H14ClN5	215.7	3.38E-02	2.89E-07	2.60E-09	2.6	14.48, 4.2	Neutre	Peu à très mobile
DeisoAtrazine	DIA	C5H8ClN5	173.6	1.29E-01	N/A	N/A	1.1	14.91, 4.41	Neutre	N/A
DesAtrazine	DEA	C6H10ClN5	187.6	6.06E-02	9.30E-05	1.50E-09	1.5	14.58, 4.38	Neutre	Peu à très mobile
DesTerbutylazine	DTERB	C7H12ClN5	201.7	4.31E-02	N/A	N/A	2	14.22, 4.35	Neutre	N/A
Diuron	DIU	C9H10Cl2N2O	233.1	1.80E-01	6.90E-08	5.04E-10	2.7	13.18	Neutre	Mobile
Hexazinone	HEXA	C12H20N4O2	252.3	3.30E-02	2.25E-07	2.30E-12	1.3	2.2	Neutre	Très mobile
Isoproturon	ISO	C12H18N2O	206.3	6.50E-02	2.47E-08	1.89E-09	2.9	-	Neutre	Mobile
Linuron	LINU	C9H10Cl2N2O2	249.1	7.50E-02	1.43E-06	1.97E-09	3.2	-	Neutre	Peu mobile
Métolachlore	METOL	C15H22ClNO2	283.8	5.98E-02	3.13E-05	9.00E-09	3.1	-	Neutre	Peu à très mobile
Simazine	SIMA	C7H12ClN5	201.7	7.20E-02	2.21E-08	9.40E-10	2.2	14.75, 4.23	Neutre	Peu à très mobile
Terbutryne	TERT	C10H19N5S	241.4	2.50E-02	1.69E-06	1.15E-08	3.7	4.3	Neutre	Immobile à mobile
Terbutylazine	TERB	C9H16ClN5	229.7	2.42E-02	1.12E-06	2.30E-08	3.1	14.17, 4.18	Neutre	Peu mobile
Insecticide										
Flonicamide	FLO	C9H6F3N3O	229.2	5.20E-03	7.07E-09	4.10E-13	0.8	11.6	Neutre	Très mobile
Malathion	MALA	C10H19Cl2O6PS2	330.4	1.43E-01	3.37E-06	4.89E-09	2.4	-	Neutre	Immobile à peu mobile
Algicide										
Irgarol	IRG	C11H19N5S	253.4	1.44E-02	6.60E-07	3.10E-08	3.9	14.13, 6.68	Neutre	Mobile

À noter que certains résidus pharmaceutiques, comme l’enrofloxacin, la sulfaméthazine, sulfapyridine, le thiabendazole et la tylosine, sont également utilisés pour des usages vétérinaires ou agricoles.

Synthèse du chapitre 2

- L'approche multi-traceurs fait appel à des traceurs variés, ayant chacun leurs caractéristiques et leur domaine d'application. Les limites individuelles des méthodes basées sur chacun de ces traceurs sont compensées par leur complémentarité.
- Selon l'objectif et la zone d'étude, l'approche multi-traceurs permet de discriminer l'origine des masses d'eau et de la recharge, d'identifier l'origine des contaminants, ou d'évaluer les processus en place au sein de l'aquifère (**Figure 2.5**).
- L'étude de l'origine des masses d'eau permet d'identifier les processus de recharge et de mélange des masses d'eau (directe, latérale, par l'irrigation, etc.). Cette étape est indispensable à la compréhension de l'hydrogéosystème en vue d'identifier l'origine des contaminants.
- La distinction entre contamination agricole et contamination urbaine est réalisée grâce à la combinaison des traceurs adaptés. Cette distinction peut être améliorée afin de distinguer une pollution diffuse d'une pollution locale.
- Enfin, l'approche multi-traceurs permet de mettre en évidence des processus au sein de la nappe. Il est ainsi possible de suivre le devenir des contaminants dans l'environnement (ex : dénitrification des nitrates, dégradation des molécules organiques, etc.).

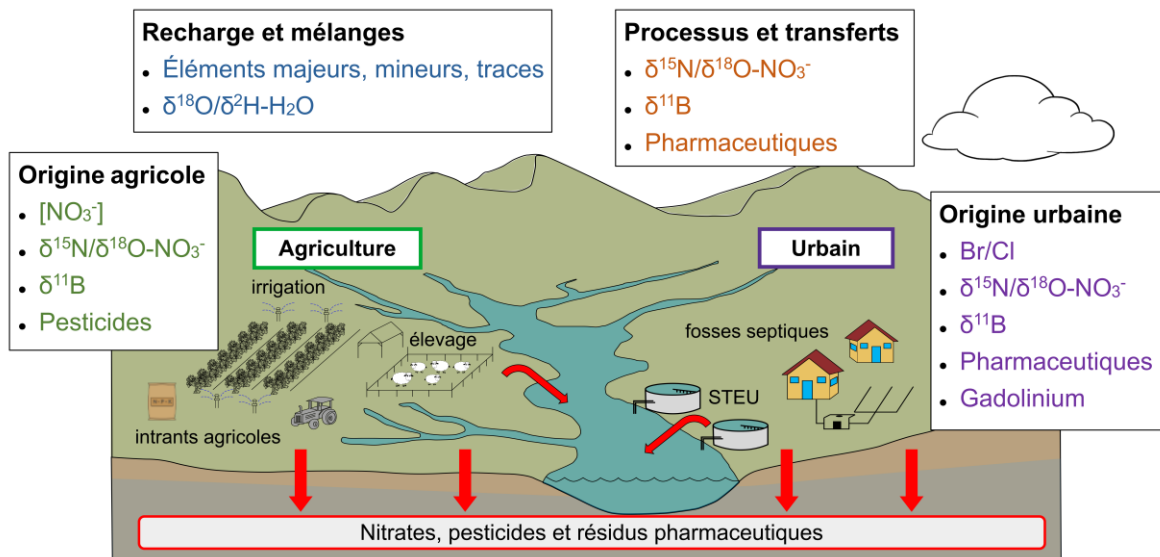


Figure 2.5 - Modèle conceptuel des traceurs utilisés selon leur domaine d'application pour l'étude des hydrogéosystèmes dans le cadre d'une approche multi-traceurs.

Chapitre 3

L'hydrogéosystème de la nappe de la Vistrenque

Une fois les outils géochimiques, isotopiques et organiques présentés, il est nécessaire de définir une zone d'étude pour la mise en place de l'approche multi-traceurs. La nappe de la Vistrenque est une nappe alluviale située dans les environs de Nîmes (Gard, France). D'une superficie de 325 km², elle représente un hydrogéosystème type d'un aquifère sédimentaire.

En 1994, la nappe est déclarée zone vulnérable aux nitrates par l'arrêté préfectoral au titre de la "Directive Nitrates". En effet, une pollution diffuse en nitrates et en pesticides a été identifiée (Suivis institutionnels (Nîmes Métropole, EPTB Vistre-Vistrenque, l'ARS et l'Agence de l'Eau RMC, Sassine et al., 2015). Actuellement, la nappe comporte 18 captages classés prioritaires pour mener des actions de restauration de la qualité de l'eau sur les paramètres nitrates et phytosanitaires.

Dans ce chapitre, le terrain d'étude de la nappe de la Vistrenque sera décrit, d'un point de vue géologique et hydrogéologique. Une campagne de reconnaissance a été réalisée en mars 2021 à l'échelle de la nappe afin de cibler les secteurs présentant un potentiel pour l'application du multi-traçage. Ces résultats seront présentés dans la dernière partie de ce chapitre.

Table des matières du chapitre

3.1 Contexte géologique et stratigraphique du bassin de la Vistrenque	80
3.1.1 Cadre géodynamique régional :	80
3.1.2 Structuration de la nappe de la Vistrenque.....	82
3.1.3 Stratigraphie et lithologies	85
3.2 Hydrogéologie de la nappe de la Vistrenque	89
3.2.1 Bassin versant de la Vistrenque	89
3.2.2 L'aquifère des cailloutis du Villafranchien.....	90
3.2.3 Mécanismes de recharge	92
3.2.4 Exploitation de la ressource en eau souterraine	93
3.2.4 Occupation du sol	93
3.3 Campagne de reconnaissance à l'échelle de la nappe.....	95
3.3.1 Faciès géochimiques de la nappe de la Vistrenque	95
3.3.1a Résultats des paramètres physico-chimiques.....	97
3.3.1b Analyse des ions majeurs et mineurs.....	99
3.3.1c Le rapport Br/Cl comme indicateur de mélange.....	101
3.3.2 Contamination diffuse en nitrates	103
3.3.3 Devenir des nitrates dans la partie aval de la nappe	105
3.3.4 Signatures isotopiques en $\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$	106
3.4 Choix des secteurs d'études pour l'approche multi-traceurs	109
Synthèse du chapitre 3	110

3.1 Contexte géologique et stratigraphique du bassin de la Vistrenque

3.1.1 Cadre géodynamique régional :

Le bassin de la Vistrenque correspond à un hemi-graben actif durant le rifting Oligo-Miocène et ayant permis jusqu'à 4 000 m d'accumulation de sédiments dans son déposément. Ce bassin se trouve à la jonction de plusieurs grands ensembles géologiques régionaux, que sont les Cévennes, les Pyrénées, les Alpes et la marge passive du golfe du Lion (**Figure 3.1, A**). Cette région a connu un régime tectonique polyphasé, ayant un impact direct sur la nature et la géométrie des dépôts sédimentaires (**Figure 3.1, B**).

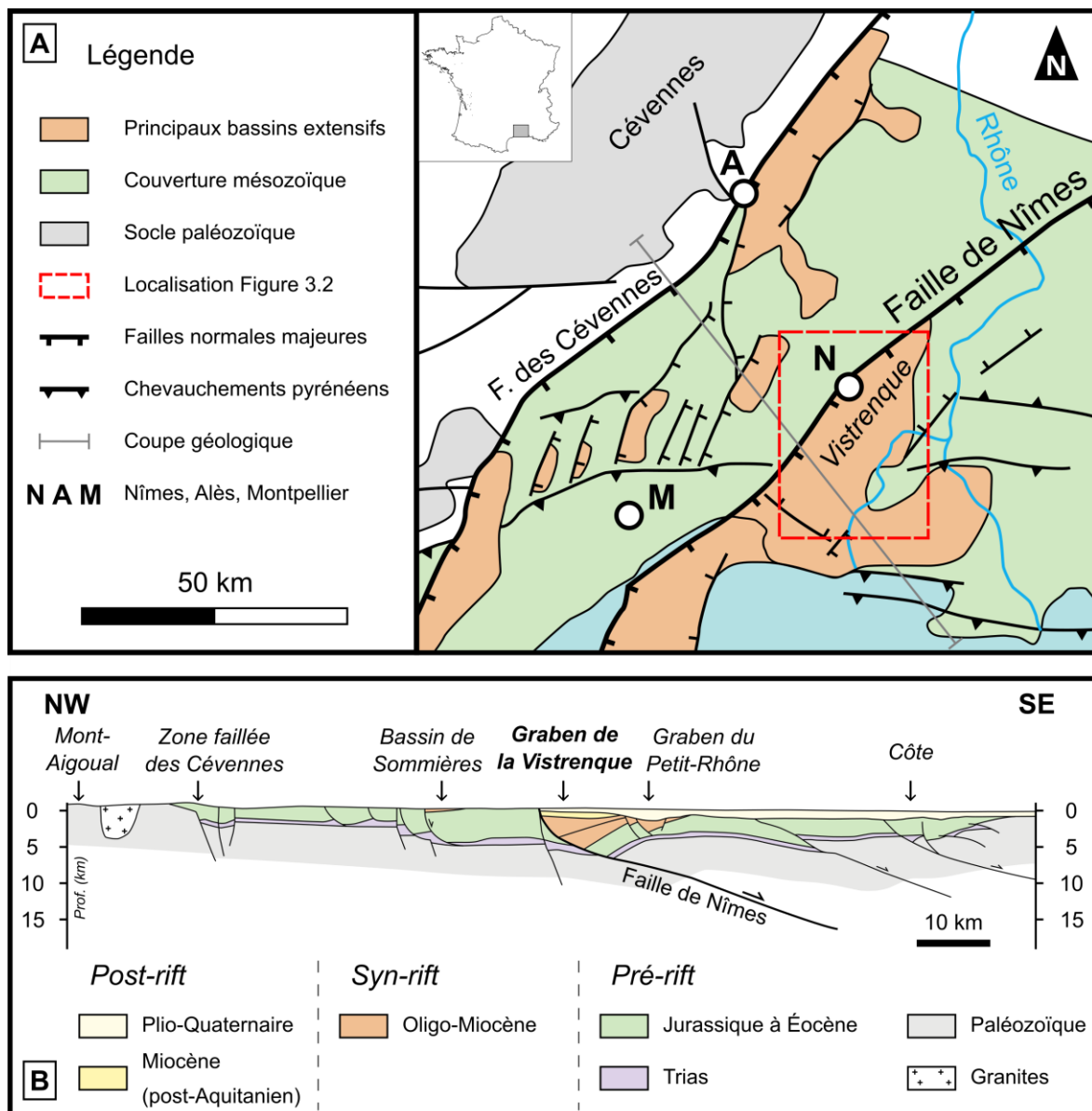


Figure 3.1 - Contexte géologique et structural de la zone d'étude, [A] Schéma structural simplifié du Gard et de la Vistrenque (modifiée d'après Benedicto et al., 1996 et Semmani et al., 2023), [B] Coupe géologique simplifiée "Cévennes-Camargue" avec les principaux bassins du Gard (modifiée d'après Benedicto et al., 1996 et Semmani et al., 2023).

La zone des Cévennes se situe dans la bordure nord du golfe du Lion et correspond à la bordure sud-est du Massif central. Cette zone, issue de l'orogénèse hercynienne, est formée de schistes du Paléozoïque inférieur, avec des intrusions granitiques datant du Carbonifère (Najoui, 1996; Séranne et al., 2022). La surrection et démantèlement par érosion de ce massif a permis l'accumulation d'importants dépôts sédimentaires en bordure du massif et dans les bassins avoisinants. L'effondrement de la chaîne hercynienne entraîne un épisode distensif avec la formation de bassins permians et carbonifères.

Au Jurassique et Crétacé, la formation de dépôts calcaires marins correspond à l'actuelle zone dites des « Garrigues¹ ». (**Figures 3.1,A et 3.2**) Au Crétacé moyen, une période d'émersion, connue sous l'appellation de l'Isthme Durancien, a été responsable de l'érosion et l'altération des séries carbonatées. À partir de la fin du Crétacé jusqu'à l'Éocène supérieur, l'influence de l'orogénèse pyrénéenne entraîne des déformations d'avant-pays dans les garrigues calcaires (plis et chevauchements). La karstification des calcaires des garrigues résulte alors de la combinaison entre des périodes d'émersions et de déformations. Les calcaires du Crétacé constituent la base et la bordure nord de la nappe de la Vistrenque (**Figure 3.2**).

La période Oligo-Miocène est caractérisée par un épisode de rifting lors de la phase alpine de l'ouverture du golfe du Lion. Cet épisode extensif provoque la réactivation de failles préexistantes, d'orientation NE-SW, et la formation d'hémi-graben. C'est à cette période que la faille de Nîmes, structure majeure de la nappe de la Vistrenque, est la plus active. Durant cette période, la déposition de sédiments continentaux, lagunaires et marins, correspond au syn-rift.

Le Burdigalien marque la fin de la période de rifting. Des dépôts marins viennent sceller les sédiments syn-rifts du Burdigalien au Tortonien. À la fin du Miocène, la crise de salinité Messinienne (MSC) vient éroder les pourtours de la Méditerranée. Durant la MSC, la fermeture du détroit de Gibraltar par la convergence des plaques africaine et eurasiatique coupe la connexion entre la Méditerranée et l'océan Atlantique. En résulte la formation d'une mer endoréique dont l'évaporation entraîne le creusement d'importants canyons le long des côtes. La fin de la MSC, via la réouverture de la connexion entre Atlantique et Méditerranée, entraîne un épisode de transgression marine au Pliocène venant combler les dépressions formées au Messinien. Sont alors déposés les argiles du Plaisancien et les sables de l'Astien (**Figure 3.2**).

La sédimentation devient continentale et fluviatile au Plio-Quaternaire, après la régression marine. Durant la période du Villafranchien, le Rhône traverse la nappe de la Vistrenque, suivant une direction NE-SW pour venir se jeter au niveau de l'actuelle Petite Camargue. En résulte le dépôt de sédiments alluviaux composés de cailloutis, sables et graviers, disposés en plusieurs terrasses alluviales (**Figure 3.2**). Ces sédiments sont issus du démantèlement des massifs avoisinants des Alpes et des Cévennes charriés par le Rhône.

¹ Territoire des garrigues : territoire située entre les Cévennes au nord, les plaines littorales languedociennes, principalement composé de plateaux calcaires ponctués de collines et de bassins marneux.

Le Rhône finit par être dévié pour suivre son cours actuel, et abandonner la plaine alluviale de la Vistrenque. À la fin du Pléistocène inférieur, un épisode tectonique lié à l'orogénèse alpine entraîne un affaissement de la plaine de la Vistrenque et un bombement du plateau des Costières, délimitant ainsi la partie sud-est de la nappe de la Vistrenque.

Tout au long du Quaternaire, alternance de périodes glaciaires et inter-glaciaires entraîne le dépôt de colluvions en bordures des garrigues, recouvrant localement les sédiments villafranchiens.

Enfin, une transgression au Flandrien vient déposer des limons dans la partie sud de la Camargue, mettant sous couverture les sédiments Villafranchiens.

3.1.2 Structuration de la nappe de la Vistrenque

La géométrie des dépôts sédimentaires de la nappe de la Vistrenque est contrôlée par la faille de Nîmes. Cette faille, présentant un jeu tectonique polyphasé depuis le Mésozoïque, est une faille listrique venant s'enraciner dans le socle paléozoïque, dont le rejet peut atteindre 4 000 m (Arthaud et al., 1980; Benedicto et al., 1996). La faille de Nîmes montre également des signes d'activité au Quaternaire, pouvant affecter les dépôts du Villafranchien (Audemard, 1998; Rigo et al., 2008). Longue d'environ 120 km et d'orientation NE-SW, elle met en contact les calcaires des Garrigues au Nord-Ouest et les sédiments de la Vistrenque au Sud-Est (**Figure 3.2**). Localement, la faille de Nîmes est accompagnée de failles parallèles, dans la partie garrigues, hérités de la phase compressive pyrénéenne.

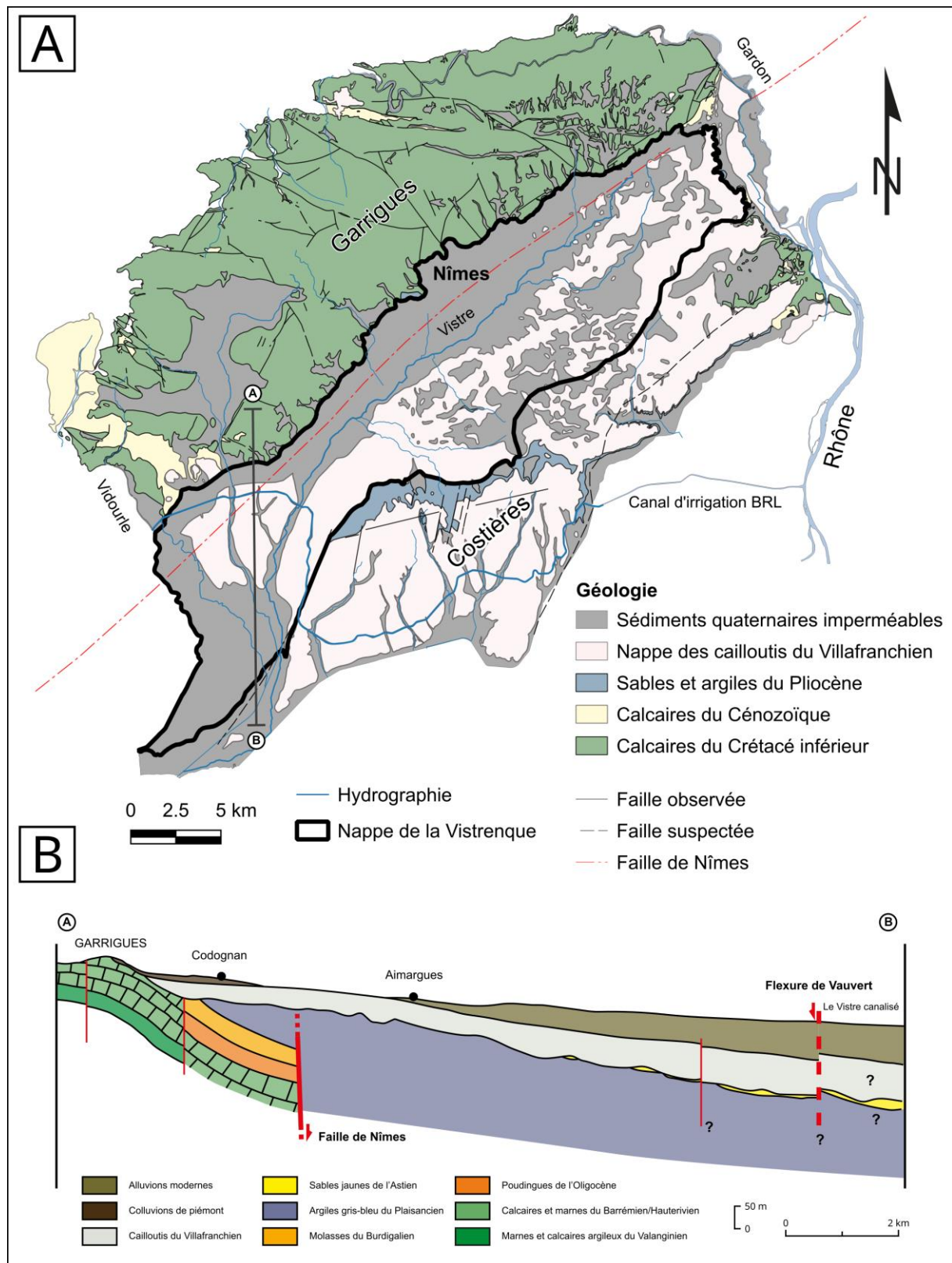


Figure 3.2 - Structuration de la nappe de la Vistrenque [A] Carte géologique simplifiée des grands ensembles de la nappe (modifiée d'après les données BRGM GEO050K HARM), [B] Coupe géologique nord-sud des Garrigues à la Camargue, montrant les relations entre les différentes formations sédimentaires. La position de la coupe est indiquée dans la partie A de la figure (modifiée d'après Pantel, 2000).

En plus de la faille de Nîmes, d'autres failles viennent compartimenter la nappe de la Vistrenque. Dans la partie sud du bassin, la flexure de Vauvert est une faille d'orientation SW, avec un rejet de 30 à 50 m, affectant les séries pliocènes et quaternaires (Denizot, 1952). D'autres failles mineures (failles d'Aigues-Vives-les-Captives à proximité de Générac) sont par ailleurs identifiées dans les Costières nîmoises et affectent les séries plio-quaternaires (BDFA, IRSN, **Figure 3.2, A**).

La structuration de la nappe de la Vistrenque permet d'identifier quatre ensembles structuraux :

- la garrigue nîmoise, au nord-ouest, dominée par les calcaires du Crétacé,
- la nappe de la Vistrenque, au centre, correspondant à l'ancienne plaine alluviale du Rhône,
- le plateau des Costières, au sud-est, correspondant à un bombement parallèle à la direction de la faille de Nîmes. On y retrouve les sédiments pliocènes à l'affleurement, puis recouverts par les anciennes terrasses villafranchiennes,
- la zone littorale de la Camargue, au sud-ouest, vers laquelle les sédiments plio-quaternaires sont recouverts par des limons récents hérités de la transgression flandrienne.

3.1.3 Stratigraphie et lithologies

La nature des terrains de la nappe de la Vistrenque sont décrits ci-après selon leur âge, du plus ancien au plus récent, à partir des cartes géologiques de Nîmes (965), Sommières (964), Lunel (991), et Arles (992). La stratigraphie est présentée en **Figure 3.3**.


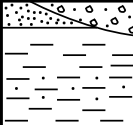
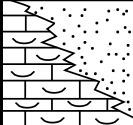
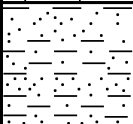
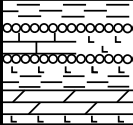
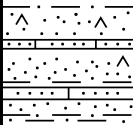
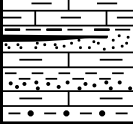

Stratigraphie		Log	Description
Quaternaire			Alluvions récentes Cailloutis du Villafranchien
Pliocène			Cailloutis du Villafranchien Sables de l'Astien Argiles du Plaisancien
Miocène	Burdigalien		Grès glauconieux Calcaires crayeux Biocalcarénites
	Aquitaniien		Argiles sableuses avec passées gréseuses
Oligocène	Série calcaréo-salifère		Halite - Anhydrite Marnes Dolomites Calcaires
	Série rouge		Argilites sableuses ocrés Grès Calcarénite
	Série grise		Marnes Calcaires argileux Grès, conglomérats Lignites
Crétacé			Calcaires, localement karstifiés Alternance de marnes et calcaires

Figure 3.3 - Log stratigraphique synthétique du bassin de la Vistrenque (modifiée d'après Semmani et al., 2023).

De manière synthétique, les formations géologiques caractéristiques du bassin de la Vistrenque sont :

1. Les calcaires du Crétacé, dans le secteur des Garrigues nîmoises :
 - a. Valanginien (n2) : marnes et calcaires présents à l'affleurement dans la plaine de la Vaunage, à l'ouest de la nappe.
 - b. Hauterivien (n3) : calcaires et calcaires marneux, localement karstifiés, d'une épaisseur variable de 400 à 600 m.
 - c. Barrémien (n4) : calcaires, calcaires marneux et marnes, d'une épaisseur variable, supérieure à 400 m.
2. Les formations tertiaires du remplissage du bassin de la Vistrenque :
 - a. Oligocène (g3) : l'Oligocène de la région de Nîmes correspond au remplissage syn-rift, reposant en discordance sur les calcaires mésozoïques. L'épaisseur varie de plusieurs centaines à plusieurs milliers de mètres. Il peut être subdivisé en trois séries distinctes, de la plus ancienne à la plus récente.
 - i. La série grise, composée d'argiles et grès, avec intercalations de lignites dans la partie basale, surmontés de calcaires lacustres, marnes, grès et conglomérat. Cette succession témoigne d'un passage d'une sédimentation détritique continentale à une sédimentation lacustre.
 - ii. La série rouge, composée d'argiles rouges et de marnes gypsifères avec des intercalations de marnes et grès.
 - iii. La série calcaréo-salifère, comprenant des successions rythmiques d'halite, anhydrite et calcaires argilo-marneux.
 - b. Aquitanien (m1) : cet étage stratigraphique correspond à une période de transgression venant recouvrir les dépôts Oligocène, suivi d'une phase de régression à l'Aquitainien supérieur. On y retrouve une succession d'argiles lagunaires, d'argiles marines et de grès.
3. Burdigalien (m2) : les molasses burdigaliennes sont la première série post-rift. Localement, des affleurements de molasses calcaro-gréseuses sont visibles dans les bordures des garrigues au nord du bassin.
4. Langhien et Serravallien (m3-4) : cette série, souvent incomplète à cause de l'érosion du Messinien, est composée de marnes argileuses et de grès à ciment calcaire.

5. Les formations du Pliocène et Plio-Quaternaires de la nappe de la Vistrenque (**Figure 3.4**) :
- a. Pliocène (P) : les sédiments pliocènes sont divisés en deux faciès distincts, correspondant au substratum des sédiments quaternaires.
 - i. Le faciès Plaisancien (pP) correspond à des argiles gris-bleues, dont l'épaisseur varie localement. Aux bordures des Garrigues, cette formation ne représente que quelques dizaines de mètres, puis s'épaissit en direction du sud-est pour atteindre 600 m au niveau des Costières.
 - ii. Le faciès Astien (pA) correspond à des sables jaunes à verdâtres déposés lors de la régression de la mer pliocène. Stratigraphiquement, l'Astien fait partie de l'étage du Plaisancien. Cette série est discontinue à l'échelle de la Vistrenque, car localement érodée par le paléo-Rhône. Son épaisseur est proche des 30 m au niveau des Costières, puis s'épaissit vers le sud, en direction de la Camargue. Une couche d'argile de plusieurs mètres a été identifiée dans la partie sud de la Vistrenque, venant séparer l'Astien des couches surjacentes.
 - b. Le Villafranchien (Fv) : stratigraphiquement, le Villafranchien (ou Plio-Quaternaire) regroupe les étages du Pliocène final (dont le Plaisancien et le Gélasien) et du Pléistocène inférieur. Dans le cas de la nappe de la Vistrenque, le Villafranchien semble majoritairement Quaternaire (Bonnet, 1965). Cette dénomination est utilisée pour caractériser les formations au-dessus des argiles du Plaisancien et des sables de l'Astien. Le Villafranchien est caractérisé par des dépôts de sables, cailloutis et graviers, dans une matrice sableuse et calcaire. Ces sédiments correspondent aux anciennes alluvions du Rhône et sont issus du démantèlement des chaînes de montagne avoisinantes. Par leur nature alluviale, ces sédiments présentent localement des hétérogénéités lithologiques avec des passées plus ou moins sableuses enrobant les galets.
6. Les formations du Quaternaire
- a. Les formations de piedmont des Garrigues (C) : À la suite aux alternances de périodes glaciaires et interglaciaires, une quantité importante de sédiments argilo-calcaires s'est déposée en bordure des Garrigues. Ces sédiments, produits de l'érosion, viennent localement recouvrir le Villafranchien.
 - b. Les limons lœssiques et de remplissage de la Vistrenque (OE) : ces sédiments limoneux et lœssiques viennent localement recouvrir les dépressions topographiques dans la plaine de la Vistrenque. Ces sédiments sont d'origine colluviale ou éolienne.
 - c. Les alluvions récentes (Fz) : ces dépôts principalement sablo-limoneux ont été déposés par les cours d'eau actuels, tels le Vistre. Dans la partie sud de la nappe (vers la Camargue), les cailloutis du Villafranchien sont sous couverture de limons holocènes issus de la transgression flandrienne, d'une épaisseur moyenne de 10 m.

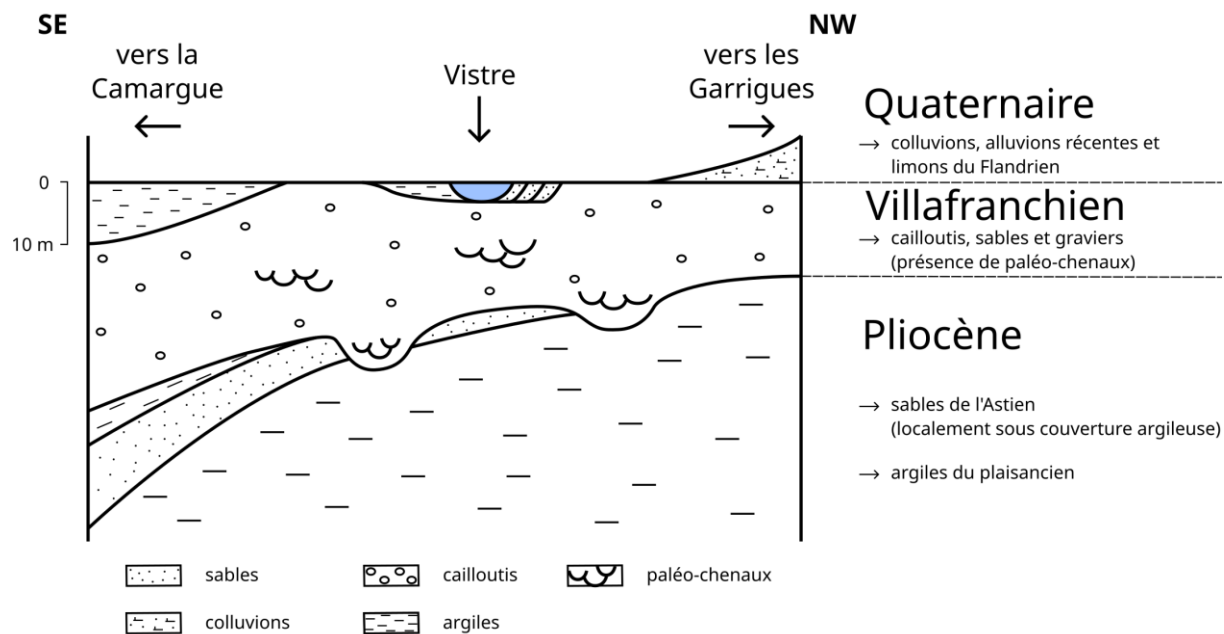


Figure 3.4 – Coupe théorique de la relation entre les cailloutis du Villafranchien et les sédiments pliocènes et quaternaires (modifiée d'après Pantel, 2000).

3.2 Hydrogéologie de la nappe de la Vistrenque

3.2.1 Bassin versant de la Vistrenque

La nappe de la Vistrenque est une nappe alluviale composée de sables, cailloutis et graviers, d'une superficie de 325 km². La bordure sud-est du bassin est délimitée par la Camargue et le Vidourle (**Figures 3.5 et 3.6**).

Le bassin est associé au fleuve côtier du Vistre, suivant lui aussi un écoulement NE-SW. Long de 49,4 km, il débouche sur le canal du Rhône à Sète, pour se perdre en Camargue et rejoindre la Méditerranée. Le Vistre est majoritairement alimenté par la nappe de la Vistrenque. Cependant, une alimentation de la nappe par le Vistre a été identifiée localement, dans la partie aval de la nappe (ARTÉSIE, 2024).

En plus de l'alimentation par la nappe, le Vistre reçoit également une contribution significative liée aux rejets des eaux usées traitées par les STEU. À l'échelle du bassin, 25 STEU rejettent leur effluent dans le Vistre ou ses affluents. Ces effluents représentent des sources locales de contaminants émergents dans l'environnement (**Figure 3.5**).

Le canal d'irrigation BRL (Bas-Rhône Languedoc) traverse la nappe de la Vistrenque. Ce canal est alimenté par de l'eau importée du Rhône, permettant de subvenir à une partie des besoins en eau pour l'irrigation des cultures.

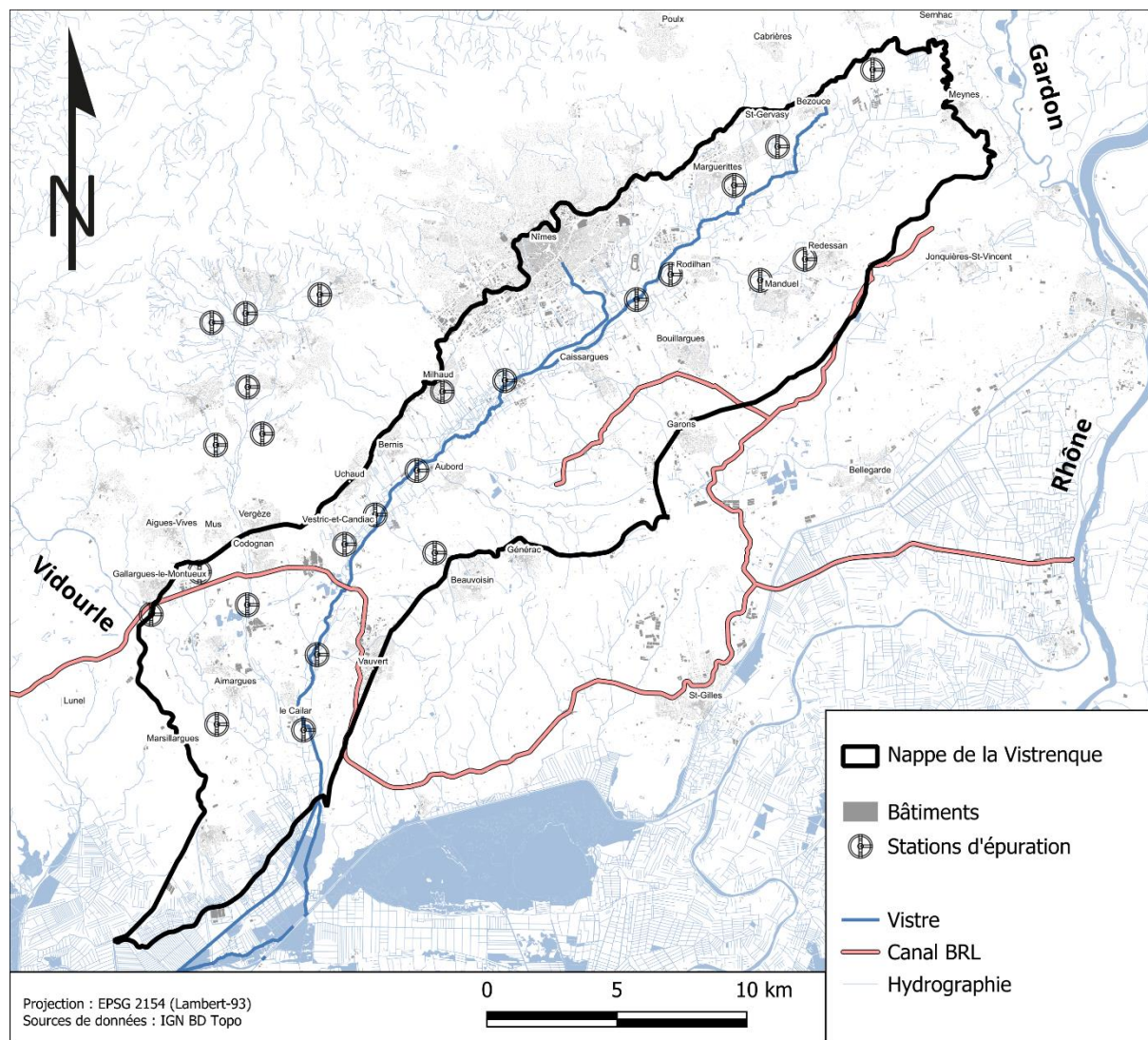


Figure 3.5 - Carte hydrographique de la nappe de la Vistrenque, avec la localisation des STEU rejetant dans des effluents dans la Vistre ou ses affluents.

3.2.2 L'aquifère des cailloutis du Villafranchien

L'aquifère des cailloutis du Villafranchien est un aquifère poreux, regroupant les formations détritiques du plio-quaternaire. L'épaisseur des cailloutis augmente vers le sud, passant de 15 m d'épaisseur dans la partie amont, à 30 m d'épaisseur dans la partie aval. L'écoulement général suit une orientation NE-SW, en direction de la mer (**Figure 3.6**). L'épaisseur de la zone non saturée varie de 1 à 5 m selon les zones de la nappe.

La nappe repose sur un substratum argileux des argiles du Plaisancien. Localement, le Villafranchien repose sur les sables de l'Astien. En raison d'une différence de perméabilité, les échanges entre ces deux aquifères semblent limités.

À l'échelle de la nappe, les cailloutis présentent une transmissivité allant de 10^{-3} m²/s à 8.10^{-2} m²/s. La nature alluviale des dépôts du Villafranchien fait de cet aquifère un réservoir

hétérogène. L'intercalation de lentilles sableuses au sein des cailloutis peut entraîner des variabilités dans les paramètres hydrodynamiques. Les caractéristiques hydrodynamiques font des cailloutis un aquifère, permettant d'obtenir des débits de pompage des forages allant de 5 à 200 m³/h.

Les coefficients d'emmagasinement du Villafranchien varient de 2.10^{-5} et $1,5.10^{-1}$, traduisant le caractère libre ou semi-captif de la nappe. En bordure des Garrigues, et dans la partie aval de la nappe, les cailloutis sont recouverts de colluvions ou limons, mettant en captivité l'aquifère.

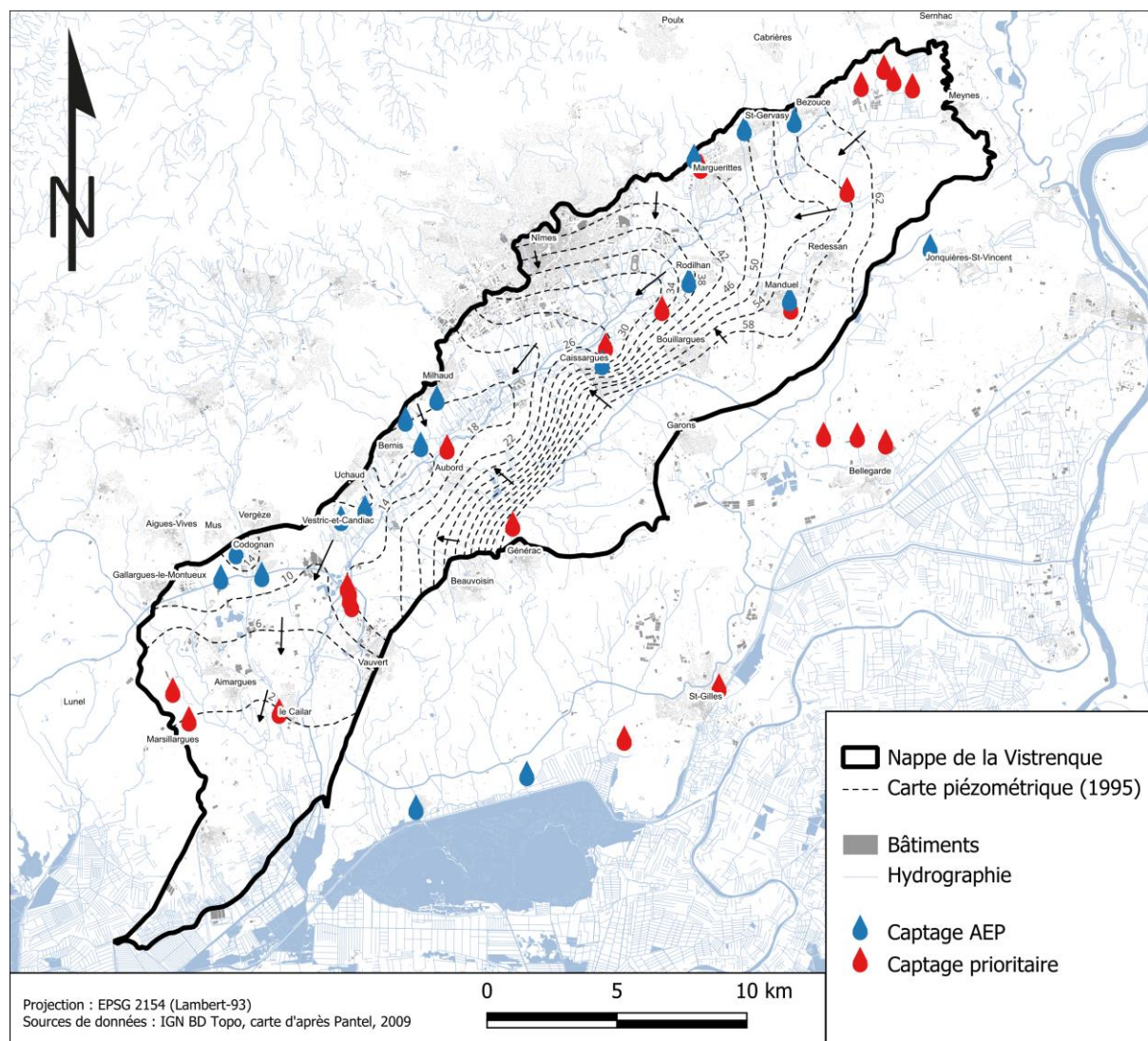


Figure 3.6 - Carte piézométrique de la nappe de la Vistrenque de mars 1995, avec la localisation des captages AEP et des captages prioritaires (carte piézométrique d'après Pantel, 2009).

3.2.3 Mécanismes de recharge

La nappe présente majoritairement un régime libre, avec une recharge directe par les précipitations. Le climat méditerranéen implique une période de recharge allant d'octobre à février, et une période de vidange des nappes de mars à septembre. La pluviométrie dans la région de Nîmes est en moyenne de 700 mm, à partir des données de la station météo de Nîmes Courbessac (<http://pub-litheque.meteo.fr/>). Avec 25-30% des précipitations effectives, le taux de recharge annuel peut être estimé entre 180-220 mm (Pantel, 2009).

En plus de la recharge directe, les cailloutis du Villafranchien présentent une recharge latérale par les formations avoisinantes (Sassine et al., 2015).

En bordure des Garrigues ou à proximité des dépôts quaternaires récents, la nappe devient semi-captive. La mise en contact des cailloutis du Villafranchien avec les calcaires des Garrigues permet une recharge latérale par le karst.

La bordure sud-est de la nappe est caractérisée par le plateau des Costières. Cette zone, surélevée par rapport à la Vistrenque, constitue un aquifère présentant des lithologies similaires, mais majoritairement déconnecté de la Vistrenque. Néanmoins, le Villafranchien peut être alimenté par les Costières localement.

En plus des phénomènes de recharge naturelle, une recharge par le canal BRL et l'irrigation a été identifiée (Sassine et al., 2015). À proximité du canal, l'eau de la nappe présente une signature isotopique appauvrie en $\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$, proche de la signature de l'eau du Rhône. Cette variation de signature isotopique s'explique par la présence localisée de fuites au niveau des canaux, permettant un mélange entre l'eau de la nappe et l'eau du Rhône importée.

Enfin, la présence de molécules organiques dans les eaux souterraines de la Vistrenque témoigne d'un apport d'eau en provenance des effluents urbains issus des stations d'épuration ou des fosses septiques (Bonnière et al., 2024, **Chapitre 6**).

3.2.4 Exploitation de la ressource en eau souterraine

L'eau de la nappe des cailloutis du Villafranchien assure l'alimentation en eau potable des communes de Nîmes Métropole et présente un intérêt majeur pour le soutien des activités économiques locales. Sur l'ensemble des prélèvements de la nappe réalisés en 2010, environ 14 millions m³ ont été prélevés pour l'AEP, 4 à 9 millions de m³ pour des usages agricoles, 2 millions de m³ pour l'industrie et 2 à 3 millions de m³ pour les prélèvements chez les particuliers.

Parmi les 31 captages AEP ou champs captants alimentant les communes de la Vistrenque et des Costières, 18 captages sont classés comme prioritaires vis-à-vis de la pollution diffuse en nitrates et pesticides. Par sa nature sub-affleurante, l'aquifère du Villafranchien est en effet vulnérable aux contaminations agricoles et urbaines de surface.

La superficie de la nappe est majoritairement dominée par des activités agricoles, avec 26 000 ha de surfaces agricoles (soit 80% de la superficie totale). La majeure partie des activités culturales est dominée par la viticulture. Plusieurs exploitations à une échelle agro-industrielle sont présentes sur le territoire d'étude, pouvant entraîner des pollutions locales.

3.2.4 Occupation du sol

La plaine de la Vistrenque est une zone majoritairement agricole, avec des activités comprenant des cultures de céréales, de vignes, des cultures maraîchères et des prairies pour le pâturage (**Figure 3.7**). La viticulture est la pratique dominante sur le secteur d'étude, couvrant plus de 30% de la surface agricole totale. Ces activités sont susceptibles d'engendrer une contamination diffuse en nitrates et pesticides, liée à l'apport d'engrais azotés sur les parcelles ou l'application de produits phytosanitaires.

La zone est également caractérisée par la zone urbaine de l'agglomération de Nîmes, ainsi que plusieurs communes localisées dans la plaine. Au total, 18 stations de traitement des eaux usées, rejetant un effluent d'eau usée traitée dans les eaux de surface, sont présentes sur le bassin. Les effluents peuvent être à l'origine d'apport d'azote organique dans les eaux de surface, ainsi que de possibles contaminants émergents tels les résidus pharmaceutiques.

La zone des Garrigues en bordure nord présente une faible anthropisation par rapport à la plaine de la Vistrenque. Les garrigues sont caractérisés par des zones naturelles boisées ou une végétation adaptée au climat méditerranéen. Cependant, des systèmes d'assainissement non-collectifs présents chez les particuliers peuvent entraîner des sources locales de contamination.

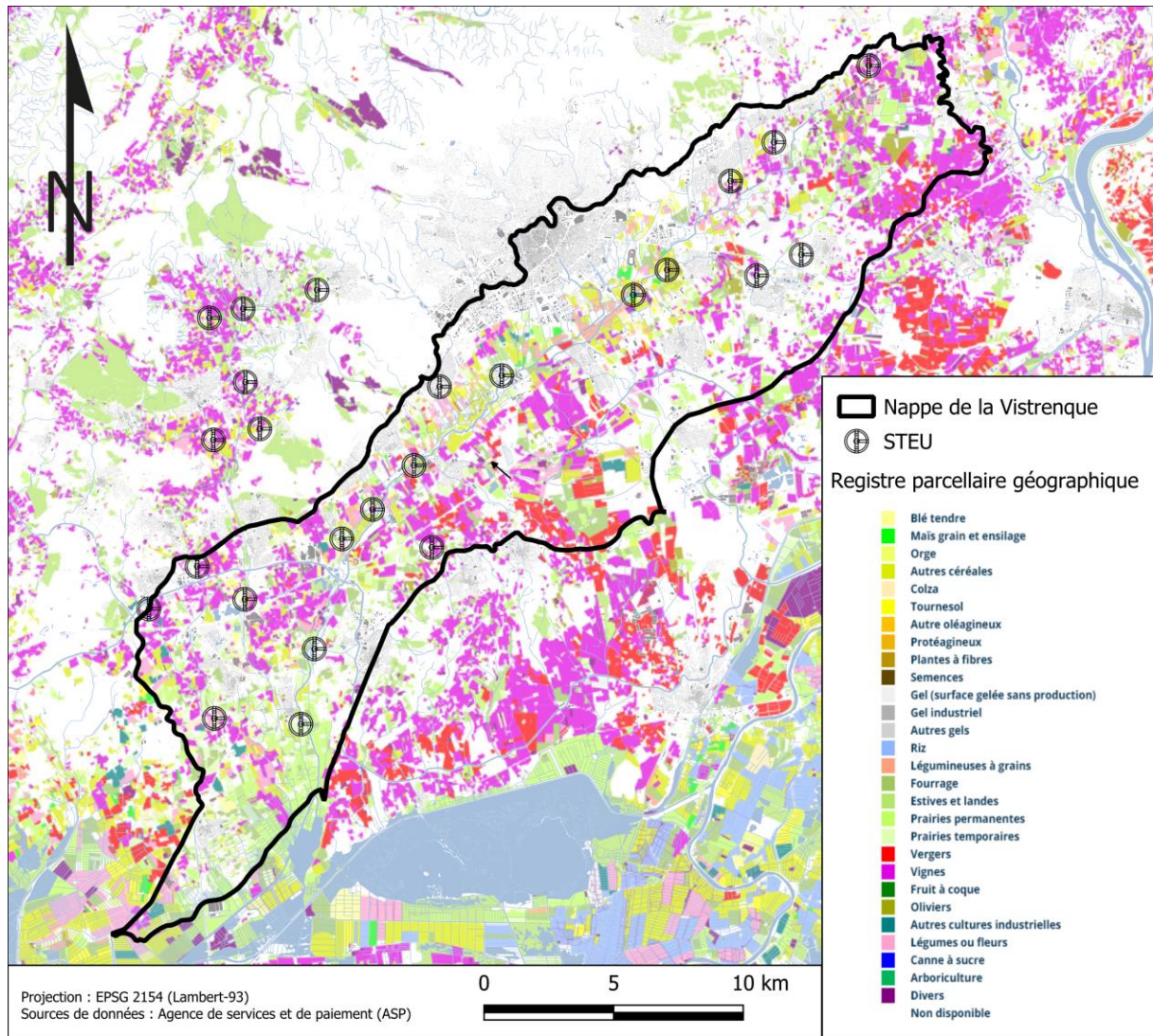


Figure 3.7 – Carte d'occupation du sol de la plaine de la Vistrenque (données : Registre Parcelaire Géographique 2022, Agence de services et de paiement).

3.3 Campagne de reconnaissance à l'échelle de la nappe

Afin de sélectionner les zones de captages prioritaires pouvant montrer un intérêt pour la mise en place de l'approche multi-traceurs, une campagne de reconnaissance à l'échelle globale de la nappe de la Vistrenque a été réalisée en mars 2021. Cette campagne a permis de définir les caractéristiques des pôles géochimiques en présence sur la nappe.

Dans cette partie seront présentés les caractéristiques géochimiques des différentes masses d'eau, les zones vulnérables vis-à-vis de la problématique nitrates et les signatures isotopiques caractéristiques en $\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H-H}_2\text{O}$.

3.3.1 Faciès géochimiques de la nappe de la Vistrenque

Afin de définir les signatures des pôles géochimiques présents à l'échelle de la nappe, les points de prélèvements ont été sélectionnés parmi les formations suivantes (**Figure 3.8**) :

- les cailloutis du Villafranchien, formation dominante où la majorité des captages AEP sont implantés. Une distinction est faite entre les points situés dans la moitié nord, où le sens principal des écoulements souterrains suit une direction NE-SW, et la partie sud de la nappe, où le sens principal des écoulements souterrains suit une direction N-S ;
- les cailloutis du Villafranchien sous couverture de colluvions, principalement en bordure des Garrigues ;
- les cailloutis du Villafranchien sous couverture dans la partie aval de la nappe. Cette zone de transition, sujette au biseau salé ou à une paléo-salinité, reflète le devenir des nitrates en aval ;
- les calcaires des Garrigues, correspondant à des forages ou des résurgences captant l'eau du karst ;
- les sables de l'Astien, aquifère discontinu à l'échelle de la nappe, pouvant montrer des connexions avec le Villafranchien. Une distinction est faite entre "nappe des Costières" et "sables de l'Astien", ces derniers ayant été identifiés sur les logs géologiques et validés sur la BSS (Base de Donnée du Sous-Sol, BRGM).

En plus des formations géologiques, des échantillons d'eau de surface (Vistre, affluents et effluents de STEU) ont été prélevés afin de rendre compte d'éventuels mélanges.

Au total, 81 prélèvements d'eau souterraine et 10 points d'eau de surface ont été prélevés sur la période de hautes-eaux 2021. Le détail et les caractéristiques des points sont présentés en **Annexe 3**.

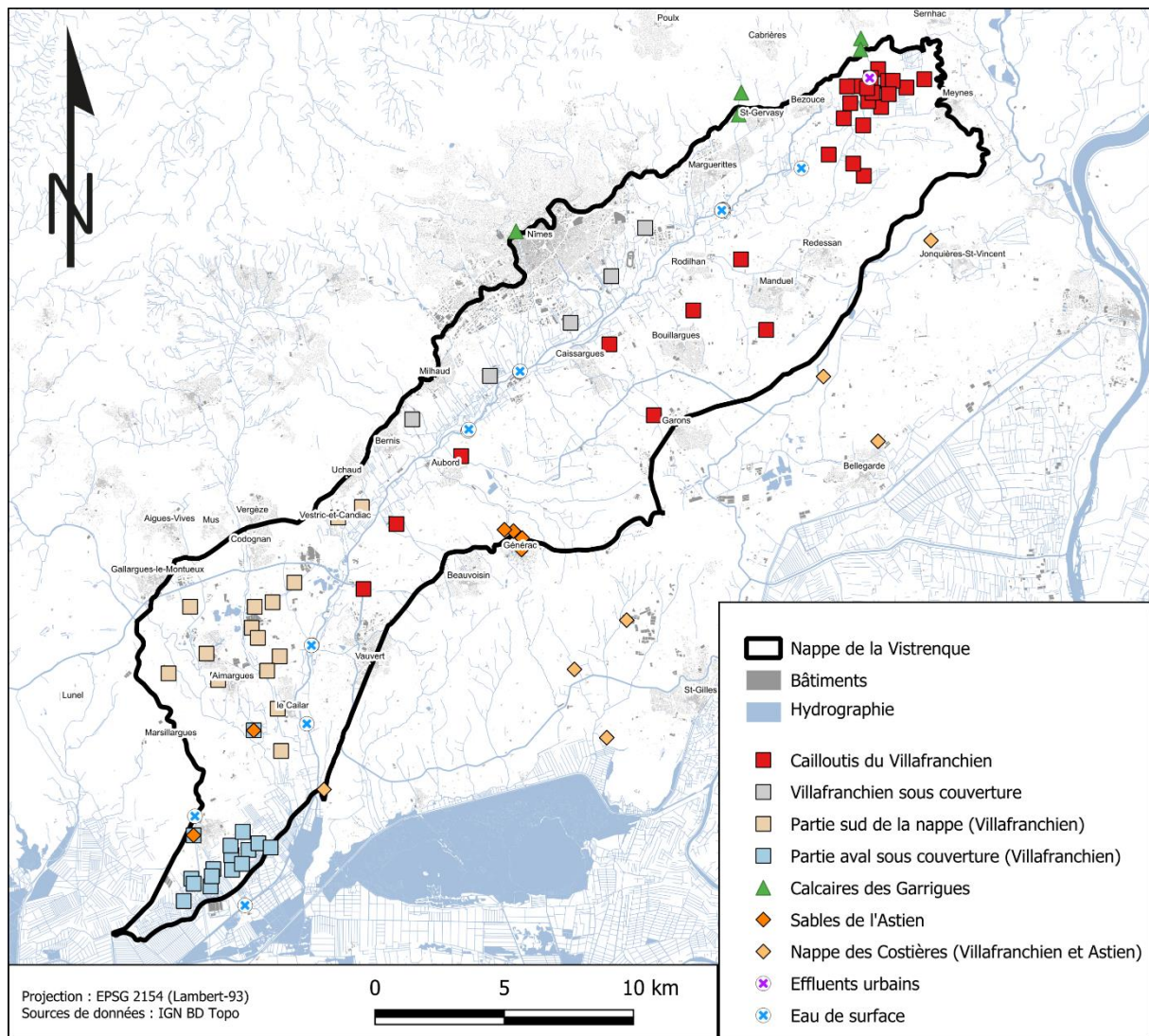


















Figure 3.8 - Localisation des points prélevés en période de hautes-eaux de 2021.









3.3.1a Résultats des paramètres physico-chimiques

L'ensemble des paramètres physico-chimiques pour les différentes formations géologiques prélevées est résumé dans le **Tableau 3.1**.

Tableau 3.1 - Synthèse des paramètres physico-chimiques (conductivité électrique à 25°C, pH et potentiel RedOX), des eaux prélevées en période de hautes-eaux 2021. La couleur des formations géologiques indiquées correspond à celles de la **Figure 3.8**.

		Conductivité à 25°C ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)					
		<i>n</i>	<i>min</i>	<i>max</i>	<i>médiane</i>	<i>moyenne</i>	<i>écart-type</i>
	Villafranchien (nord)	28	560	1391	746	826	214
	Villafranchien (sud)	15	508	1216	772	879	223
	Camargue	14	932	9320	1806	2865	2771
	Garrigues	6	736	959	850	840	76
	Piedmont	5	666	880	781	794	88
	Sables de l'Astien	6	937	1585	1103	1165	235
	Villafranchien (Costières)	7	699	1114	892	901	132
	Eau de surface	17	454	1780	772	885	338

		pH					
		<i>min</i>	<i>max</i>	<i>médiane</i>	<i>moyenne</i>	<i>écart-type</i>	
	Villafranchien (nord)	28	6.7	7.6	7.0	7.0	0.17
	Villafranchien (sud)	15	6.5	7.3	6.8	6.9	0.22
	Camargue	14	6.8	7.2	7.0	7.0	0.11
	Garrigues	6	6.3	7.0	6.8	6.7	0.25
	Piedmont	5	6.8	7.0	6.9	6.9	0.08
	Sables de l'Astien	6	6.8	7.2	6.9	7.0	0.14
	Villafranchien (Costières)	7	6.9	7.1	7.0	7.0	0.09
	Eau de surface	17	6.7	8.1	7.5	7.5	0.33

		Potentiel RedOx (mV)					
		<i>min</i>	<i>max</i>	<i>médiane</i>	<i>moyenne</i>	<i>écart-type</i>	
	Villafranchien (nord)	24	293	517	387	382	55
	Villafranchien (sud)	15	339	441	398	392	32
	Camargue	14	148	642	238	281	138
	Garrigues	5	324	543	444	447	85
	Piedmont	4	455	554	472	488	45
	Sables de l'Astien	6	150	409	303	284	99
	Villafranchien (Costières)	2	371	468	419	419	69
	Eau de surface	12	225	404	340	340	44

Température

La température des eaux souterraines en mars 2021 présente des valeurs moyennes homogènes, comprises entre 15,7 et 15,9°C. D'après les chroniques de suivi ADES, la température moyenne de la nappe fluctue de manière saisonnière. Grâce à son inertie, la température minimale est atteinte sur la période septembre-novembre, tandis que la température maximale est atteinte sur la période juin-juillet. La température peut localement être influencée au droit des failles majeures, comme la faille de Nîmes (Garibaldi et al., 2010). De telles anomalies thermiques sont connues dans ce secteur, en particulier à la source thermale des Bouillens à Vergèze. Dans la partie sud de la nappe, certains points de prélèvements présentent des valeurs supérieures à 17°C (max = 17.3°C). Ce phénomène reste cependant minoritaire.

Conductivité électrique

La conductivité électrique représente un bon indicateur pour différencier les masses d'eau. Le Villafranchien présente une large gamme de conductivité, allant de 560 à 1391 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. La conductivité médiane, de 746 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, est en accord avec les études précédentes (Sassine et al., 2015). La nature sub-affleurente de cet aquifère le rend vulnérable aux contaminations de surface, pouvant entraîner une augmentation locale de la conductivité électrique. Ce point sera détaillé dans les **Chapitres 4 et 6**.

Dans la partie aval de la nappe, la conductivité augmente graduellement, avec une valeur médiane passant à 772 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Cette augmentation s'explique par l'influence marine, plus proche que dans la partie amont. Lorsque la nappe des cailloutis du Villafranchien passe sous couverture dans la partie terminale de la nappe, la conductivité augmente rapidement, pouvant atteindre 9320 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Cette zone correspond à un front de salinisation, dont l'origine est à l'étude (biseau salé ou paléo-salinité).

Les échantillons prélevés dans la Garrigue et en piedmont montrent une conductivité élevée pour des eaux de karst. La valeur moyenne pour les deux formations est de 819 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Cette valeur est supérieure aux valeurs retrouvées dans d'autres domaines karstiques méditerranéens de l'ordre de 400 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Jean-Baptiste et al., 2020; Maréchal et al., 2005; Petelet-Giraud et al., 2003).

Enfin, les sables de l'Astien présentent une lithologie différente des cailloutis du Villafranchien et semblent avoir une conductivité systématiquement supérieure à la nappe du Villafranchien. Cette différence pourrait s'expliquer par un temps de séjour plus long dans les sables de l'Astien, permettant un échange plus important entre l'eau et la matrice sablo-argileuse. En l'absence de source de contamination locale, la conductivité électrique paraît être un bon élément pour distinguer les deux aquifères.

pH et potentiel d'oxydo-réduction

Le pH moyen des masses d'eau souterraines de la Vistrenque et du karst sont autour de la neutralité. Les valeurs sont comprises entre $6,95 \pm 0,65$. Les eaux de surface montrent une tendance légèrement plus basique, variant entre 6,7 et 8,1. Cette différence peut être liée au dégazage des eaux souterraines qui alimentent le cours d'eau, les apports des eaux de STEU ayant tendance à avoir un pH basique ou les activités biologiques dans les eaux surface.

Le potentiel d'oxydo-réduction des eaux de la nappe de la Vistrenque et du karst varie de 148 à 642 mV. La nappe du Villafranchien libre présente un Eh médian de 387 mV. Cette valeur diminue lorsque la nappe passe sous couverture en Camargue. De la même manière, la nappe des sables de l'Astien présente des valeurs de Eh plus faibles que le Villafranchien, indiquant possible mise sous couverture de l'aquifère ou des temps de transfert des eaux plus longs au sein de l'aquifère.

3.3.1b Analyse des ions majeurs et mineurs

L'analyse des éléments majeurs est présentée sous forme de diagramme de Piper, en **Figure 3.9**. Les eaux de la nappe de la Vistrenque forment un groupe cohérent, présentant un faciès bicarbonaté calcique. Les eaux de l'Astien et du karst se distinguent (**Figure 3.9, B**). La signature de l'eau du karst est plus proche du pôle HCO_3^- et Ca^{2+} , tandis que l'Astien présente un enrichissement en SO_4^{2-} , se rapprochant du pôle Ca- SO_4 .

À partir de groupe Karst-Villafranchien-Astien, deux droites de mélanges principales semblent s'observer. La première est en direction des effluents de STEU, comprise entre les domaines NaK- HCO_3 et Na-K-Cl- SO_4 . Des échantillons d'eau de surface sont également retrouvés sur cette première droite de mélange. Cette tendance semble indiquer que certains points d'eau souterraine sont impactés par des effluents de STEU, venant s'infiltrer et se mélanger avec l'eau de la nappe. Ce point sera discuté en détail dans le **Chapitre 6**.

La seconde tendance s'observe en partant du pôle $\text{HCO}_3\text{-Ca}$, vers le pôle Na-K-Cl- SO_4 . Les échantillons le long de cette droite sont des points situés en aval de la nappe, indiquant un mélange progressif entre l'eau de la nappe et la salinisation dans la partie aval de la nappe. L'Astien semble aussi suivre cette tendance de minéralisation dans la partie aval de la nappe, bien qu'il soit déconnecté du Villafranchien par une couche d'argile.

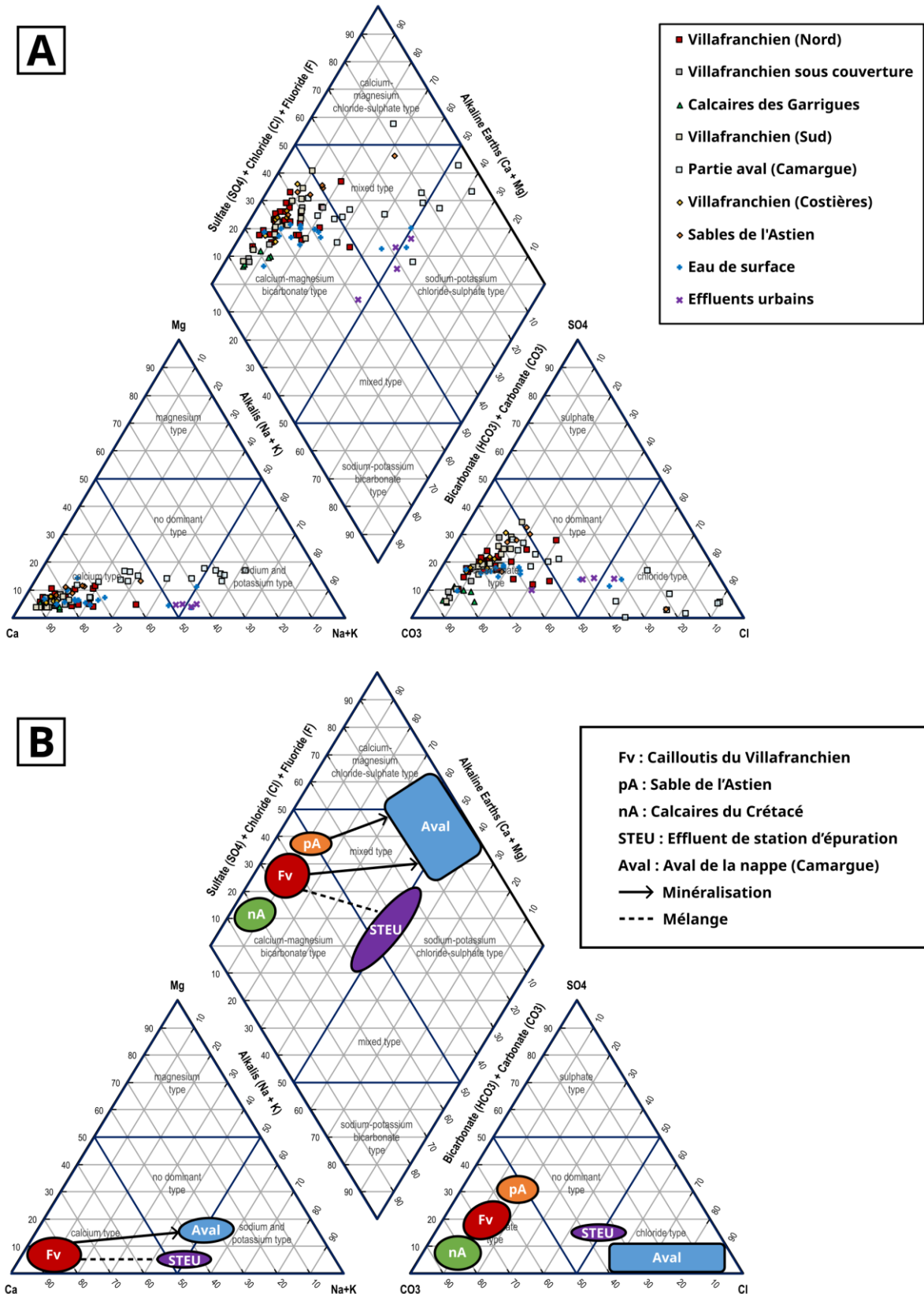


Figure 3.9 - Caractérisation des faciès géochimiques des eaux de la nappe de la Vistrenque et des Costières, [A] Diagramme de Piper des échantillons des campagnes de mars 2021, [B] Interprétation des pôles géochimiques pour chacun des aquifères. L'absence de distinction entre nA, Fv et pA indique que trois groupes sont confondus sur le graphique.

À partir de l'étude des éléments majeurs à l'échelle de la nappe, il est possible de distinguer les grands pôles géochimiques à l'échelle de la nappe de la Vistrenque. Ainsi, ces pôles pourront être utilisés comme valeurs de référence lors des études à l'échelle des captages d'alimentation en eau potable.

3.3.1c Le rapport Br/Cl comme indicateur de mélange

Le rapport Br/Cl des eaux de la nappe de la Vistrenque varie significativement, allant de 0,3 à 2,9 (**Figure 3.10**). Les valeurs du Villafranchien et du karst forment un groupe avec des valeurs médianes de 1,9 et 2,1 respectivement.

Les effluents urbains forment un pôle contrasté avec des valeurs faibles de Br/Cl, avec une moyenne de 0,4. Cet appauvrissement est lié aux multiples sources de NaCl anthropiques relativement appauvries en Br⁻ venant enrichir les concentrations en Cl⁻ dans les effluents d'eaux usées traitées (Vengosh and Pankratov, 1998).

Les échantillons d'eau souterraine sous couverture en Camargue présentent des valeurs proches de 1,5, valeur de l'eau de mer actuelle (Alcalá and Custodio, 2008). Grâce au Br/Cl, il semble possible de distinguer deux tendances :

- le mélange entre l'eau de la nappe et les effluents urbains,
- la minéralisation progressive de l'eau de la nappe, sous influence marine.

Ces deux tendances s'accompagnent d'une augmentation des concentrations en Cl⁻, mais seule la valeur de Br/Cl permet de dire si cette augmentation en Cl⁻ est due à la salinisation ou à un mélange avec des effluents urbains. Dans le cas de la nappe de la Vistrenque, le rapport Br/Cl semble donc être un bon indicateur de mélange entre les masses d'eau.

Ce traceur sera mis en application dans le **Chapitre 6** afin d'identifier le mélange entre l'eau de la nappe et des effluents urbains, en quantifiant les parts de mélange.

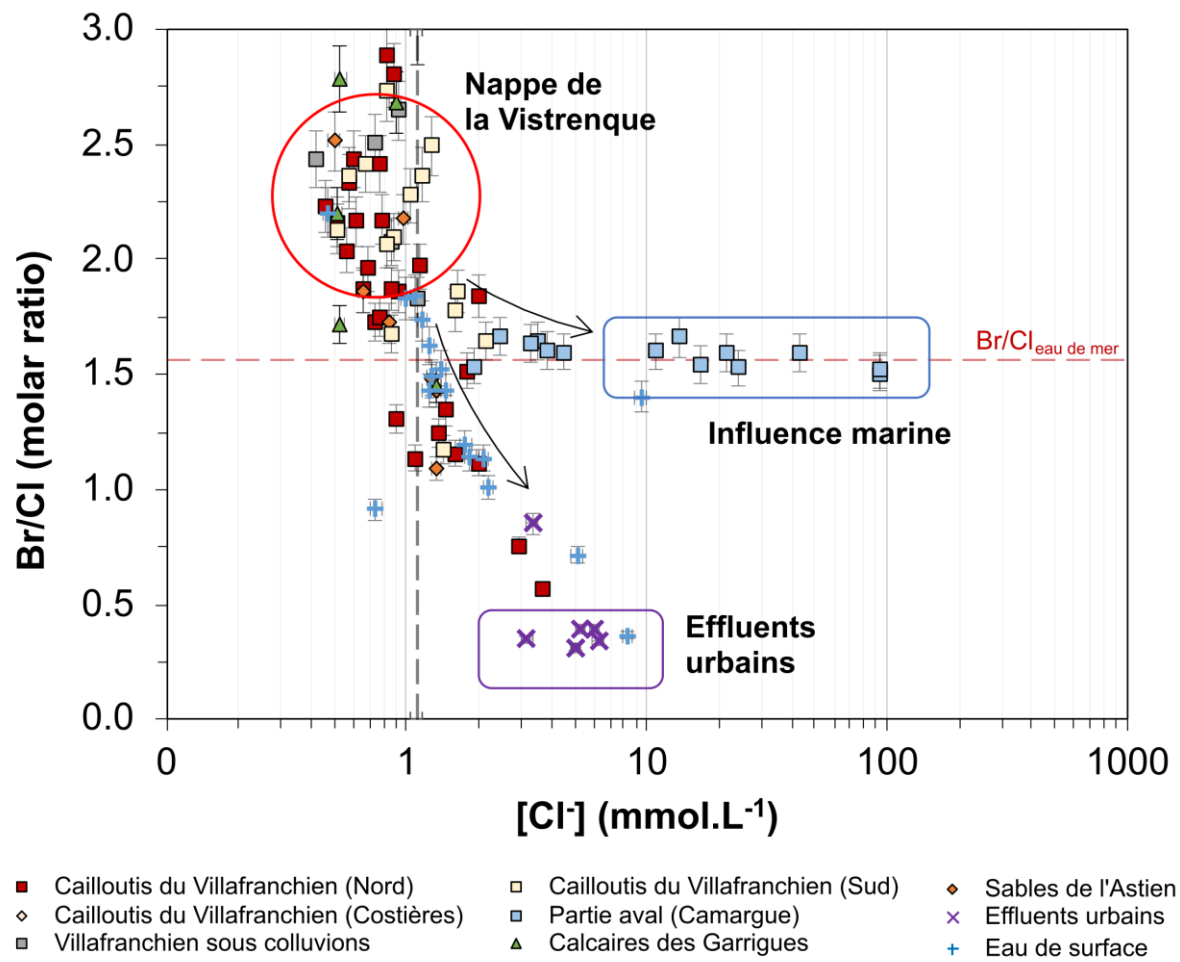


Figure 3.10 - Signatures types en Br/Cl des eaux de la nappe de la Vistrenque et des Costières, d'après les données des campagnes de mars 2021.

3.3.2 Contamination diffuse en nitrates

En 1994, la nappe de la Vistrenque est déclarée zone vulnérable aux nitrates par l'arrêté préfectoral au titre de la "Directive Nitrates". Afin de caractériser les zones pertinentes pour la mise en place de l'approche multi-traceurs, une carte de vulnérabilité vis-à-vis de la problématique nitrates a été réalisée lors de la campagne de mars 2021 (**Figure 3.11**).

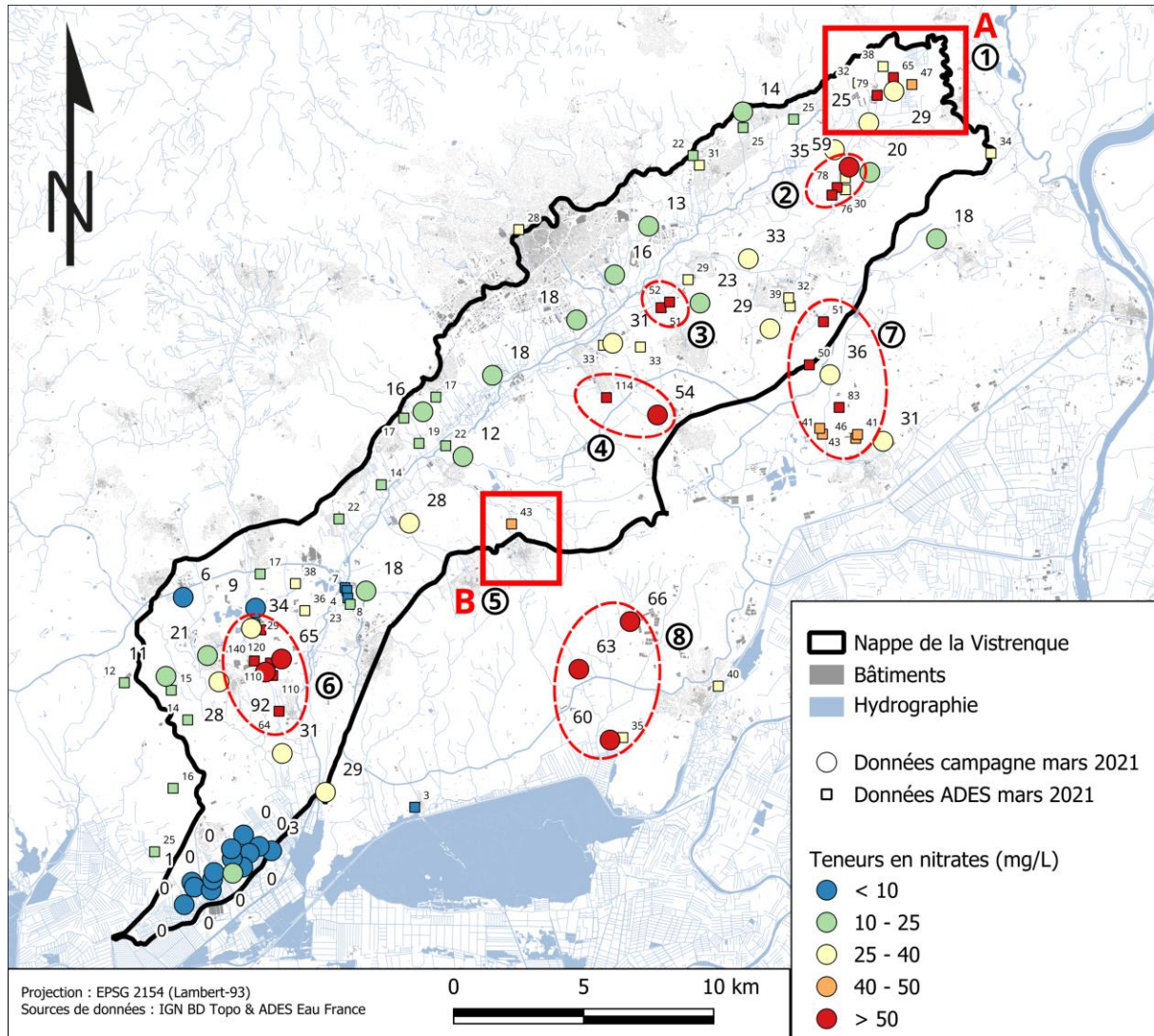


Figure 3.11 - Carte des teneurs en nitrates (mg.L^{-1}) de la nappe de la Vistrenque en mars 2021. Les secteurs 1 à 8 représentent les zones ayant les concentrations en nitrates les plus élevées ; Les secteurs A et B sont les captages retenus pour la présente étude. Données d'après la campagne de terrains de mars 2021 (**Annexe 3** & données de qualités issues de la base de données ADES Eau France).

La quasi-totalité des nappes de la Vistrenque et des Costières présente des concentrations en NO_3^- supérieures à 10 mg.L^{-1} , témoignant d'un fort impact anthropique lié à l'utilisation d'engrais azotés ou de rejets urbains. La concentration maximale observée atteint 147 mg.L^{-1} (**Figure 3.12**). La concentration médiane du Villafranchien (nord et sud) est de 34 mg.L^{-1} en NO_3^- .

La nappe des calcaires des garrigues et des piedmonts, ainsi que les forages à proximité du karst présentent des concentrations plus faibles, avec une moyenne de 17 mg.L⁻¹. Ces concentrations peuvent s'expliquer par l'absence d'activités agricoles sur les plateaux calcaires.

Localement, certains secteurs de la nappe montrent des concentrations en nitrates plus élevées, pouvant atteindre jusqu'à 147 mg.L⁻¹ dans le sud de la nappe. Les teneurs les plus élevées en nitrates sont retrouvées dans les cailloutis du Villafranchien. Par sa nature sub-affleurante, cet aquifère est fortement sensible aux contaminations de surface. Les zones présentant un fort enjeu vis-à-vis de la problématique nitrates sont identifiées sur la **Figure 3.11** (secteurs 1 à 8). Pour l'ensemble de ces secteurs, des sources de nitrates agricoles, agro-industriels ou urbains ont été identifiées.

Concernant la nappe des sables de l'Astien, les teneurs en nitrates observées sont inférieures à celles du Villafranchien (moyenne NO₃⁻ = 23,5 mg.L⁻¹). Bien qu'il ne soit pas aussi vulnérable que le Villafranchien vis-à-vis des pollutions de surface, car majoritairement sous le Villafranchien, l'Astien semble pouvoir être contaminé lorsque celui-ci est affleurant dans la zone des Costières, ou par mélange avec de l'eau du Villafranchien contaminée en nitrates.

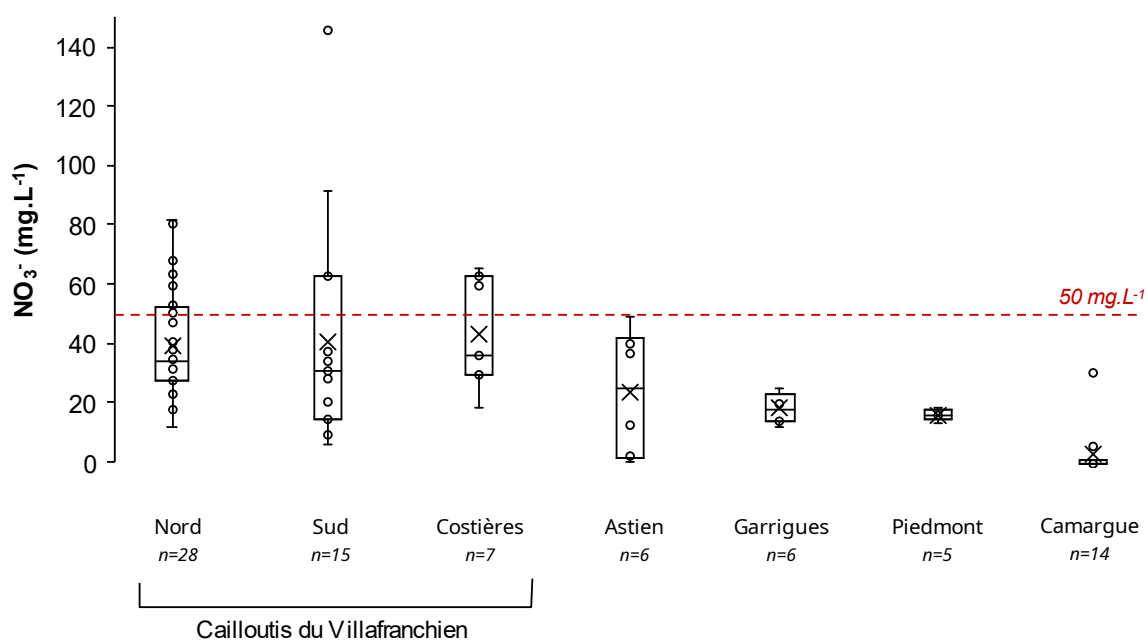


Figure 3.12 - Gammes de concentrations en nitrates selon les différents secteurs d'études (médiane, quartiles, minimum et maximum).

3.3.3 Devenir des nitrates dans la partie aval de la nappe

La partie terminale de la nappe de la Vistrenque (Camargue) est caractérisée par une mise sous couverture progressive des cailloutis. Cette mise en captivité de l'aquifère s'accompagne d'une diminution du potentiel RedOx, reflétant une dénitrification. La zone de la Camargue présente alors des concentrations en nitrates proches de 0, ces derniers ayant complètement été dénitrifiés.

Les rares points présentant encore des concentrations en nitrates sont ceux dont la protection de la tête de forage n'est pas assurée, entraînant ainsi un point de contamination local.

Cette dégradation des nitrates s'observe aussi bien pour la nappe du Villafranchien que pour celle des sables de l'Astien, ces deux aquifères étant déconnectés dans la partie Camargue.

La partie aval de la nappe ne fait donc pas l'objet d'une problématique nitrates. Des études sont cependant en cours afin de déterminer l'origine de la minéralisation, entre biseau salé et paléo-salinité.

3.3.4 Signatures isotopiques en $\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H-H}_2\text{O}$

L'utilisation des isotopes stables de la molécule d'eau ($\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H-H}_2\text{O}$) a déjà prouvé son utilité à l'échelle de la nappe de la Vistrenque lors de précédentes études (Sassine et al., 2015). En effet, deux pôles présentant des signatures en $\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H-H}_2\text{O}$ contrastées sont présents à l'échelle de la nappe :

- les précipitations locales montrent une gamme de signatures allant de -6,6 à -4,9 ‰ en $\delta^{18}\text{O}$ (Ladouche et al., 2009), avec une valeur moyenne pour Nîmes à -5,7 ‰ (Sassine et al., 2015). Cette signature correspond donc à celle de la recharge directe par les précipitations.
- l'eau importée du Rhône, par le canal BRL et l'irrigation des cultures représente un second pôle. La signature de cette eau correspond à un mécanisme de recharge secondaire, soit par infiltration de l'eau du canal BRL sur les portions sur lesquelles celui-ci fuit, soit par infiltration de l'eau d'irrigation des cultures. Les variations oscillent entre -11,1 et -8,9 ‰ en $\delta^{18}\text{O}$, avec une valeur moyenne de -10,0 ‰ (Jean-Baptiste et al., 2020).

La signature des eaux de la nappe de la Vistrenque couvre l'ensemble de la gamme des signatures allant du pôle de précipitations locales (-5,7 ‰) à celle du BRL (-10,0 ‰) (**Figure 3.13**). La valeur moyenne du Villafranchien (-6,5 ‰) est inférieure à celle des précipitations locales, suggérant une contribution de l'eau d'irrigation à la signature de la masse d'eau. Les forages implantés dans le Villafranchien ayant une signature fortement appauvrie en $\delta^{18}\text{O}$ (inférieure à -6,5 ‰) sont ceux situés à proximité immédiate du canal d'irrigation.

La signature moyenne de l'eau des garrigues est proche de celle des précipitations locales (- 5,7 ‰). À l'inverse, les échantillons prélevés sur le plateau des Costières montrent une signature moyenne plus appauvrie (-7,4 ‰), laissant supposer une contribution plus importante de l'irrigation par l'eau importée du Rhône pour alimenter les cultures.

Dans la partie terminale de la nappe, la signature du Villafranchien s'enrichit, laissant suggérer un mélange avec une eau de mer actuelle, ou une eau de nappe plus ancienne n'ayant pas été impactée par l'eau d'irrigation du Rhône.

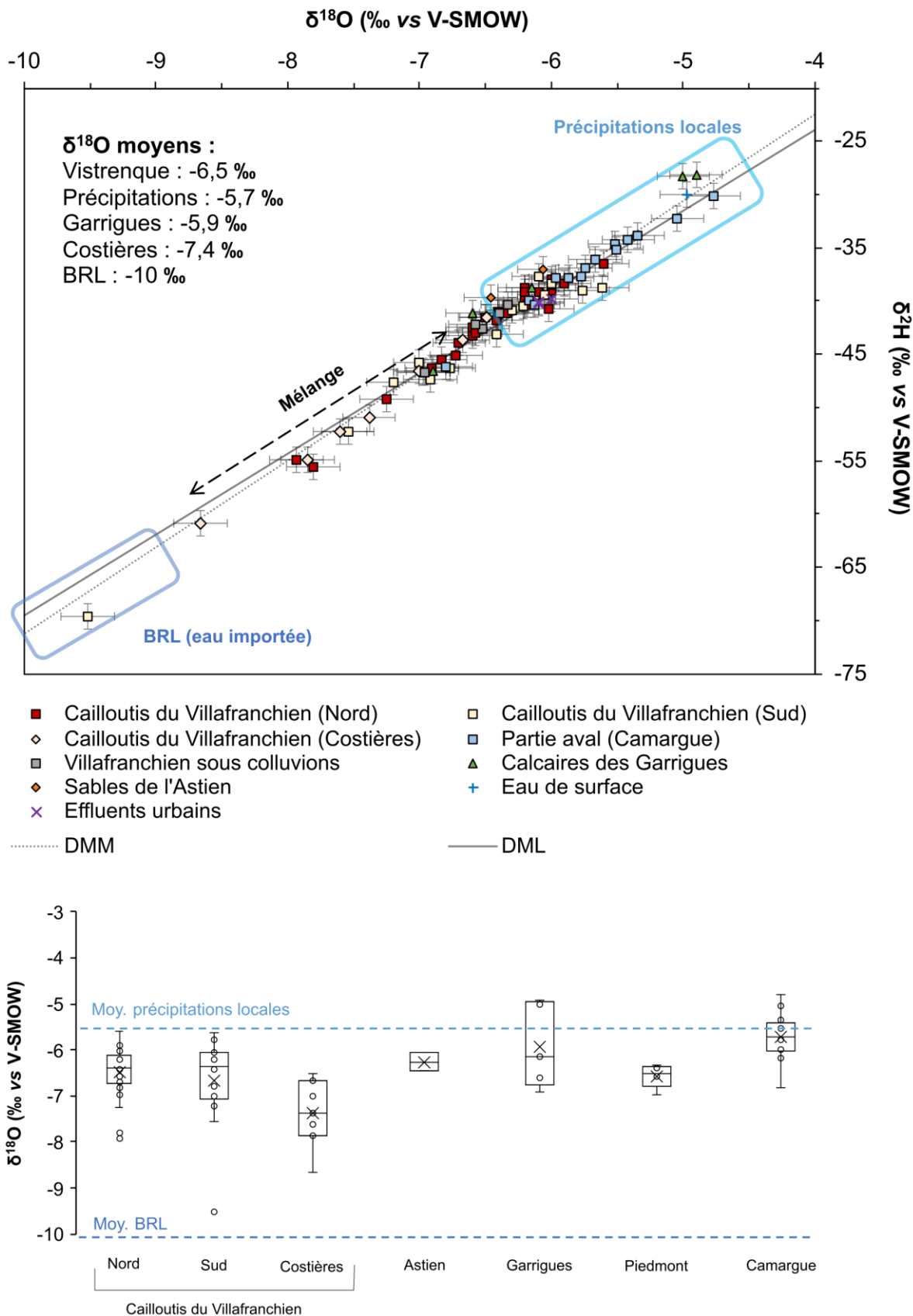


Figure 3.13 - Signatures isotopiques en $\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}\text{-H}_2\text{O}$ sur les secteurs d'étude, [A] Graphique $\delta^{18}\text{O}$ vs $\delta^2\text{H}$ et moyennes des principaux pôles géochimiques, [B] Gammes de variation des signatures isotopiques (médiane, quartiles, minimum et maximum).

Les isotopes stables de la molécule d'eau se révèlent donc être des traceurs pertinents pour la nappe de la Vistrenque, permettant de discriminer la recharge directe de l'apport par l'irrigation. Leur utilisation en contexte agricole, et en particulier dans les Costières, semble être privilégié.

L'utilisation des isotopes stables de la molécule d'eau, à des fins de calcul de parts de mélange, sera mise en application dans le **Chapitre 7**.

3.4 Choix des secteurs d'études pour l'approche multi-traceurs

Dans le cadre du présent travail, l'objectif est de tester l'approche multi-traceurs à l'échelle locale d'un champ captant. Avant cela, il est néanmoins important de contraindre les pôles géochimiques en présence et le fonctionnement général de la nappe étudiée. Les secteurs pour la mise en place du multi-traçage ont été sélectionnés sur base de la campagne de reconnaissance de mars 2021, ainsi que les études précédentes à l'échelle de la nappe. Le choix de ces secteurs doit répondre à deux objectifs :

- un système complexe présentant plusieurs sources de contaminants dont les signatures isotopiques se superposent (e.g. contamination agricole diffuse vs contamination agricole locale / effluents de stations d'épuration vs fosses septiques) ;
- des secteurs présentant des singularités d'un point de vue lithologique, de l'occupation du sol, des mécanismes de recharge, etc. pour tester l'approche dans différentes configurations.

Pour cela, deux zones de captages prioritaires ont été retenues : le secteur des captages prioritaire de Pazac - Fesc - Mugues - La Tombe (encadré A, **Figure 3.11**), et le captage prioritaire de la Fontaine de Générac (encadré B, **Figure 3.11**).

Le premier secteur (dit de Pazac) sera utilisé comme zone atelier pour la mise en place du multi-traçage. La zone de Pazac se trouve en amont de la nappe de la Vistrenque, en bordure avec les Garrigues calcaires. Sur les 4 captages AEP présents, 2 sont en dépassement de nitrates ($>50 \text{ mg.L}^{-1}$). Ce secteur est caractérisé par la présence d'une activité agricole importante (notamment la viticulture), ainsi qu'une zone agro-industrielle. De plus, la présence d'une station d'épuration, ainsi que des fosses septiques, pourraient être à l'origine d'une contamination en nitrates. Grâce à ses multiples sources de contaminants, la zone de Pazac représente un intérêt majeur pour la mise en place de l'approche multi-traceurs.

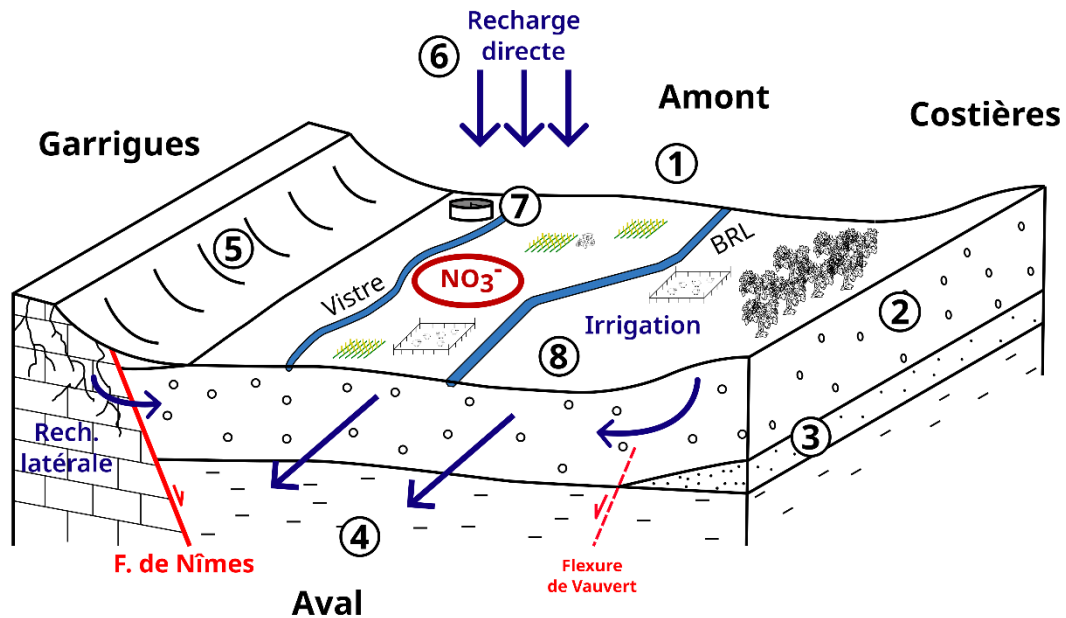
Une fois la méthode testée sur Pazac, **la seconde zone du captage de la Fontaine de Générac** sera utilisé comme cas d'application de l'approche multi-traceurs. Ce captage, nouvellement classé comme prioritaire vis-à-vis de la directive nitrates, permettra de consolider l'approche et mettre en application les traceurs dans un contexte différent. La zone de Générac se trouve en bordure des Costières, dans un secteur mal contraint d'un point de vue hydrogéologique. À l'inverse de Pazac, l'aire d'alimentation de captage de Générac n'est pas clairement délimitée. Il s'ajoute à ce système hydrogéologique la présence des sables de l'Astien, dont la relation avec le Villafranchien n'est pas définie. Néanmoins, plusieurs sources de contaminations ont été identifiées pour expliquer le dépassement en nitrates du captage. Une augmentation des teneurs en nitrates sur le captage est survenue depuis 2013, date à laquelle de nouvelles parcelles agricoles se sont implantés au droit du captage. Une contamination locale diffuse liée aux activités agricoles sur les Costières pourrait également être un facteur d'augmentation des teneurs en nitrates au captage. Enfin, la présence d'un réseau d'assainissement urbain à proximité immédiate du captage pourrait également être une source locale de contamination

organique en cas de rupture ou de fragilité du réseau. Du fait de ses singularités, la zone de Générac représente donc une zone d'intérêt pour confirmer la mise en application du multi-traçage en contexte agricole et urbain mal caractérisé.

Synthèse du chapitre 3

Dans ce chapitre, la caractérisation géologique, hydrogéologique et géochimique de la nappe de la Vistrenque a permis de sélectionner les secteurs pertinents pour la mise en place de l'approche multi-traceurs. La nappe de la Vistrenque est un secteur complexe présentant plusieurs particularités :

- La géométrie du bassin est héritée d'un régime tectonique polyphasé ayant permis la mise en place des différents aquifères (cailloutis du Villafranchien, sables de l'Astien et calcaires des Garrigues).
- La faille de Nîmes joue un rôle majeur dans la structuration et la mise en contact des aquifères, en particulier entre les cailloutis du Villafranchien et les calcaires des Garrigues.
- La nappe de la Vistrenque est alimentée par recharge directe, via les précipitations locales et l'irrigation et par recharge latérale, via le karst.
- Du fait de sa nature sub-affleurante, la nappe est vulnérable aux pollutions de surface, en particulier pour les nitrates et pesticides. Plusieurs sources de contaminations ont été identifiées à l'échelle de la nappe lors des précédentes études.
- La caractérisation géochimique et isotopique des différents secteurs de la nappe a permis de mettre en évidence des "signatures types" pour chaque masse d'eau (**Figure 3.14**). Elle a aussi montré que des mécanismes de mélanges et à préciser le devenir des contaminants dans la partie aval de la nappe.
- L'eau de la nappe des cailloutis du Villafranchien présente un faciès bicarbonaté calcique, avec une augmentation progressive de la minéralisation dans sa partie aval.
- La pollution diffuse agricole en nitrates semble être couplée à des sources de contamination locales, venant augmenter les teneurs en NO_3^- dans la nappe.
- La dénitrification des nitrates dans la partie aval de la nappe semble être le processus dominant pour expliquer leur devenir. Le passage sous couverture de la nappe des cailloutis du Villafranchien dans la partie terminale de la nappe implique une diminution du potentiel d'oxydo-réduction, permettant la dégradation des nitrates.
- Le choix des captages prioritaires pour la mise en place du multi-traçage s'est porté sur le secteur de Pazac et celui de Générac. Tous deux présentent des multiples sources potentielles de contamination en nitrates, dont les approches classiques ne permettent pas de distinguer l'origine exacte.



	Cailloutis du Villafranchien		Argiles du Plaisancien		Faille
	Sables de l'Aszien		Calcaires du Crétacé		Écoulement souterrain

- | | | |
|---|---|--|
| <p>① Nappe de la Vistrenque
Faciès HCO₃-Ca
[NO₃]_{moy} > 30 mg.L⁻¹
Ec = 750 μS/cm
Br/Cl = 2,1
δ¹⁸O = -6,5 ‰</p> | <p>② Nappe des Costières
[NO₃]_{moy} > 30 mg.L⁻¹
δ¹⁸O = -7,4 ‰</p> | <p>③ Nappe des sables de l'Aszien
Ec = 1100 μS/cm
δ¹⁸O = -7,4 ‰</p> |
| <p>④ Nappe de la Vistrenque (Camargue)
Faciès Na-K-Cl-SO₄
Dénitrification totale
[Cl⁻] > 250 mg.L⁻¹
Br/Cl = 1,6
δ¹⁸O = -5,7 ‰</p> | <p>⑤ Nappe des Garrigues
[NO₃]_{moy} < 30 mg.L⁻¹
Faibles teneurs en Cl
δ¹⁸O = -5,9 ‰</p> | <p>⑥ Précipitations
[NO₃]_{moy} < 10 mg.L⁻¹
δ¹⁸O = -5,7 ‰</p> |
| <p>⑦ Effluents urbains
[Cl⁻] > 1,1 mmol.L⁻¹ (Cl_{ref})
[NO₃]_{moy} < 10 mg.L⁻¹
Br/Cl = 0,3</p> | <p>⑧ Irrigation
[NO₃]_{moy} < 10 mg.L⁻¹
δ¹⁸O = -10,0 ‰</p> | |

Figure 3.14 - Schéma conceptuel de la nappe de la Vistrenque et des différents pôles géochimiques présents.

Chapitre 4

L'approche multi-traceurs
pour l'étude de l'origine
des nitrates en contexte
mixte agricole et urbain

L'approche multi-traceurs est testée sur les captages prioritaires de Lédénon, situés dans le département du Gard, dans l'objectif de caractériser l'origine des nitrates. Un ensemble de traceurs élémentaires (éléments majeurs, mineurs et traces), isotopiques ($\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$, $\delta^{11}\text{B}$, $\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$) et organiques (pesticides et produits de dégradation), sont considérés (cf. **Chapitre 2**). Cette zone de captages prioritaires présente une superposition de différentes sources de contaminations en nitrates, parmi lesquelles : des parcelles agricoles (viticulture, arboriculture, etc.), une zone agro-industrielle (semences potagères pour professionnels), une station d'épuration avec rejet d'effluents et des fosses septiques. L'objectif de l'approche multi-traceurs est de déterminer les contributions des différentes sources à la pollution observée aux captages.

Le chapitre se découpe en 5 parties :

- la définition du contexte de la zone d'étude, avec l'identification des potentielles sources de nitrates,
- la méthodologie de prélèvement et le choix des points à analyser,
- la caractérisation des pôles géochimiques locaux,
- la caractérisation de la signature des sources de nitrates,
- l'évaluation de la complémentarité des traceurs et la mise en place d'un modèle conceptuel du fonctionnement hydrogéochimique de la zone de captages.

Le présent chapitre a fait l'objet du rapport d'analyse pour Nîmes Métropole :

- Bonnière, A., Khaska, S., Le Gal La Salle, C., 2022. *Étude de l'origine des nitrates sur les captages prioritaires de Pazac – Fesc – Mugues – La Tombe par une approche multi-traçage géochimique et isotopique*. 46 p, 14 fig., 11 ann.

D'une présentation au colloque IAHS 2022 de Montpellier :

- Bonnière, A., Le Gal La Salle, C., Khaska, S., Sebiló, M., Louvat, P. and Verdoux, P., 2022. *Groundwater resources vulnerability assessment in an alluvial aquifer subjected to strong anthropogenic contamination: geochemical and multi-isotopic fingerprinting approach* (No. IAHS2022-736). Copernicus Meetings.

Et d'une présentation au colloque AHSP 2023 de Bordeaux, avec la rédaction d'un résumé étendu (**Annexe 8**) :

- Bonnière, A., Khaska, S., Le Gal La Salle, C., Ressouche, S., Villesseche, D. & Verdoux, P., 2023. *L'approche par multi-traçage géochimique et isotopique comme outil de gestion pour évaluer la vulnérabilité des eaux souterraines face aux contaminations ponctuelles et diffuses : exemple d'application sur la nappe de la Vistrenque*. Colloque "Gestion des eaux souterraines" Bordeaux 2023, 6 p.

Table des matières du chapitre

4.1 La zone des captages prioritaires de Lédenon	116
4.1.1 Présentation de la zone d'étude	116
4.1.2 Sources de contaminants identifiés sur le secteur.	119
4.1.2a Agricoles	119
4.1.2b Agro-industrielles	119
4.1.2c Urbaines	120
4.2 Méthodologie de prélèvement et matrices analysées	122
4.3 Caractérisation géochimique de la zone d'étude.....	127
4.3.1 Caractérisation de l'aquifère et des pôles géochimiques.....	127
4.3.1a Paramètres physico-chimiques	127
4.3.1b Traceurs élémentaires	129
4.3.1c Isotopes stables de la molécule d'eau	134
4.3.2 Caractérisation des nitrates en concentration et en composition isotopique.....	136
4.3.3 Bore et isotopes du bore.....	142
4.3.4 Pesticides.....	145
4.4 Différenciation des nitrates d'origine agricole et urbaine.....	148
4.4.1 Impact des activités agricoles et agro-industrielles	148
4.4.2 Déconvolution du signal agricole et urbain	149
4.4.3 Utilisation des pesticides comme traceurs	151
4.4.4 Lessivage des nitrates en période hivernale.....	154
4.4.5 Impact des effluents urbains (STEU et ANC).....	156
4.5 Évaluation de la complémentarité des différents traceurs	157
4.6 Modèle conceptuel du fonctionnement hydrogéochimique	158
4.7 Conclusions sur l'origine des nitrates sur le secteur d'étude.....	162
Perspectives et recherches complémentaires	163
Synthèse du chapitre 4.....	164

4.1 La zone des captages prioritaires de Lédénon

4.1.1 Présentation de la zone d'étude

Le secteur de Lédénon est caractérisé par la présence de calcaires du Crétacé à l’affleurement dans la partie nord et de sédiments quaternaires au sud, mis en contact par la faille de Nîmes. En bordure des Garrigues, les alluvions du Villafranchien sont sous couverture de colluvions issues de l’érosion des calcaires (**Figure 4.1 A**, localisation de Lédénon sur la **Figure 3.10**). La topographie marquée montre également une incision des calcaires d’orientation NNW-SSE correspondant au remplissage d’une paléo-vallée par des sédiments quaternaires à dominance limoneuse (**Figure 4.1 B**). Les alluvions du Villafranchien sont localement recouvertes par une fine couche de lœss (sables fins et limons).

En bordure ouest du secteur d’étude, les formations tertiaires du Pliocène et du Burdigalien sont à l’affleurement. Le substratum de la nappe de la Vistrenque, formé au Pliocène, est composé d’une importante couche d’argile (> 300 m). Le Burdigalien est observé au niveau de la commune voisine de Sernhac et sur la bordure de l’étang de Clausonne. Ces sédiments correspondent à des molasses (grès calcaires) reposant en discordance sur les formations sous-jacentes.

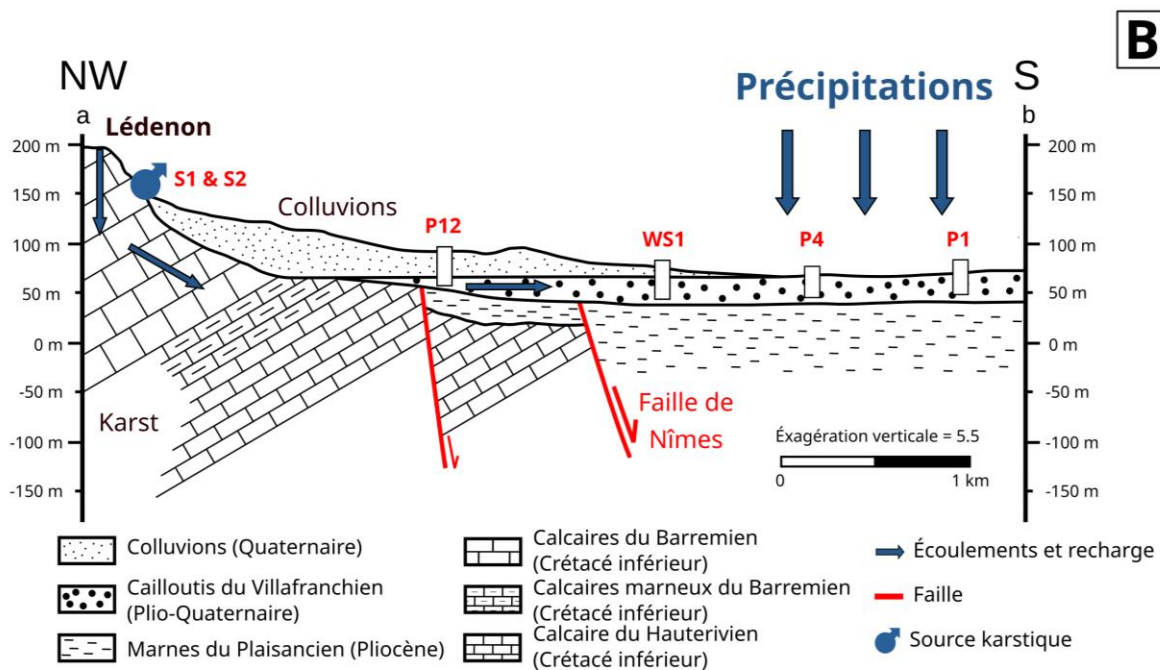
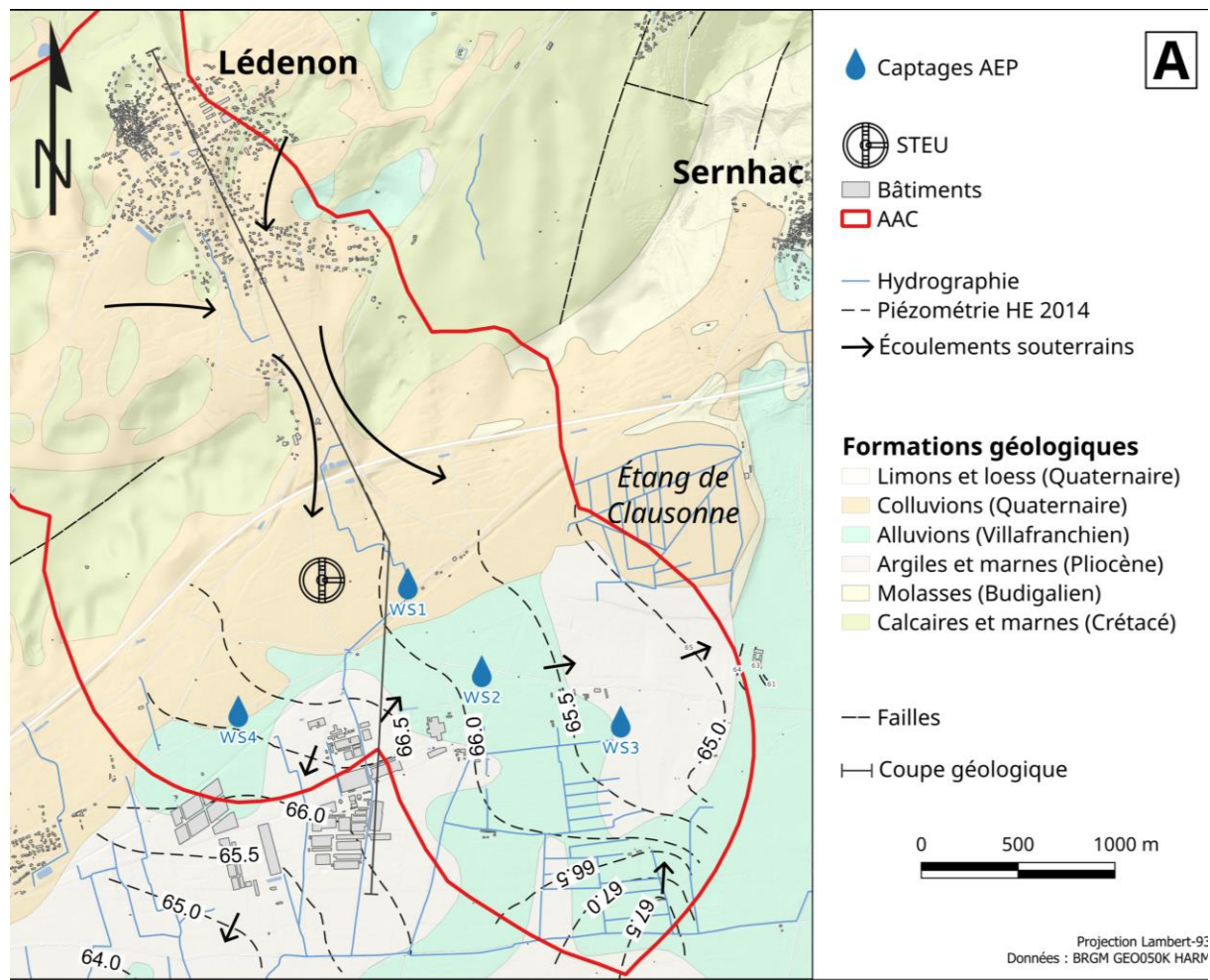


Figure 4.1 - Contexte hydrogéologique de la zone d'étude [A] Carte géologique simplifiée et carte piézométrique en hautes eaux de l'Aire d'Alimentation de Captage de Fesc, Pazac, Mugues et la Tombe (données de piézométrie d'après HYDRIAD, 2015), [B] Coupe géologique N-S montrant la relation entre les calcaires des Garrigues et les cailloutis du Villafranchien.

La formation aquifère cible de l'étude est celle formée par les alluvions villafranchiennes de la Vistrenque sub-affleurantes ou sous couverture de colluvions. Les calcaires hauteriviens et barrémiens des garrigues, qui alimentent le Villafranchien en bordure nord, sont intégrés au périmètre d'investigation (**Tableau 4.1**). Les formations sont décrites ci-dessous :

- les calcaires de l'Hauterivien et du Barrémien (calcaires des garrigues) sont gris-blanc massifs avec alternance de bancs de calcaires marneux, l'ensemble correspondant à un aquifère karstique. Au niveau de la commune de Lédénon (**Figure 4.1**), l'eau des calcaires barrémiens ressort localement sous forme de sources ;
- les alluvions plio-quadernaires du Villafranchien correspondent à un réservoir composé de cailloutis, sables et graviers, localement rubéfiés. La nappe devient semi-captive puis captive vers le sud, sous les formations, les alluvions limono-argileuses récentes. L'épaisseur de la formation aquifère peut atteindre 15 à 20 m.

Tableau 4.1 - Pile hydro-stratigraphique des principales formations de la zone des captages de Pazac, Fesc, Mugues et La Tombe. En gras : Nappe des cailloutis du Villafranchien. *D'après la notice de la carte géologique au 1/50 000e n°965, Nîmes et les données de sondage BSS.

Ère géologique	Formation	Épaisseur*	Base érosive	Propriétés hydrogéologiques
QUATERNAIRE	Colluvions avec limons et débris calcaires (limons dominants)	5-10 dans la plaine ≤ 50 m dans la paléo-vallée	oui	Aquiclude
	Limons lœssiques	≤ 1,5 m	oui	Aquiclude
	Cailloutis du Villafranchien	10-15 m	oui	Aquifère
TERTIAIRE	Sables de l'Astien	≤ 10 m (discontinu)	non	Aquifère
	Argiles du Plaisancien	± 300 m	non	Aquiclude
	Molasses du Burdigalien	20-50 m	oui	Aquifère/Aquiclude
SECONDAIRE	Calcaires et marnes du Barrémien	200-300 m	non	Aquifère/Aquiclude
	Calcaires de l'Hauterivien	100-200 m	non	Aquifère

L'épaisseur de la zone non saturée varie entre 3 et 8 m. D'après la carte piézométrique, un dôme piézométrique est situé au centre de la zone (HYDRIAD, 2015). La zone d'étude se trouve au niveau d'une ligne de partage des eaux, les écoulements se divisant en 2 directions : la principale correspond à l'écoulement régional de l'aquifère avec une direction NE-SW. La seconde a une direction NO-SE, vers la limite orientale de l'aquifère de la Vistrenque (**Figure 4.1, A**). La zone d'étude se trouve dans une zone complexe d'un point de vue hydrodynamique, au niveau d'une ligne de partage des eaux. Des études hydrogéologiques sont en cours afin de mieux contraindre les directions d'écoulement et leurs variations saisonnières.

4.1.2 Sources de contaminants identifiés sur le secteur.

4.1.2a Agricoles

La zone d'étude présente plusieurs sources pouvant engendrer une pollution en nitrates sur les captages. L'occupation du sol est dominée par les activités agricoles, en particulier la viticulture et les prairies pâturées (78% des surfaces totales — **Figure 4.2**). Les pratiques culturales restantes sont caractérisées principalement par l'arboriculture (abricotiers, oliviers, cerisier, etc.), la céréaliculture (blé, orge, seigle, etc.) et le maraîchage (cultures sous serres ou en plein champ). Lors du diagnostic de classement des pressions sur l'Aire d'Alimentation de Captage (AAC), les vignes et prairies pâturées ont été classées comme les plus contributrices en azote lessivables sur le secteur d'étude (ALLIANCE ENVIRONNEMENT, 2020). Cette étude agro-environnementale a mis en avant l'utilisation d'engrais tant organiques (majoritairement du fumier ovin, mais également du fumier bovin et compost de déchets verts) que minéraux (ammonitrates, engrais azotés stabilisés, phosphates d'ammonium, etc.). Il existe alors deux types d'azote sur le secteur d'étude : le premier d'origine synthétique à partir des engrais minéraux et le second d'origine organique. Le détail des engrais appliqués sur le secteur d'étude est présenté en **Annexe 9**.

4.1.2b Agro-industrielles

En plus des exploitations agricoles, la zone des champs captants est caractérisée par la présence d'une installation agro-industrielle (**Figure 4.2**), productrice de semences potagères pour les professionnels et également productrice de semences d'arbres. Les pratiques culturales, les surfaces exploitées et les modes d'administration des intrants diffèrent des exploitations agricoles voisines. Les pratiques culturales y sont diversifiées, le site présentant des prairies non exploitées, des vergers, des grandes cultures (blé, pois chiche, luzerne), des cultures potagères pleine terre (serres, multi-chapelles, tunnels plastiques, plein champ) et des cultures hors sol. Pour certaines cultures potagères pleine terre et pour l'ensemble des cultures hors sol, un système d'apport d'engrais spécifiques a été mis en place, la fertigation. La fertilisation se fait alors par un système d'irrigation relié à un bac d'acide nitrique dilué et d'engrais azotés (engrais complets, nitrate de calcium, nitrate de magnésie, chlorure de calcium, fer EDDHA),

dont les concentrations sont évaluées en fonction du pH de la solution et de la conductivité électrique (Laget et al., 2021). Cette pratique est maintenant arrêtée. Le type d'engrais utilisé est majoritairement d'origine minérale, mais des engrais organiques sont utilisés sur la fertilisation en plein champ avant la culture.

Les rejets de l'installation agro-industrielle sont contrôlés et stockés dans des bassins situés au nord et au sud du site. Ces bassins récoltent l'eau de drainage des serres et les eaux de lavage. Les effluents sont ensuite épandus sur des parcelles de luzerne. Le bassin nord récupérait les eaux en sortie de serres. Ces eaux étaient ensuite désinfectées avec de l'eau de Javel, du bactisem ou de la chlorite (chlore), puis évaporés et épandus sur une zone enherbée de 2 000 m² autour du bassin. Cette pratique a été abandonnée depuis décembre 2021, via le raccordement du bassin nord vers le bassin sud. Avant l'arrêt de la fertigation, certains rejets étaient épandus au droit des serres.

4.1.2c Urbaines

En termes de source de contaminants urbains, une STEU est située au centre du site d'étude. La station a une capacité de traitement de 1 500 équivalents habitants et le rejet quotidien moyen d'effluents entre 2011 et 2021 est de 150 m³/j. L'effluent rejeté s'écoule vers la rivière Buffalon (**Figure 4.2**). L'implication de cette STEU sera discutée en détail dans le chapitre 6.

En plus de la STEU, des fosses septiques dispersées sont situées dans la zone d'étude, ce qui pourrait également représenter de multiples sources ponctuelles d'azote.

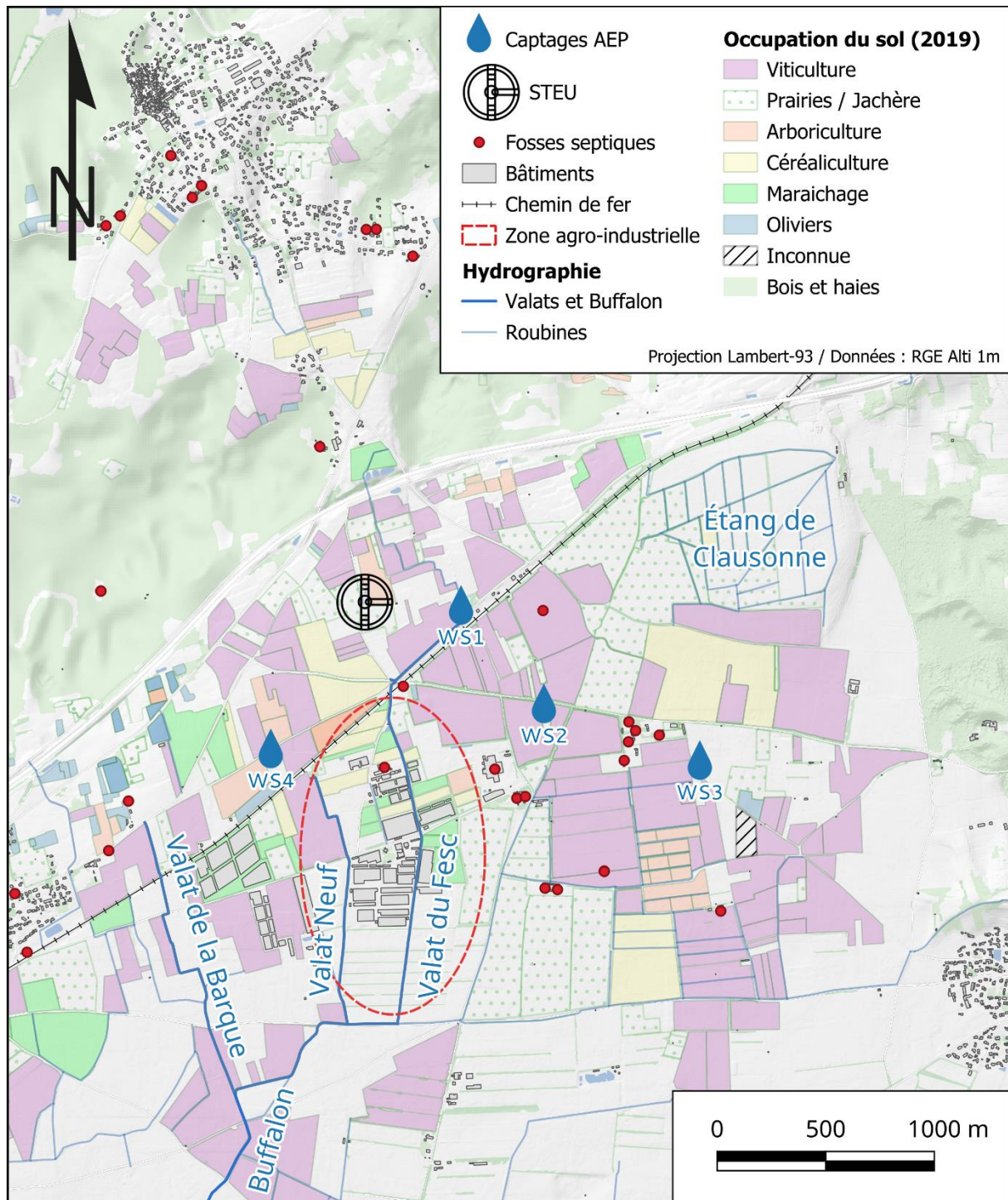


Figure 4.2 - Carte d'occupation du sol du secteur d'étude (données pour l'année 2019 d'après ALLIANCE ENVIRONNEMENT, complétées avec les données IGN).

4.2 Méthodologie de prélèvement et matrices analysées

Afin de caractériser l'origine des nitrates sur le secteur des captages prioritaires de Pazac, Fesc, Mugues, et La Tombe, des prélèvements ont été effectués sur 21 points d'eau souterraine, 15 points d'eau de surface (sources, valats et Buffalon) et 6 effluents d'eaux usées traitées (effluent en sortie de la station de traitement des eaux usées de Lédénon – STEU et rejet d'assainissement non collectif – ANC).

La première campagne de prélèvement des eaux souterraines a été effectuée entre mai et juin 2021 (**Figure 4.3**). Les fossés étant à sec, aucun échantillon d'eau de surface n'a pu être prélevé à cette période. Seul un échantillon de l'effluent de la STEP a été récolté. Une seconde campagne en janvier 2022 a été réalisée afin de prélever les eaux de surface. Cette campagne a permis de prélever des points pouvant représenter la signature du lessivage des sols agricoles représentant potentiellement la recharge de la nappe. Deux dernières campagnes ont été réalisées entre septembre et octobre 2022, puis février 2023, dans le but d'effectuer des prélèvements ciblés pour conforter les hypothèses et observations, notamment la tranche supérieure de nappe au droit du site agro-industriel.

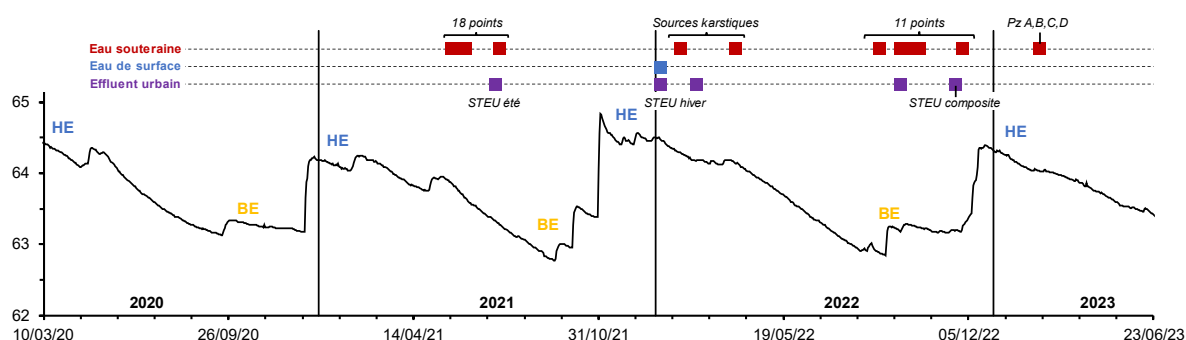


Figure 4.3 - Répartition temporelle des campagnes de prélèvements des eaux souterraines, des eaux de surface et des effluents urbains selon les fluctuations des niveaux piézométriques de 2020 à 2023 (données piézométriques issues de la base de données ADES, au point de suivi BSS002ETYR (09653X0244/CH52) - HE : hautes-eaux, BE : basses-eaux).

Les échantillons d'eau souterraine ont été prélevés dans les deux formations aquifères. Les aquifères captés par les différents forages et piézomètres sont les suivants (**Figure 4.4**) :

- Aquifère des cailloutis du Villafranchien :
 - Forages et piézomètres implantés sur le périmètre de la zone agro-industrielle : P1, P2, P3, PzA, PzB, PzC et PzD ;
 - Ouvrages privés : P4 et P6 ;
 - Ouvrages agricoles : P5, P7, P8, P9, P10 et P11 ;
 - Captages d'Alimentation en Eau Potable (AEP) : WS1, WS2, WS3 et WS4 ;
- Aquifère des calcaires du Crétacé inférieur des Garrigues nîmoises :
 - Forages profonds (>50 m) : P12 et P13 ;
 - Sources dans les Garrigues : S1 et S2.

La profondeur des forages sur le secteur d'étude s'étend de 5 m (P7) à 80 m (P13, dans les Garrigues). Les captages AEP ont les profondeurs suivantes : WS1 = 20 m, WS2 = 14 m, WS3 = 17 m et WS4 = 11,5 m. La profondeur moyenne des forages agricoles et privés est de 9 m (**Annexe 4**).

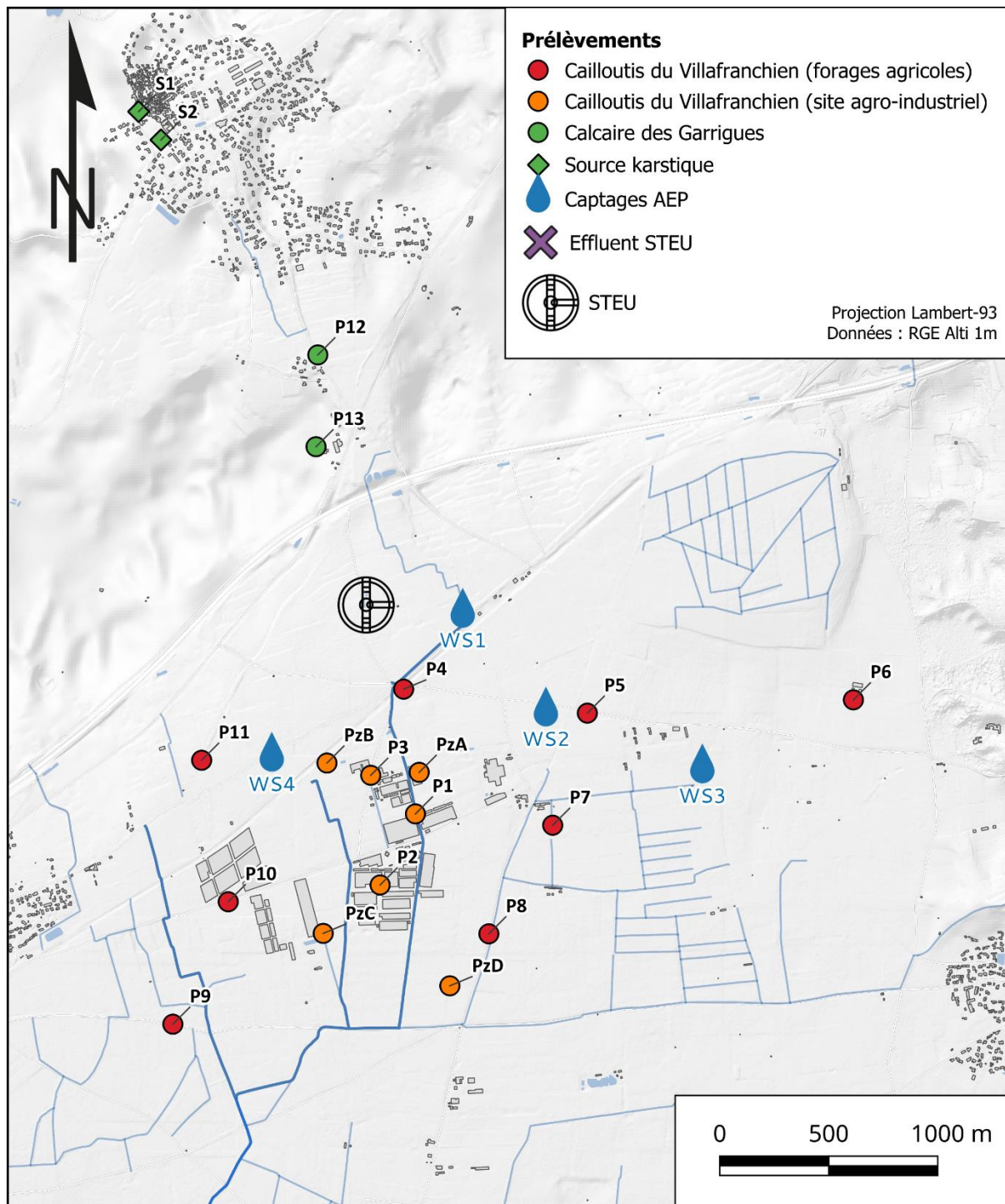


Figure 4.4 - Carte de localisation des points de prélèvement d'eaux souterraines sur le secteur de Pazac.

Les piézomètres PzA, PzB, PzC et PzD se distinguent des autres points d'échantillonnage par leur profondeur et leur localisation. Les quatre piézomètres ont une profondeur de 7,5 m et sont positionnés à des endroits pouvant refléter les éventuels impacts de l'agro-industrie sur les eaux souterraines :

- PzA est implanté au niveau de la zone de rejet historique des effluents ferti-irrigués en sortie de serre.
- PzB est positionné au niveau de la zone d'épandage des rejets du bassin nord.
- PzC se trouve dans la partie sud-est du site, en aval du sens d'écoulement principal NE-SW.
- PzD correspond au point le plus au sud du site, dans une zone où les écoulements souterrains proviennent du sud.

Les échantillons d'eau de surface sont classés en 2 catégories (**Figure 4.5**) :

- Rivière et valats¹ :
 - Buffalon : de B1 à B9 d'amont en aval ;
 - Valats : Valat de la Barque (B10), Valat Neuf (B11) et Valat du Fesc (V2) ; Étang de Clausonne : C1.
- Effluent d'origine urbaine :
 - STEU de Lédenon : STEU été (12/07/2021), STEU hiver (06/01/2022), STEU diluée (après précipitations, le 14/02/2022), STEU composite (échantillon composite issu de prélèvements journaliers sur 1 semaine, du 21 au 27/11/2022) et V1 (point de prélèvement le long du Valat du Fesc en amont du site agro-industriel, le 06/01/2022) ;
 - ANC : Fosse septique sur le site agro-industriel (FS, le 14/02/2022).

¹ Valat : fossé de drainage des eaux de ruissellement

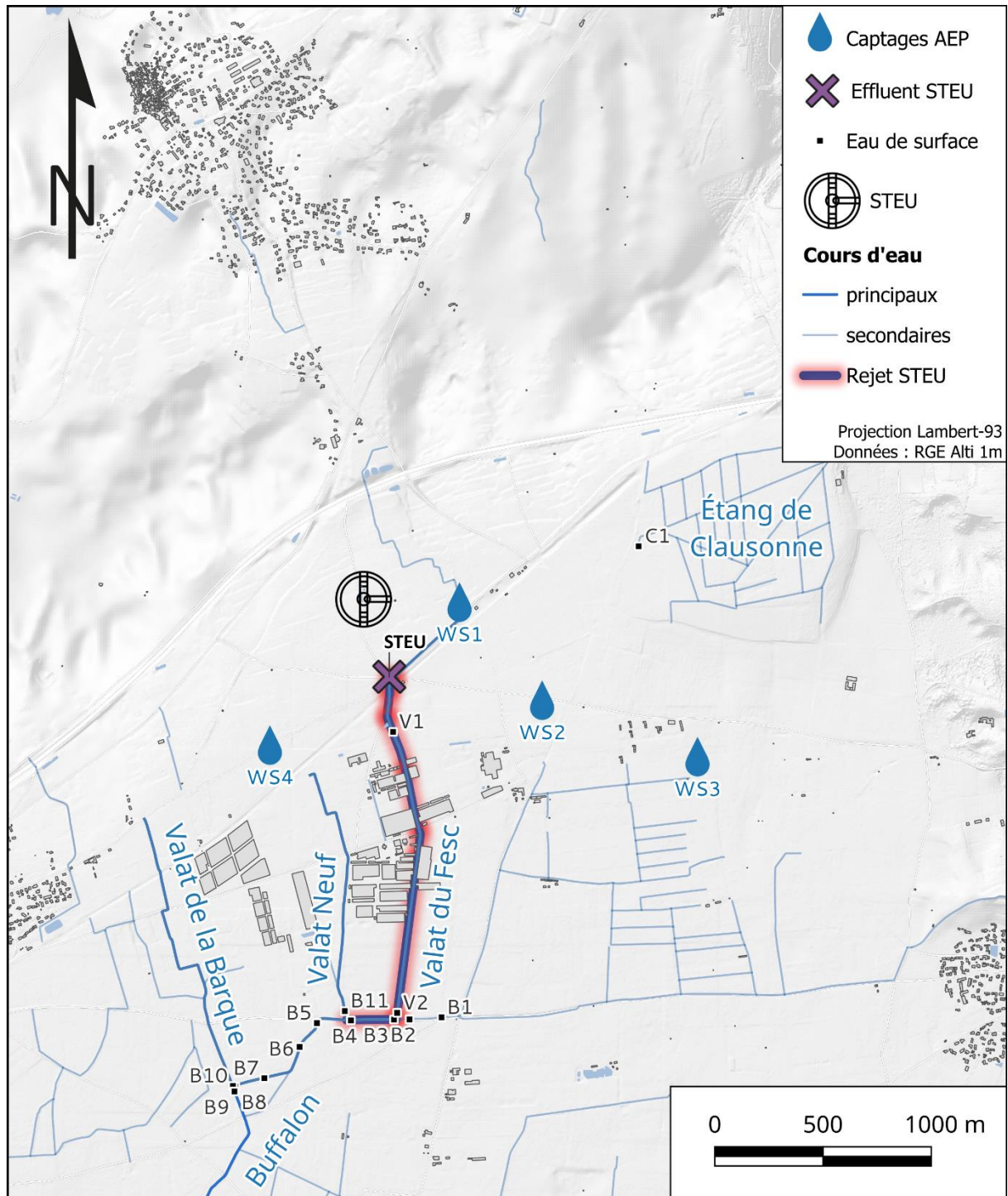


Figure 4.5 - Carte de localisation des points de prélèvement d'eaux de surface sur le secteur de Pazac. Le rejet d'effluent de STEU correspond à l'écoulement théorique de l'effluent de la station d'épuration avant de rejoindre le Buffalon.

Le Buffalon correspond à la rivière principale de la zone d'étude, dans laquelle se rejettent les différents valats. Les valats¹ de la Barque et Neuf correspondent à des fossés de drainage agricoles, tandis que le valat¹ du Fesc récolte les effluents de la STEU.

L'étang de Clausonne correspond à une dépression topographique, avec plusieurs fossés de drainage. Le fossé principal passe en souterrain au niveau du point C1 et correspond à l'ancien aqueduc du pont du Gard, alimentant la ville de Nîmes (Carbon et al., 2005).

4.3 Caractérisation géochimique de la zone d'étude

4.3.1 Caractérisation de l'aquifère et des pôles géochimiques

4.3.1a Paramètres physico-chimiques

Les paramètres physico-chimiques ont été mesurés pour l'ensemble des eaux prélevées (Tableau 4.2, Annexe 4).

La température des eaux des formations du villafranchien est comprise entre 15,2°C et 19,1 °C. L'eau du karst était de 16,0 °C au forage P12 en juin 2021 (Annexe 4).

Tableau 4.2 : paramètres physico-chimiques moyens des différentes formations (moyennes des différentes campagnes).

	Température (°C)					
	n	min	max	médiane	moyenne	écart-type
Villafranchien	30	15,2	19,1	16,4	16,5	0,8
Karst	6	12,8	17,2	14,7	14,8	1,8
Eau de surface	15	4,8	12,0	7,2	7,2	1,8
Effluents urbains	6	10,3	23,0	11,9	15,0	5,3

	Conductivité électrique à 25°C (µS.cm ⁻¹)					
	N	min	max	médiane	moyenne	écart-type
Villafranchien	30	610	1608	794	908	257
Karst	6	554	959	877	821	138
Eau de surface	15	408	923	501	543	124
Effluents urbains	6	1013	1659	1323	1333	233

	pH					
	n	min	max	médiane	moyenne	écart-type
Villafranchien	30	6,5	7,3	7,0	6,9	0,2
Karst	6	6,8	7,4	6,9	7,0	0,2
Eau de surface	15	7,3	8,4	7,8	7,8	0,2
Effluents urbains	6	6,9	7,7	7,5	7,4	0,3

Potentiel RedOx (mV)						
	n	min	max	médiane	moyenne	écart-type
Villafranchien	29	188	469	352	349	73
Karst	6	324	419	363	370	37
Eau de surface	15	386	497	456	449	27
Effluents urbains	5	238	434	386	350	73

Les conductivités électriques varient de manière importante. Les eaux de surface prélevées en hiver ont une conductivité de 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en moyenne. Les points P5, P6, P8, P10, P11 et les captages AEP possèdent une conductivité allant de 610 à 798 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, cohérente avec les valeurs de l'eau du villafranchien. Dans les garrigues, la conductivité est légèrement plus élevée, avec des valeurs de 862 et 959 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ aux forages P12 et P13. Les points P1, P2, P3, P4, P7, P9, PzA, PzB et PzC dans l'aquifère villafranchien, possèdent des valeurs de conductivité électrique anormalement élevées pour cette nappe, comprises entre 756 et 1608 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. L'effluent de la station d'épuration présente une conductivité électrique de 1533 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ en été et de 1013 à 1176 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ en hiver. La fosse septique, située à proximité des forages P1 et P3, et prélevée en février 2022, possède la conductivité la plus élevée avec 1659 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Le pH des eaux souterraines de l'aquifère du Villafranchien est compris entre 6,5 et 7,3 alors que celui du karst est compris entre 6,8 et 7,2. L'effluent de la station d'épuration a un pH légèrement plus basique de 7,7 (été comme hiver). Après un épisode pluvieux, le pH de la STEP diminue substantiellement à 6,9 (**Annexe 4**).

Les potentiels d'oxydoréduction (Eh) des eaux souterraines sont compris entre 274 et 469 mV. Les effluents urbains (STEU et ANC) possèdent un Eh inférieur avec une valeur moyenne de 341 mV.

Interprétation des paramètres physico-chimiques :

Les eaux du Villafranchien et du karst montrent des valeurs homogènes en terme de pH et de Eh. Il ne semble pas possible de distinguer clairement les eaux du Villafranchien et du karst sur la base de ces deux traceurs.

Les valeurs de conductivité électrique varient largement, allant de 554 à 1608 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Ces variations pourraient suggérer des processus de mélanges avec une ou plusieurs sources plus minéralisées. Les eaux de surface, et en particulier les effluents de la STEU, se démarquent des eaux souterraines, avec des valeurs de EC et pH plus élevées.

Les fortes variations de EC montrent un potentiel d'application comme traceur dans la zone d'étude pour identifier l'origine des masses d'eau, ainsi que l'origine des contaminants.

4.3.1b Traceurs élémentaires

De manière générale, les eaux de la formation du Villafranchien forment un groupe relativement homogène d'eaux de faciès bicarbonatées calciques (cf. **paragraphe 3.3.1b - Chapitre 3**). Cette tendance est confirmée dans les graphiques bipolaires des éléments majeurs en fonction des chlorures (**Figure 4.6**). Les droites de dilution théoriques entre l'eau des précipitations locales ("RW" pour "rainwater") avec l'eau de mer, ainsi que celle entre l'eau d'irrigation BRL et l'eau de mer, sont reportées sur les graphiques. Ces droites représentent un mélange parfait théorique entre l'eau de pluie locale et l'eau de mer (droite RW en pointillées) et un mélange parfait théorique entre l'eau d'irrigation BRL et l'eau de mer (droite BRL en trait tireté).

Les forages PzA et PzB, au nord-est et nord-ouest de la zone agro-industrielle, présentent des concentrations généralement plus élevées que les autres points d'eau souterraine, notamment en chlorures, calcium, magnésium et sulfates (**Figure 4.6, B, E et F**). Les eaux de la STEU se singularisent par des concentrations en chlorures, sodium et potassium élevées par rapport à celles du Villafranchien. Les effluents évoluent d'une concentration généralement plus élevée en été vers une concentration légèrement plus diluée en hiver, en suivant une droite de dilution.

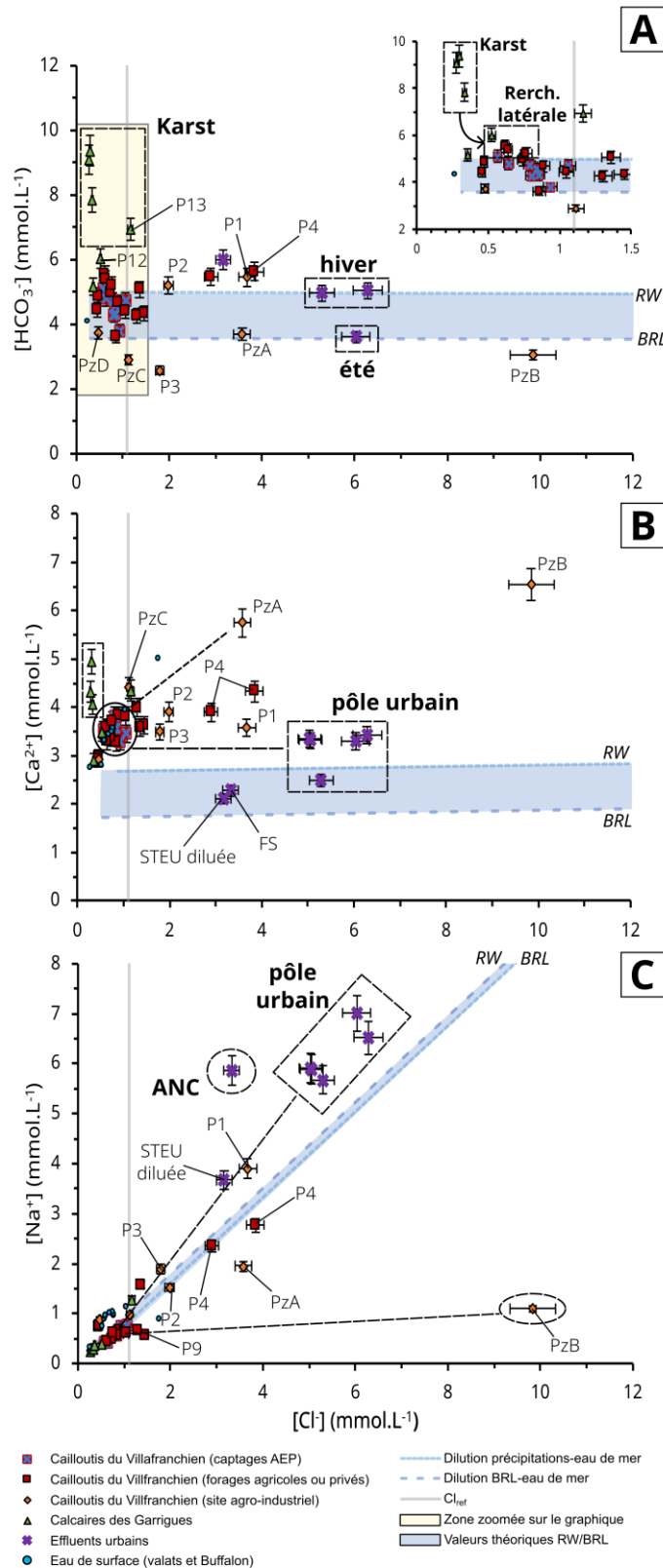


Figure 4.6a - Planche de résultats pour l'analyse des éléments majeurs en fonction des concentrations en chlorures [A] bicarbonates HCO_3^- , [B] calcium Ca^{2+} et [C] sodium Na^+ .

Les droites de dilutions théoriques précipitation-eau de mer et BRL-eau de mer sont indiquées respectivement RW et BRL sur les graphiques (valeurs théoriques des précipitations locales, de l'eau de mer et du BRL d'après De Montety et al., 2008; Sassine et al., 2015 et les présents travaux de thèse).

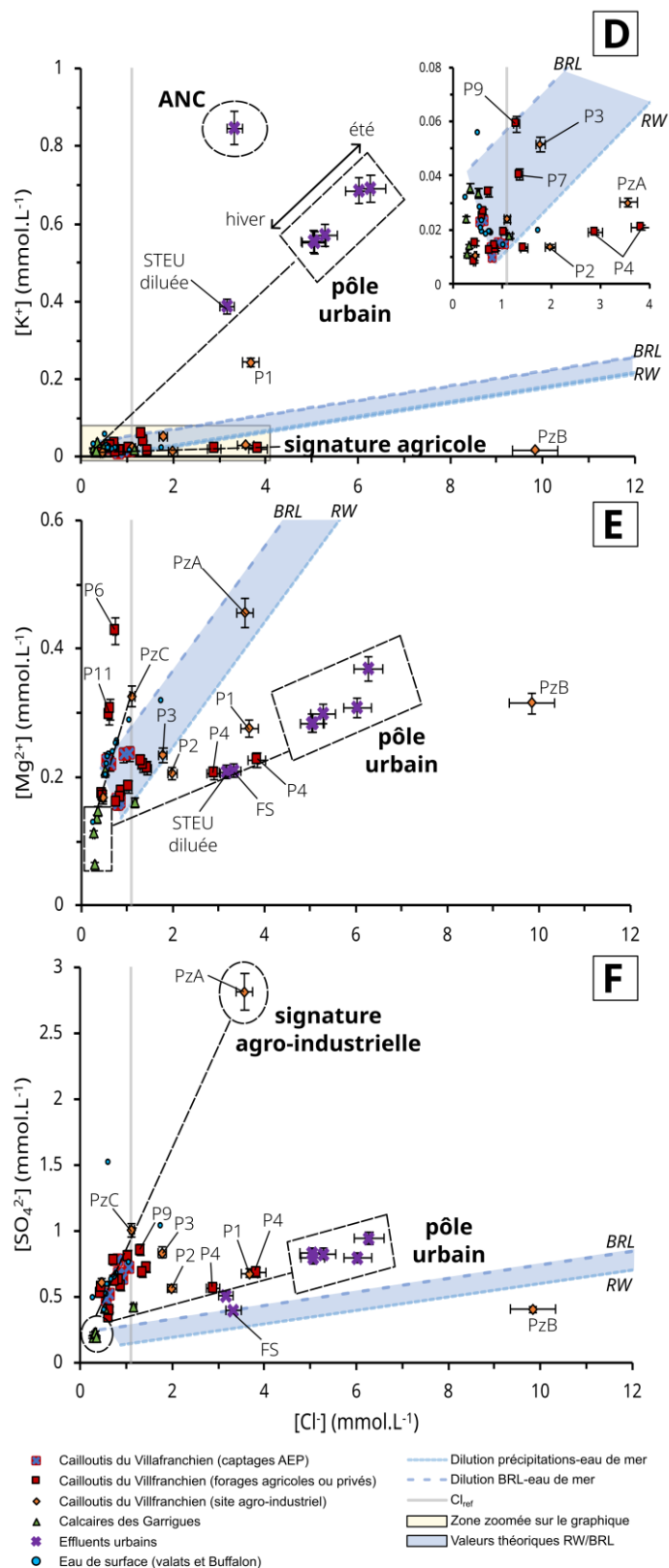


Figure 4.6b - Planche de résultats pour l'analyse des éléments majeurs en fonction des concentrations en chlorures [D] potassium K^+ , [E] magnésium Mg^{2+} et [F] sulfates SO_4^{2-} . Les droites de dilutions théoriques précipitation-eau de mer et BRL-eau de mer sont indiquées respectivement RW et BRL sur les graphiques (valeurs théoriques des précipitations locales, de l'eau de mer et du BRL d'après De Montety et al., 2008; Sassine et al., 2015 et les présents travaux de thèse).

Les forages implantés sur le site agro-industriel ou à proximité (P1, P2, P3 et P4), s'éloignent de la tendance générale, se rapprochant des points de la STEU, fortement minéralisés (**Figure 4.6**), ou des points PzA et PzB.

L'eau en amont de l'AAC dans la formation karstique est peu chargée en chlorures, sodium et sulfates. Les concentrations en ions Cl^- sont en général faibles dans les milieux karstiques, ce qui est lié à une recharge rapide et une faible évaporation n'ayant qu'un faible impact sur les concentrations (Herczeg et al., 1997). Cette tendance est observée pour le forage P12, situé dans la paléo-vallée dans les garrigues, avec une concentration de $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ en Cl^- et les eaux de la résurgence karstique S1 et S2 à $0,3 \text{ mmol.L}^{-1}$ en Cl^- . Cependant, le forage P13, situé sur le karst calcaire, présente une concentration étonnamment élevée en chlorures pour un milieu karstique, avec une valeur de $1,2 \text{ mmol.L}^{-1}$.

L'eau des formations karstiques est enrichie en bicarbonates et calcium, reflétant l'interaction d'une eau de pluie avec l'encaissant calcaire. Cette eau de pluie, infiltrée sur le massif calcaire, ressort sous forme de source au niveau de la commune. Une proportion de cette eau est susceptible d'alimenter la nappe de la Vistrenque depuis le nord directement par une mise en contact des calcaires et des cailloutis du Villafranchien ou par le biais d'une paléo-vallée drainant les coteaux calcaires en suivant un écoulement nord-sud.

Plus au sud, les concentrations en chlorures des eaux de la nappe du Villafranchien sont globalement plus élevées et varient significativement de $0,5$ à $9,8 \text{ mmol.L}^{-1}$, en augmentant au centre de la zone d'étude. Le piézomètre au nord-ouest de la zone agricole (PzB) est le point le plus chargé en Cl^- . La concentration en chlorures de l'effluent de la station d'épuration est globalement supérieure à celle des eaux souterraines, avec une gamme de valeur allant de $3,2 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Cl^- après un épisode pluvieux intense, à $6,28 \text{ mmol.L}^{-1}$ en été.

Le rapport entre les chlorures et le sodium des eaux de la nappe du Villafranchien montre que la majorité des eaux s'aligne sur une droite de mélange entre le pôle karstique appauvri et le pôle urbain (STEU) (**Figure 4.6, C**). Cette tendance Villafranchien-STEU se traduit par une augmentation de $1,2 \text{ mmol}$ de Na^+ pour 1 mmol de Cl^- .

Le potassium montre de faibles concentrations dans les eaux souterraines de la nappe, avec des valeurs inférieures à la droite de mélange précipitations/eau de mer (**Figure 4.6, D**). En revanche, les eaux usées urbaines montrent de plus fortes concentrations en K^+ , avec un excès de $0,45 \text{ mmol.L}^{-1}$ de K^+ par rapport à la droite théorique précipitation-eau de mer. Le forage P1 montre une signature proche du pôle urbain. Bien que fortement chargé en Cl^- , le point PzB présente de très faibles concentrations en K^+ .

Le magnésium présente deux tendances distinctes avec :

- les eaux souterraines dans le secteur agricole semblant suivre la droite de mélange précipitations/eau de mer ;
- une tendance eaux souterraines / effluents urbains sur laquelle s'alignent les points P1 et P4.

Pour les sulfates, l'ensemble des échantillons est au-dessus de la droite de mélange entre l'eau des précipitations et l'eau de mer. Cela suggère un apport extérieur potentiellement lié à l'agriculture sur tous les points prélevés. Le point PzA se distingue fortement et pourrait représenter la signature agro-industrielle. La plupart des points d'eau souterraine, dont les captages AEP, s'alignent sur cette tendance.

Interprétation des traceurs élémentaires :

Le secteur d'étude se caractérise par d'importantes variations de concentrations en chlorures, un élément conservatif. Ces variations permettent la discrimination de plusieurs pôles géochimiques :

- un pôle de recharge et/ou karst, faiblement minéralisé. Les teneurs en chlorures sont faibles et présentent un faciès bicarbonaté calcique marqué, avec des concentrations en Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} et SO_4^{2-} plus faibles que les eaux de la nappe de la Vistrenque.
- un pôle urbain, fortement minéralisé. Ce pôle est marqué par des concentrations en Cl^- , Na^+ et K^+ systématiquement plus élevées que le reste de la nappe.
- une signature agricole intermédiaire, qui se distingue sur la base de quelques éléments, en particulier les SO_4^{2-} . Les points PzA et PzC, situés sur le site agro-industriel, se démarquent suffisamment pour suggérer une signature de pôle agro-industriel. Le point PzB, situé au droit d'une parcelle d'épandage d'effluents agro-industriels, se singularise par ses concentrations anormalement élevées en Cl^- . Cette augmentation n'est cependant pas corrélée à une augmentation de Na^+ . Ce point représente un pôle correspondant aux rejets du bassin nord du site agro-industriel.

Les eaux de la nappe de la Vistrenque, comprenant les captages AEP, présentent des signatures intermédiaires entre ces pôles. En considérant des mélanges théoriques entre les trois pôles définis ci-dessus, les captages AEP semblent s'aligner en direction du pôle agricole/agro-industriel, sur base des SO_4^{2-} et Mg^{2+} , ainsi que K^+ dans une moindre mesure.

La proximité des points P1 et P4 du pôle urbain suggère un apport d'effluent d'eau usée traitée à la nappe. Cette observation fera l'objet du **Chapitre 6**.

Ces hypothèses doivent cependant être étudiées au regard d'autres traceurs.

4.3.1c Isotopes stables de la molécule d'eau

Une partie de l'irrigation des cultures du secteur d'étude se fait grâce à l'eau importée du Rhône, via les canalisations BRL. L'impact de l'irrigation sur les mécanismes de recharge peut être localement identifié à partir des isotopes stables de la molécule d'eau $\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$. Les signatures isotopiques des pôles géochimiques régionaux sont présentés dans la **section 3.3.4** du **Chapitre 3**. La comparaison entre les pôles géochimiques régionaux et les signatures observées à l'échelle du champ captant permet de rendre compte des mécanismes locaux de recharge.

Les teneurs mesurées en $\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$ pour l'ensemble des eaux prélevées sur le secteur d'étude permettent de mettre en évidence une variabilité significative. Les teneurs observées dans la nappe des formations du Villafranchien du secteur d'étude varient de -6,7 à -5,9 ‰ vs V-SMOW en $\delta^{18}\text{O}$ et de -43,9 à -38,3 ‰ vs V-SMOW en deutérium (**Figure 4.7**). Les valeurs sont cohérentes avec la valeur moyenne en $\delta^{18}\text{O}$ mesurée sur l'ensemble de la nappe de la Vistrenque ($\delta^{18}\text{O}=-6,5$ vs V-SMOW, (**Chapitre 3**)). Dans un diagramme $\delta^{18}\text{O}$ vs $\delta^2\text{H}$, les points des eaux prélevées sur le secteur d'étude s'alignent globalement sur la droite météorique locale (**Figure 4.7**). Ces signatures sont inférieures à la signature de la recharge par les précipitations locales actuelles (pour rappel : de -6,6 à -4,9 ‰ en $\delta^{18}\text{O}$, Ladouche et al., 2009).

La signature des eaux de surface varie de -5,8 à -4,8 ‰ en $\delta^{18}\text{O}$. Ces valeurs plus enrichies en $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ que les eaux souterraines, tombent dans la gamme des précipitations. La forte variabilité des signatures observées peut être liée à la signature des précipitations locales.

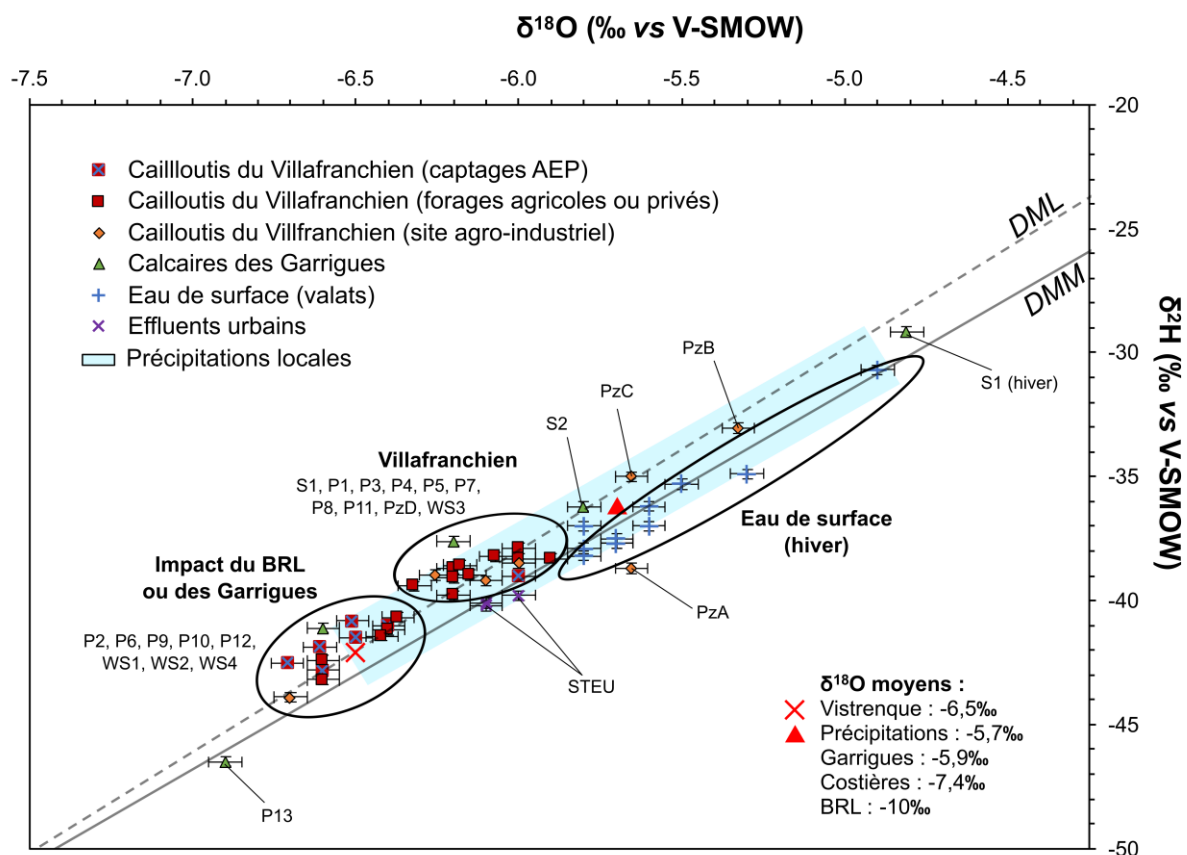


Figure 4.7 - Variations des signatures isotopiques en $\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$ des échantillons d'eau de surface, d'eau souterraine et d'effluents urbains. Les moyennes régionales de la signature du Villafranchien et des précipitations locales sont indiqués respectivement par une croix et un triangle (signatures isotopiques des précipitations d'après Ladouche et al., 2009, droite météorique mondiale (MDL) d'après Craig, 1961; Rozanski et al., 1992, droite météorique locale (DML) d'après Celle et al., 2000).

Tous les points d'eau souterraine ont une signature isotopique appauvrie par rapport à la signature moyenne des précipitations locales ($\delta^{18}\text{O} = -5,5 \text{ ‰}$). Deux groupes peuvent être distingués. Le premier groupe (S1, P1, P3, P4, P5, P7, P8, P11, PzD, et WS3) comporte une signature isotopique de $\delta^{18}\text{O} = -6,2 \text{ ‰}$, dans la gamme de variation de la signature des précipitations locales. Le second groupe (P2, P6, P9, P10, WS1, WS2, et WS4) présente une signature légèrement plus appauvrie, avec une signature moyenne de $\delta^{18}\text{O} = -6,6 \text{ ‰}$. Cette variabilité de la signature des eaux du villafranchien suggère une contribution variable du BRL lors de la recharge. En considérant une signature du pôle BRL à $\delta^{18}\text{O} = -10 \text{ ‰}$ et une signature des précipitations à $\delta^{18}\text{O} = -5,5 \text{ ‰}$, le pourcentage de contributions du BRL au second groupe du Villafranchien impacté par le BRL est d'environ 24 % (à partir de l'Équation 8, Chapitre 2).

Comme vu au **Chapitre 3**, la signature en $\delta^{18}\text{O}$ du karst, également analysée aux points S1 et S2, présente des valeurs enrichies proches du pôle des précipitations. La variabilité de la signature de la résurgence karstique S1 entre l'hiver ($\delta^{18}\text{O} = -4,8 \text{ ‰}$) et l'été ($\delta^{18}\text{O} = -6,2 \text{ ‰}$) suggère que sa signature est majoritairement influencée par la variabilité des précipitations.

L'effluent de la STEU possède une signature isotopique proche de la moyenne de l'eau de la nappe ($\delta^{18}\text{O} = -6,1 \text{ ‰}$ vs V-SMOW).

Interprétation des isotopes stables de la molécule d'eau :

Les variations importantes des valeurs en $\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H-H}_2\text{O}$ montrent un double mécanisme de recharge :

- le premier, par les précipitations locales ayant une signature isotopique enrichie,
- Le second, par l'eau importée du Rhône pour l'irrigation (BRL).

La signature isotopique appauvrie des captages WS1, WS2 et WS4 montre une contribution du BRL à leur alimentation, d'environ 24%.

4.3.2 Caractérisation des nitrates en concentration et en composition isotopique

Les résultats de la campagne d'échantillonnage de mai à juin 2021 effectuée sur le secteur de Lédénon montrent une forte variabilité spatiale des concentrations en nitrates (**Figures 4.8 et 4.9**).

Les concentrations en nitrates observées varient entre $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ sur les garrigues à la source S1 et $224,7 \text{ mg.L}^{-1}$ au niveau du toit de la nappe sous le site agro-industriel (PzC, **Figure 4.8, A**).

- Les forages dans les garrigues (P12 et P13), le forage au nord du site agro-industriel (P4), les résurgences (S1 & S2) et les effluents urbains présentent des concentrations en nitrates inférieures au seuil de vigilance ($< 25 \text{ mg.L}^{-1}$) ;
- Les forages sous couvertures de colluvions (WS1, WS4 et P11), les forages en bordure de la zone d'étude (P6, P8 et PzD) et le piézomètre PzB au nord-ouest du site agro-industriel présentent des concentrations en nitrates comprises entre le seuil de vigilance et le seuil de risque (de 25 à 40 mg.L^{-1}) ;
- Les forages WS3, P1, P7 et P9 présentent des concentrations comprises entre le seuil de risque et le seuil de potabilité (de 40 à 50 mg.L^{-1}) ;
- Les forages au centre de la zone d'étude (WS2, P2, P3, P5, P10, PzA et PzC) présentent des concentrations supérieures au seuil de potabilité ($> 50 \text{ mg.L}^{-1}$).

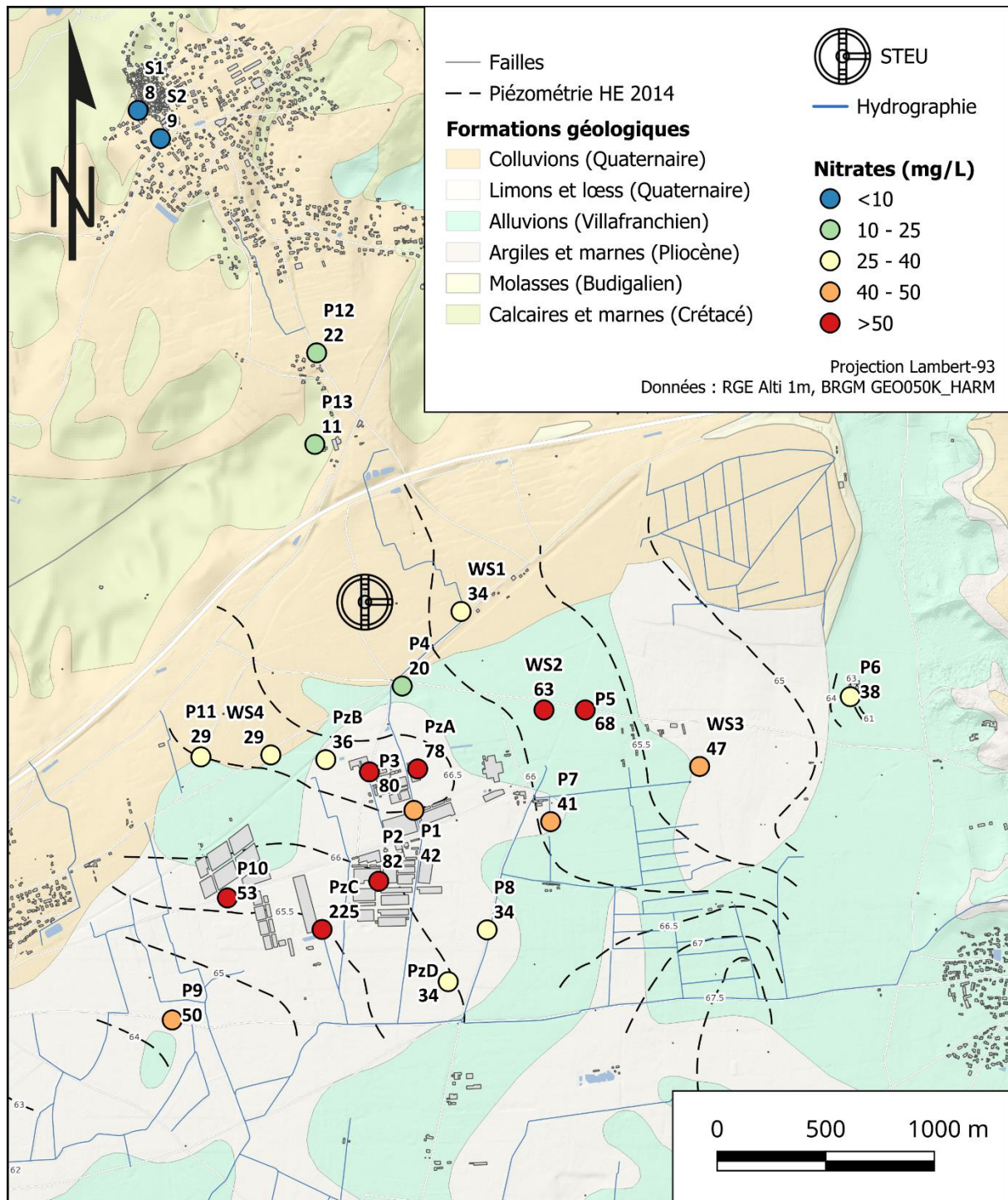


Figure 4.8 - Répartition spatiale des concentrations en nitrates des eaux souterraines sur le secteur d'étude sur fond de carte géologique. Les limites de 25, 40 et 50 mg.L⁻¹ correspondent respectivement au seuil de référence, au seuil de vigilance et au seuil de potabilité pour les nitrates.

Dans les zones où les cailloutis du villafranchien sont affleurants, les concentrations en nitrates sont supérieures aux zones où la formation se trouve sous couverture de colluvions. Localement, le Villafranchien est recouvert par des lœss, mais leur épaisseur ne permet pas de rendre la nappe totalement captive. Dans le secteur agro-industriel, les fortes concentrations en nitrates témoignent vraisemblablement d'un intrant de surface significatif.

Les observations faites sur les variations spatiales des nitrates peuvent être couplées aux graphiques bipolaires des ions nitrates, nitrites et ammonium en fonction des chlorures (**Figure 4.9**). De manière générale, les échantillons d'eau souterraine présentant les concentrations les plus élevées en NO_3^- ont des teneurs en Cl inférieures au Cl_{ref} de $1,1 \text{ mmol.L}^{-1}$. Les eaux du karst présentent de faibles concentrations en Cl^- et NO_3^- . Cette signature peut être considérée comme celle de l'eau de recharge.

Les effluents urbains, fortement chargés en Cl^- , sont caractérisés par de faibles concentrations en NO_3^- et la présence de NO_2^- et NH_4^+ .

Les forages P1 et P4 présentent des concentrations en NO_3^- plus faibles que les forages P2, P3 et PzA adjacents et des concentrations en chlorures plus élevées que la moyenne (**Figure 4.9**). Le forage P1 montre la présence d'ions ammonium (NH_4^+) laissant supposer une dégradation incomplète de la matière organique ou un mélange avec une eau riche en ions ammonium. Le forage P4 présente également des concentrations en NO_3^- plus faibles que les autres forages implantés dans les cailloutis du Villafranchien et des concentrations en ions Cl^- plus élevées que la moyenne.

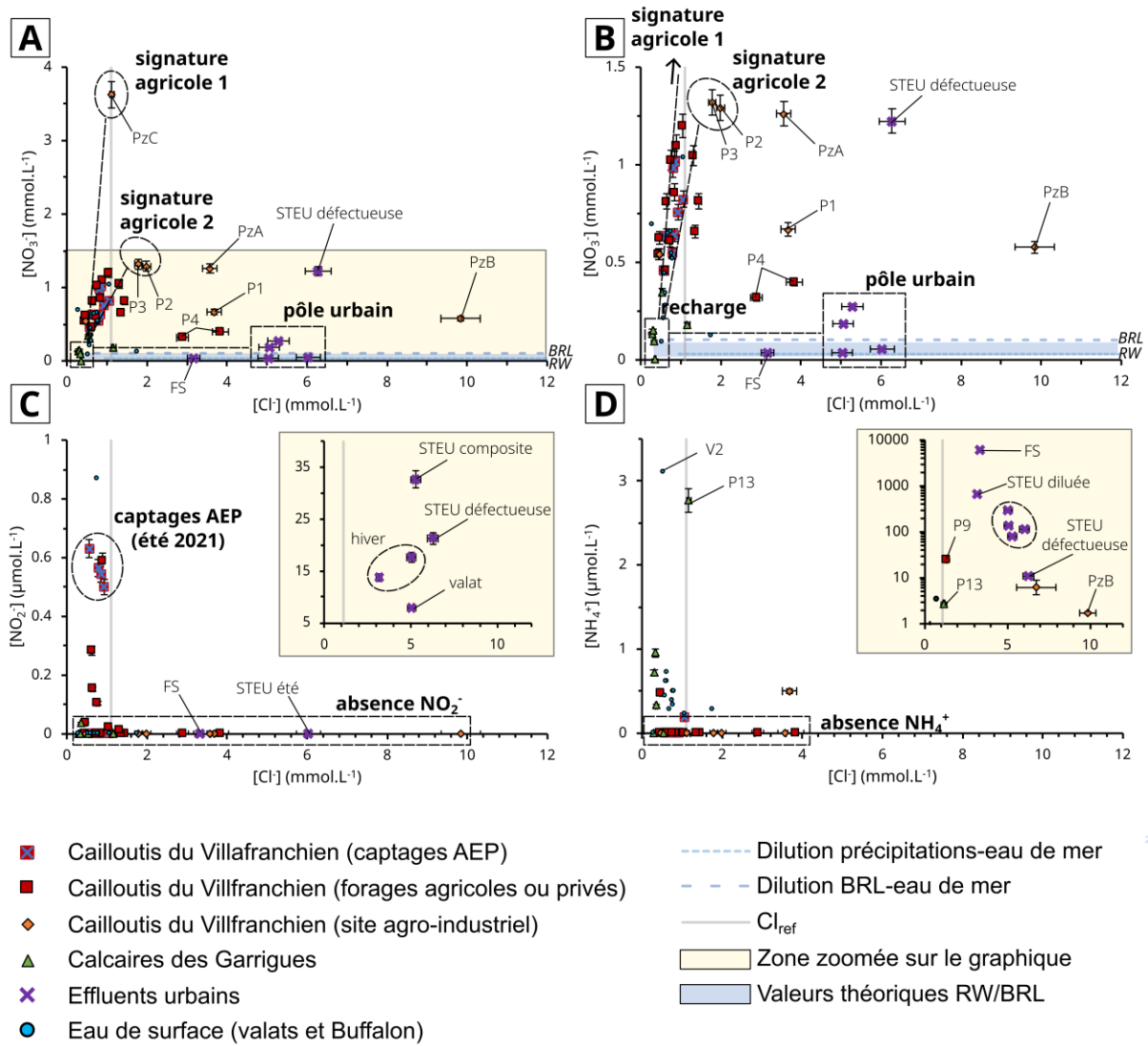


Figure 4.9 - Planche de résultats pour les composés azotés [A] nitrates NO₃⁻, [B] zoom sur les nitrates NO₃⁻, [C] nitrites NO₂⁻, [D] ammonium NH₄⁺ (valeurs théoriques des précipitations locales, de l'eau de mer et du BRL d'après De Montety et al., 2008; Sassine et al., 2015 et les présents travaux de thèse).

Les isotopes de l'azote des nitrates des eaux des formations du Villafranchien montrent des valeurs comprises entre 2,9 et 8,5 ‰ vs Air-N₂ en δ¹⁵N-NO₃⁻ et 1,6 et 17,5 ‰ vs V-SMOW en δ¹⁸O-NO₃⁻ (**Figure 4.9, Annexe 4**). Les signatures isotopiques couvrent les zones où se superposent les nitrates ayant pour origine les engrais azotés minéraux ou organiques et des processus de nitrification de la matière organique du sol (Kendall, 1998).

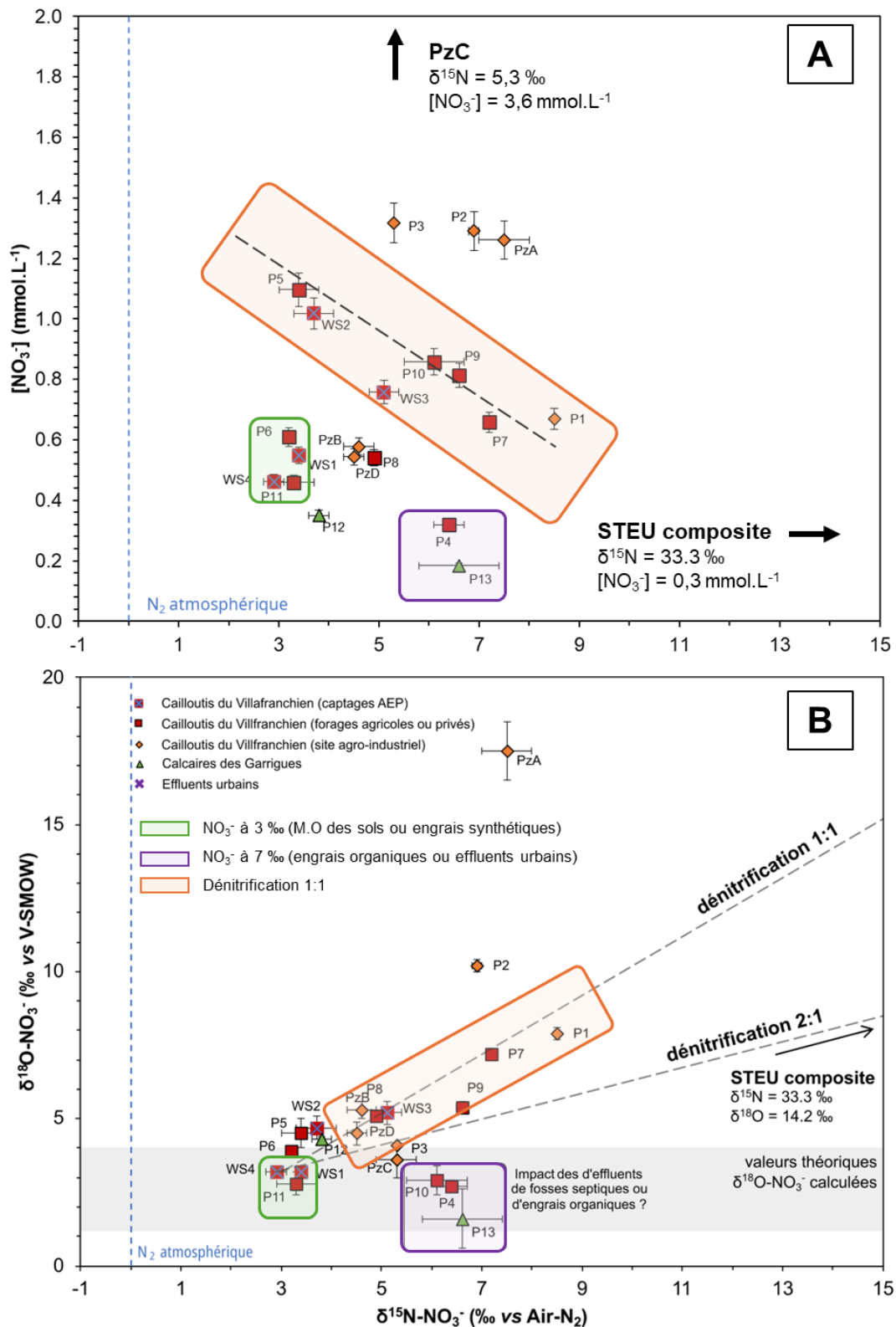


Figure 4.10 - Signature isotopiques en nitrates des eaux souterraines [A] concentrations en nitrates observées en fonction de la signature en $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ [B] variation des signatures en $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$. Les valeurs théoriques en $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ des nitrates produits ont été calculés en suivant l'Équation 3, Chapitre 2, à partir des valeurs moyennes en $\delta^{18}\text{O}$ des précipitations locales ($\delta^{18}\text{O} = -5,7 \text{ ‰}$) et du BRL ($\delta^{18}\text{O} = -10 \text{ ‰}$).

Les forages P5, P6, P11, P12, WS1, WS2 et WS4 montrent des signatures isotopiques en $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ proches de 3 ‰. Ces valeurs relativement appauvries, suggèrent une tendance vers des nitrates issus de la nitrification d'engrais minéraux ou des nitrates issus de la matière organique des sols (**Figure 4.10, A**). Les rapports isotopiques en $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ des forages P3, P4, P10, P13 et PzC sont les plus enrichis ($\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ proches de 6 ‰), suggérant la nitrification de la matière organique issue d'eaux usées humaines ou animales, ou encore de la matière organique du sol (**Figure 4.10**). Les échantillons P4 et P13 sont localisés sur des propriétés privées, avec un système d'assainissement non collectif. La proximité des forages avec des fosses septiques pourrait potentiellement être responsable de la signature enrichie en $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$.

Les droites de dénitrifications 1:1 et 2:1, typiques de la littérature, ont été reportées à partir de la signature isotopique $\delta^{15}\text{N-NO}_3^- = 3$ ‰ (Briand et al., 2017; Kendall, 1998). Les échantillons P1, P2, P7, P8, P9, P12, PzA, PzB, PzD, WS3 et STEU composite présentent des valeurs en $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ et $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ enrichies par rapport aux valeurs théoriques des nitrates formés à partir de l'eau des précipitations ou l'eau d'irrigation BRL (zone grisée, **Figure 4.10**). Cet enrichissement suggère que ces points ont subi une dénitrification. Pendant les réactions de dénitrification, les isotopes légers sont privilégiés, entraînant un enrichissement du $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ (Kendall, 1998; Kendall et al., 2007). Les forages P1 et P7 se positionnent sur la droite de dénitrification 1:1. La STEU composite est caractérisée par une signature en $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ fortement enrichie (33,3‰), s'alignant sur la droite de dénitrification 2:1. Les forages présents sur la droite de dénitrification 1:1 présentent des concentrations décroissantes en NO_3^- (en orange, **Figure 4.10**)

Les points P2 et PzA possèdent des valeurs en $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ significativement enrichies (respectivement 10.2 et 17.5 ‰) par rapport aux tendances 1:1 et 2:1. Le phénomène d'évaporation de l'eau entraîne une augmentation du $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ associé. Cet enrichissement isotopique peut conduire à $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ plus élevé (Rock et al., 2011), car 2 atomes d'oxygène des NO_3^- proviennent de l'eau environnante. Cependant, ces deux forages ne présentent pas de marqueurs d'une eau évapo-concentrée. Une seconde hypothèse pour expliquer cet enrichissement serait que la signature isotopique des nitrates soit influencée par la signature de l'engrais initial.

Interprétation sur les concentrations et signatures isotopiques des nitrates :

Plusieurs sources semblent être à l'origine de la pollution azotée aux captages. Les concentrations en nitrates les plus élevées sont observées sur les forages au droit du site agro-industriel. À l'inverse, les effluents urbains ne semblent pas être la source majoritaire contribuant aux NO_3^- .

Les isotopes stables de l'azote mettent en évidence plusieurs sources de nitrates. La majorité des points ont une signature en $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ proche de 3 ‰, suggérant des nitrates issus de la nitrification d'engrais synthétiques ou issus de la matière organique des sols. À l'inverse, les nitrates ayant une signature en $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ proches de 6 ‰ semblent être impactés par des nitrates issus d'eaux usées traitées ou d'engrais organiques.

L'enrichissement en $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ observée sur certains points se traduit par une diminution des concentrations en nitrates, suggérant de la dénitrification. La signature isotopique initiale de ces nitrates, avant dénitrification, semble être de 3 ‰ en $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$.

Les captages AEP WS1 et WS4 ne montrent pas de signe de dénitrification, tandis que WS2 et WS3 pourraient contenir des nitrates ayant été partiellement dénitrifiés. Les isotopes stables de l'azote des nitrates indiquent une origine agricole des nitrates aux captages.

4.3.3 Bore et isotopes du bore

Les concentrations en bore des échantillons d'eaux souterraines ont une valeur moyenne de $68 \mu\text{g.L}^{-1}$, avec une concentration maximale de $310 \mu\text{g.L}^{-1}$ au centre de la zone agro-industrielle (PzA, **Figure 4.11**). La signature isotopique du bore $\delta^{11}\text{B}$ varie considérablement de 4,7 à 36,2‰. Les 4 forages les plus concentrés en termes de concentration en bore sont aussi ceux dont les signatures sont les plus appauvries. Ils correspondent aux points du pôle agro-industriel, P2, P1, P4 et PzA classés par concentration croissante en bore. L'échantillon composite d'effluent de STEU réalisé à partir d'échantillons consécutifs de 7 jours montre une concentration également élevée en bore de $125 \mu\text{g.L}^{-1}$ et un $\delta^{11}\text{B}$ appauvrie de 9,4 ‰.

La signature isotopique de l'aquifère karstique local à 19,0 ‰ peut être définie à partir des échantillons P12 et P13, ainsi que le point P11 en bordure des garrigues. Cette valeur du pôle karstique carbonaté est en accord avec une autre étude des eaux souterraines du sud-ouest de la France (proche de 20 ‰, Négrel et al., 2012).

Les points P8 et PzD sont localisés dans la partie aval du site et pourraient correspondre à la signature en $\delta^{11}\text{B}$ du Villafranchien non impacté par les effluents urbains ou les activités agro-industrielles. Dans cette zone, le Villafranchien n'est pas sous couverture, et loin de la zone d'influence karstique. L'alimentation en eau se fait donc uniquement par recharge directe via les précipitations locales. La signature en $\delta^{11}\text{B}$ des précipitations côtières est influencée par

l'eau de mer ($\delta^{11}\text{B}_{\text{SW}} = 39,6 \text{ ‰}$ Foster et al., 2010), entraînant un enrichissement en $\delta^{11}\text{B}$ (Millot et al., 2010). La signature enrichie du Villafranchien peut s'expliquer en partie par une contribution importante des précipitations.

Toutefois, les échantillons PzC, P3, P5, P7, WS1, WS2 et WS3 présentent des concentrations en bore légèrement plus élevées que les échantillons P8 et PzD. Cette augmentation peut suggérer une autre source de bore, liée à l'utilisation d'engrais (Widory et al., 2005), ou le mélange avec une source enrichie en bore, comme les effluents urbains (Cary et al., 2013). Le point PzC, en aval piézométrique du site agro-industriel, pourrait correspondre à la signature du Villafranchien agricole, enrichi en bore.

L'effluent composite de STEU présente une valeur appauvrie en $\delta^{11}\text{B}$ ce qui est cohérent avec le fait que les effluents urbains présentent communément des signatures isotopiques appauvries en lien avec l'utilisation de détergents et produits d'entretien contenant du perborate de sodium (Chalk, 2020). Les points P1, P2 et P4 se trouvent dans la gamme de signature en $\delta^{11}\text{B}$ des effluents urbains, suggérant une infiltration d'eau usée traitée à la nappe. Les variations de signatures isotopiques liés à l'infiltration des eaux usées traitées de la STEU seront discutés en détail dans le **Chapitre 6**.

Le point PzA possède une signature isotopique en $\delta^{11}\text{B}$ comparable au pôle urbain, mais présente des concentrations en bore 2,5 fois plus élevées. Le point PzA se trouvant au centre de la zone agro-industrielle, le bore issu de la STEU pourrait être complété par du bore issu d'engrais, comme pour le PzC. Le point PzA correspondrait alors à un pôle agro-industriel modifié par l'effluent de STEU.

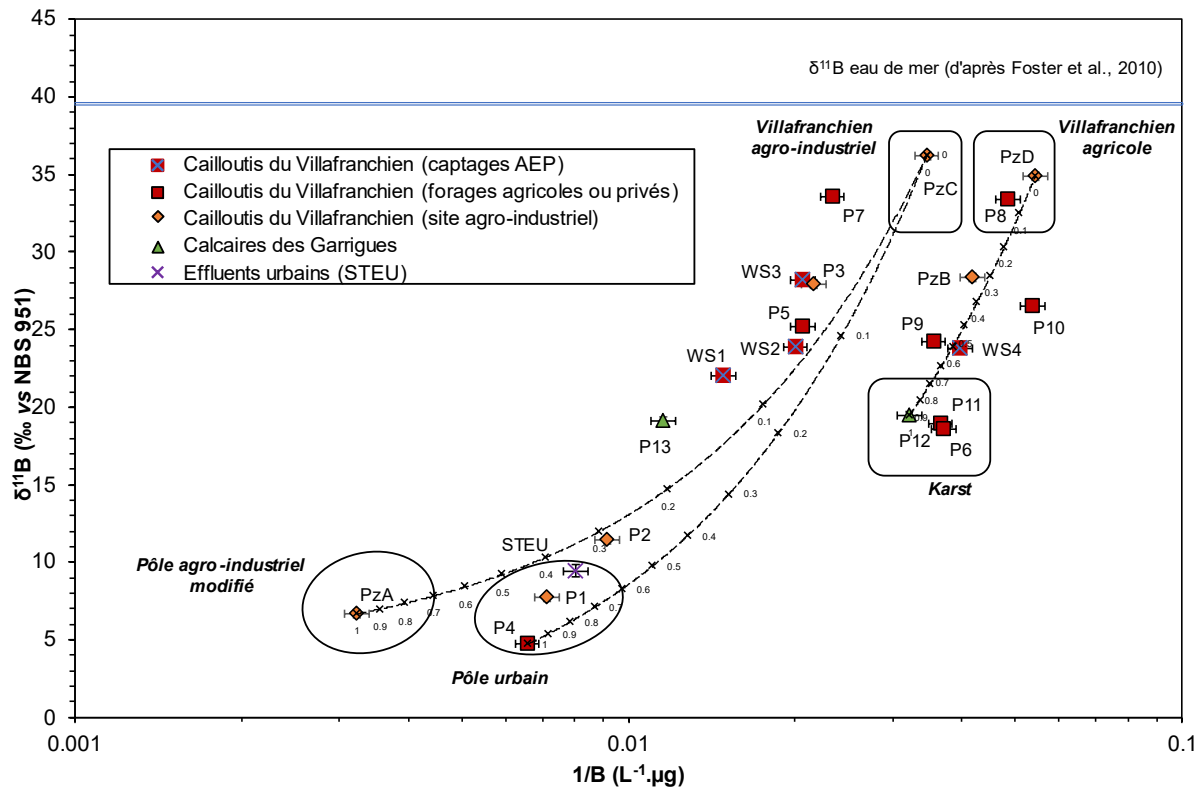


Figure 4.11 - Variations des concentrations en bore et des signatures isotopiques en $\delta^{11}\text{B}$ pour les eaux souterraines et l'effluent composite de STEU (valeur de $\delta^{11}\text{B}$ de l'eau de mer d'après Foster et al., 2010, et gammes de variations du $\delta^{11}\text{B}$ des STEU d'après Chalk, 2020).

Interprétation des isotopes du bore :

Les signatures en $\delta^{11}\text{B}$ varient largement à l'échelle du site d'étude. Plusieurs hypothèses doivent être posées afin d'interpréter les variations observées :

- les points P8 et PzD correspondent à la signature de l'aquifère des cailloutis du Villafranchien, hors influence de la STEU et du site agro-industriel,
- les effluents STEU influencent la signature observée sur les forages agro-industriels P1, P2 et PzA,
- le forage PzC ne semble pas ou peu impacté par la STEU et peut être considéré comme représentatif de la signature agro-industrielle,
- la signature du karst se démarque de celle du Villafranchien et de la STEU. Il est alors possible de tracer une droite de mélange théorique entre le Villafranchien et le karst pour calculer la recharge latérale.

Les captages AEP ont une signature isotopique en $\delta^{11}\text{B}$ et des concentrations en bore proches du PzC, suggérant un impact des activités agricoles ou agro-industrielles sur ces derniers.

4.3.4 Pesticides

Le secteur d'étude est caractérisé par de nombreuses exploitations agricoles. Les pesticides peuvent alors être considérés comme des traceurs pertinents pour identifier les sources de contaminations agricoles (Hintze et al., 2020; Willkommen et al., 2021). Un ensemble de 15 molécules (12 pesticides et 3 produits de dégradation) a été analysé sur les eaux souterraines et l'effluent de la STEU, comprenant :

- 26 analyses d'eau souterraine
 - 11 échantillons en juin 2021,
 - 11 échantillons en octobre 2022, 4 échantillons en février 2023.
- 2 analyses de l'effluent en sortie de STEU
 - 1 échantillon ponctuel en juin 2021,
 - 1 échantillon composite en novembre 2022.

L'ensemble des points analysés présente des concentrations en pesticides ou produits de dégradation associés (**Figure 4.12**). La simazine (SIMA) a été détecté sur tous les points de prélèvements (f=100%, max=102 ng.L⁻¹), suivi par les produits de dégradations DesAtrazine (DEA, f=89%, max=42 ng.L⁻¹), DeisoAtrazine (DIA, f=86%, max=81 ng.L⁻¹) et DesTerbutylazine (DTERB, f=86%, max= 32 ng.L⁻¹). Les molécules Terbutylazine et Atrazine sont un peu moins détectées que leurs produits de dégradation, et à des concentrations plus faibles (TERB, f=82%, max= 6 ng.L⁻¹ - ATRA, f=79%, max=22 ng.L⁻¹). Enfin, d'autres pesticides sont principalement retrouvés sur les forages du centre de la zone d'étude, avec parmi eux le diuron (DIU), le flonicamide (FLO), metolachlore (METOL), terbuthryn (TERT) et linuron (LINU). L'isoproturon (ISO), l'hexazinone (HEXA) et l'irgarol (IRG) ont été détectés sans pouvoir être quantifiés. Le malathion n'a pas été détecté sur la zone d'étude.

Bien que présents à faibles concentrations (<10 ng.L⁻¹), l'effluent de STEU contient des pesticides, en particulier des herbicides (DIU et LINU) pouvant provenir du ruissellement dans les zones urbaines.

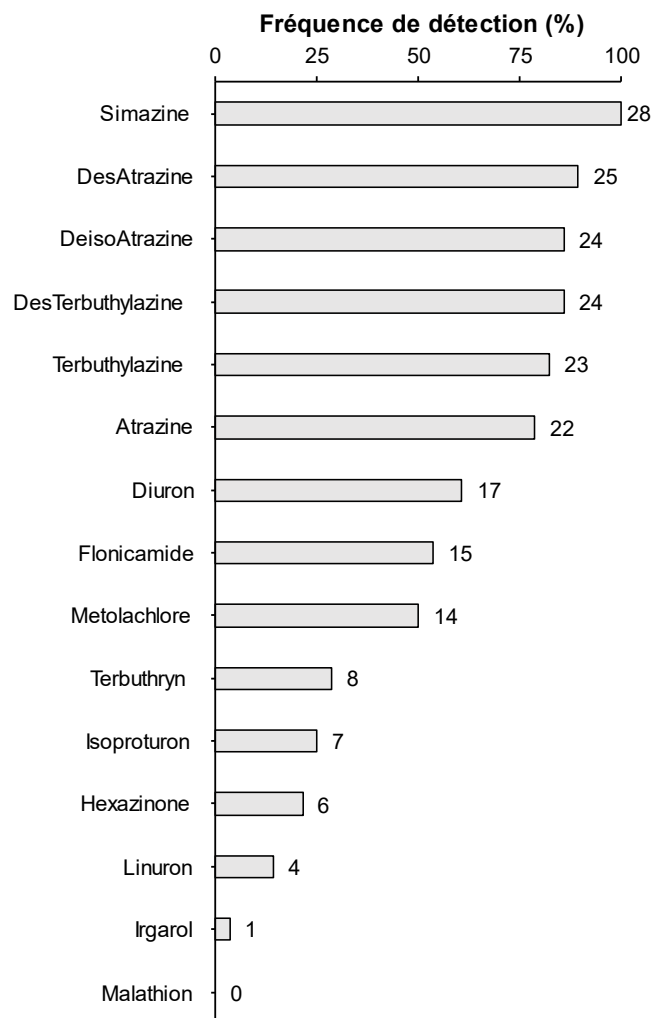


Figure 4.12 - Fréquence de détection des pesticides sur les 26 échantillons d'eau souterraine et les 2 échantillons d'effluents de STEU.

Bien qu'interdite en France depuis 2003, la simazine est détectée sur l'ensemble des points (eau souterraine et STEU). Comme l'atrazine, la simazine a une persistance dans les eaux souterraines (Comber, 1999; Vonberg et al., 2014). Les concentrations en simazine sont suffisantes pour pouvoir l'utiliser comme traceur d'une contamination d'origine agricole (concentration moyenne = 23 ng.L⁻¹, **Figure 4.13**).

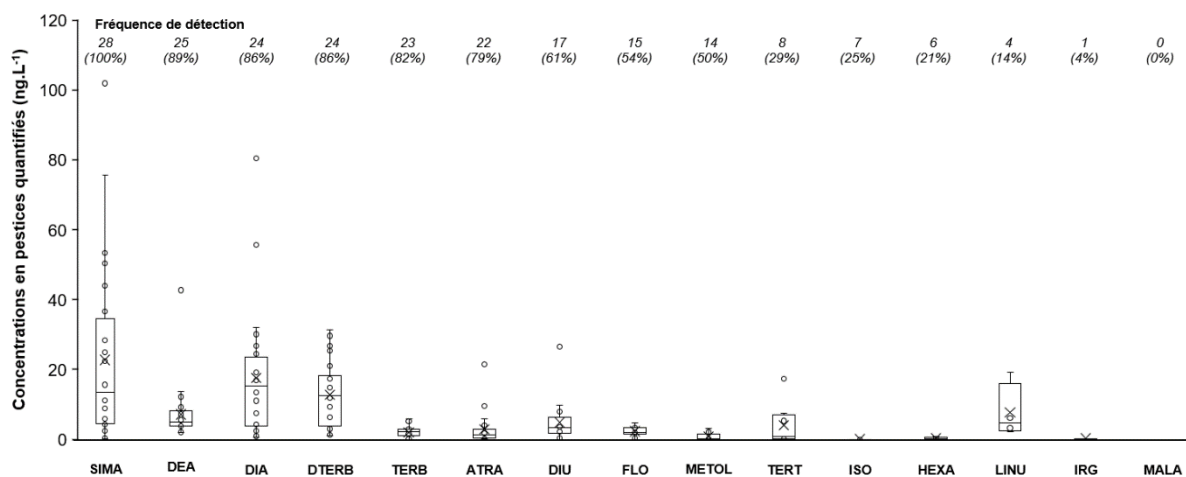


Figure 4.13 - Gammes de concentrations des pesticides quantifiés sur les 26 échantillons d'eau souterraine et les 2 échantillons d'effluents de STEU (minimum, maximum, médiane et quartiles).

4.4 Différenciation des nitrates d'origine agricole et urbaine

Dans cette partie, chaque source de contamination (agricole, agro-industrielle ou urbaine) fera l'objet d'une étude au travers de traceurs spécifiques. Le choix des traceurs doit permettre d'identifier une source de contamination après l'autre, et d'en comprendre le fonctionnement.

Une fois chaque source caractérisée, il est alors possible de les confronter à la signature des forages cibles afin de définir l'origine principale des nitrates sur l'AAC.

4.4.1 Impact des activités agricoles et agro-industrielles

Les traceurs élémentaires montrent la présence de 4 pôles géochimiques distincts (**Figure 4.6**) :

1. le pôle de la recharge (et du karst) avec les points S1, S2, P12 et P13, caractérisé par de faibles concentrations en chlorures et une absence de nitrates ;
2. le pôle Villafranchien agricole, représenté par les points PzD et P8. Ces derniers se trouvent en bordure sud de la zone d'étude, loin d'une influence possible de la STEU, d'un échange avec les calcaires des Garrigues ou des zones de rejets agro-industriels ;
3. le pôle agro-industriel, représenté par les points PzA et PzC, avec des concentrations en chlorures proches du Cl_{ref} ($1,1 \text{ mmol.L}^{-1}$), et de fortes teneurs en NO_3^- , Mg^{2+} et SO_4^{2-} ;
4. le pôle urbain (STEU), se démarque par un excès en Cl^- et Na^+ , couplée à une absence de NO_3^- .

Le point PzB se démarque de ces quatre pôles. Il présente une concentration anormalement élevée en Cl^- , sans pour autant montrer de tendance vers le pôle urbain. Ce point singulier ne semble pas indiquer l'influence d'une évapo-concentration, étant donné l'absence de teneurs significativement élevées en Na^+ . L'excès de Cl^- pourrait être lié à des processus de chloration des effluents agroindustriels (**section 4.1.2b**). En l'absence d'éléments supplémentaires, ce point sera considéré comme un pôle "effluent agro-industriels" singulier, se différenciant du pôle agro-industriel représenté par les points PzA et PzC.

L'ensemble des échantillons d'eau souterraine montre des concentrations en SO_4^{2-} supérieures à la droite de mélange théorique "précipitations-eau de mer" (**Figure 4.6, F**). Ces concentrations suggèrent l'utilisation d'intrants sulfatés (e.g. sulfate d'ammonium) ou l'application de fongicide sur les cultures (e.g. la "bouillie bordelaise" appliquée sur les vignes, composée d'un mélange de sulfate de cuivre $CuSO_4$ et d'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$). Le point PzA semble définir un pôle agro-industriel, étant le plus chargé en SO_4^{2-} . Les gammes de variations en pH et Eh des eaux souterraines en HE et BE ne se trouvent pas dans le domaine de réduction des sulfates. Il est alors possible de considérer les sulfates conservatifs dans une certaine mesure, et ainsi tracer des droites de mélange. La majorité des points d'eau souterraine, ainsi que les captages AEP, se positionnent le long de la droite de mélange "karst-pôle agro-industrielle".

En revanche, les effluents urbains, qui définissent un second pôle géochimique contrasté riche en Cl^- , ne montrent pas d'augmentation significative en SO_4^{2-} et ne peuvent pas être à l'origine des fortes concentrations en SO_4^{2-} . En effet, le traitement des eaux usées par les STEU engendre une réduction d'une partie des sulfates via la réduction biochimique et la complexation fer-soufre dans des conditions anaérobies (Ho et al., 2022). Les points P1, P2 et P4 semblent s'aligner vers le pôle urbain.

L'excès de sulfates identifié semble donc provenir des activités agricoles sur le secteur d'étude. Cette hypothèse est appuyée par les isotopes stables de la molécule d'eau $\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$, dont les signatures isotopiques des échantillons d'eau souterraine P2, P6, P9, P10, P12, WS1, WS2 et WS4 sont inférieures à la signature des précipitations locales. Cet appauvrissement suggère une contribution de l'eau d'irrigation servant pour l'agriculture et ayant une signature appauvrie ($\delta^{18}\text{O}_{\text{BRL}} \sim -10 \text{ ‰}$).

4.4.2 Déconvolution du signal agricole et urbain

Dans un contexte où se superposent des pôles géochimiques agricoles et agro-industrielles, l'utilisation couplée du $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ et du $\delta^{11}\text{B}$ peut se révéler être un outil efficace pour discriminer les sources de nitrates (Briand et al., 2017; Kruk et al., 2020; Lorette et al., 2022). Tandis que le $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ donne des indications pour identifier l'origine minérale ou organique des nitrates, le $\delta^{11}\text{B}$ permet de différencier les sources de nitrates issus d'intrants agricoles ou d'effluents urbains.

Sur le secteur d'étude, le couplage des isotopes de l'azote et du bore met en évidence les sources potentielles de nitrates (**Figure 4.14**).

- Les signatures isotopiques des forages P5, P6, P11, P12, WS1, WS2 et WS4 tendent vers la signature isotopique montrant l'influence d'engrais minéraux sur la base du $\delta^{15}\text{N}$ (groupe 1).
- Les forages PzC, PzD, P7 et P8, tendent vers une signature isotopique des nitrates issus des engrais organiques (type fumier). Les valeurs en $\delta^{11}\text{B}$ correspondent à celles du Villafranchien (groupe 2a). Le point P7 montre une tendance à la dénitrification sur la **Figure 4.10**, entraînant un enrichissement en $\delta^{15}\text{N}$.
- Les forages P3, P9, P10 et WS3 montrent une signature enrichie en $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ suggérant une origine des nitrates issus d'engrais organiques agricoles (groupe 2b). Cependant, la signature en $\delta^{11}\text{B}$ est plus appauvrie que celle du Villafranchien, suggérant une contribution du karst ou un mélange avec des eaux usées urbaines.
- Les forages P1, P2, P4 et PzA montrent une tendance vers une signature isotopique en $\delta^{11}\text{B}$ comparable aux signatures isotopiques des effluents de station de traitement des eaux usées d'origine urbaine (groupe 3). En plus de la signature appauvrie en $\delta^{11}\text{B}$, les points P1 et P2 montrent une tendance à la dénitrification sur la **Figure 4.10**. La

signature initiale des nitrates de ces points pourrait avoir une signature en $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ proche de 3 ‰.

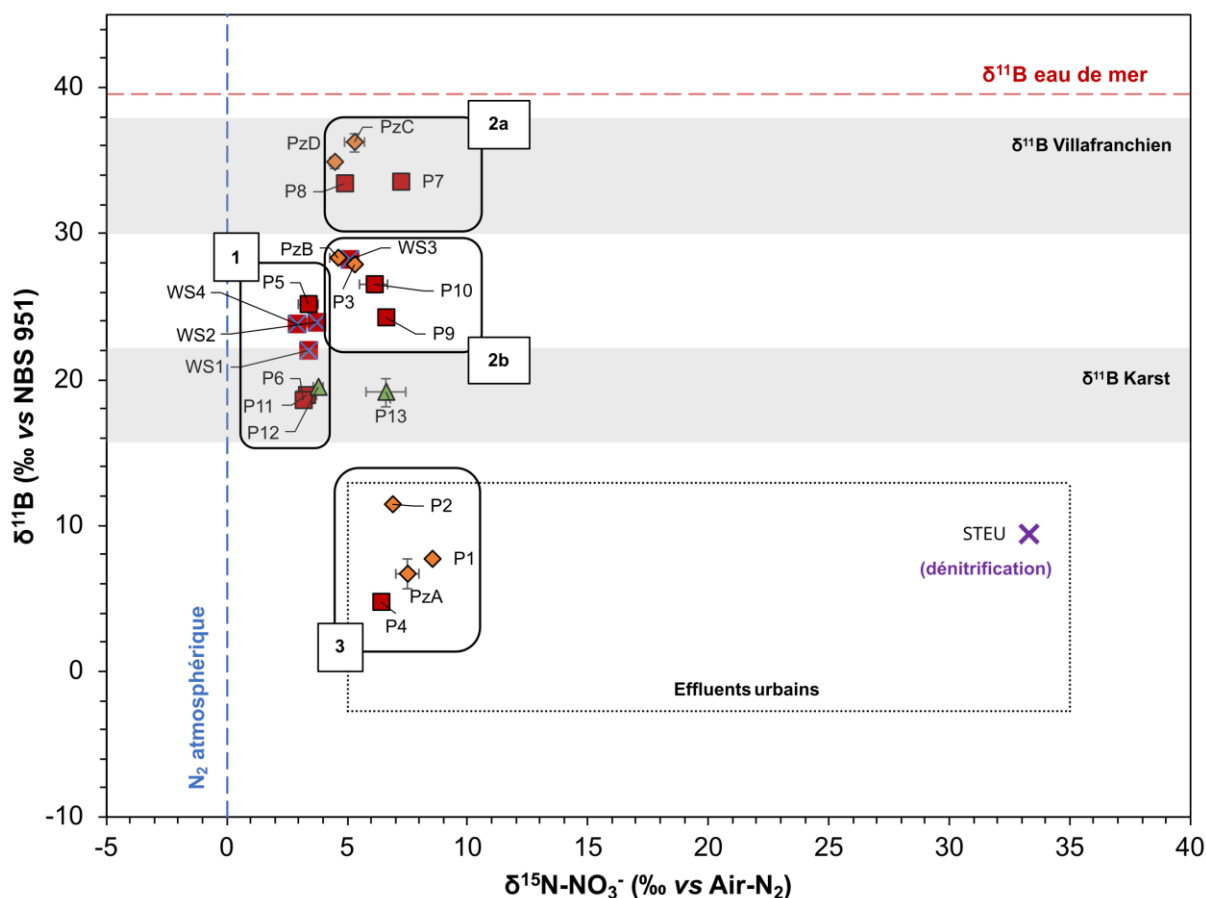


Figure 4.14 - Variations isotopiques des eaux souterraines en $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ et $\delta^{11}\text{B}$. Quatre groupes sont représentés : [1] signature agricole avec une tendance vers les engrais minéraux, [2a] signature agricole avec une tendance vers les engrais organiques, [2b] signature agricole avec une tendance vers les d'engrais organiques modifiée par mélange avec le karst ou la STEU, [3] signature d'effluents urbains (Valeur théorique du $\delta^{11}\text{B}$ de l'eau de mer d'après Foster et al., 2010 et valeurs théoriques des effluents urbains d'après Sacchi et al., 2013 et Chalk, 2020, complétées avec l'effluent composite de STEU).

La confrontation entre les graphiques 1/B vs $\delta^{11}\text{B}$ (**Figure 4.11**) et $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ vs $\delta^{11}\text{B}$ (**Figure 4.14**) permet de différencier les forages impactés par la STEU ou les activités agro-industrielles. Le piézomètre PzD, situé au sud du site agro-industriel, peut être considéré comme la signature du Villafranchien non contaminé par la STEU ou le site agro-industriel. Les nitrates observés au PzD sont majoritairement issus d'une contamination agricole diffuse. Le point PzC, situé en aval piézométrique du site agro-industriel, peut être considéré comme la signature du Villafranchien avec enrichissement en bore lié aux activités agricoles et agro-industrielles (augmentation des concentrations en bore sans modification du $\delta^{11}\text{B}$). Le piézomètre PzA, implanté sur le site agro-industriel, peut être considéré comme la signature du Villafranchien contaminé dont la signature a été modifiée par l'effluent de la STEU (appauvrissement en $\delta^{11}\text{B}$).

4.4.3 Utilisation des pesticides comme traceurs

En contexte agricole, l'utilisation de pesticides peut engendrer des contaminations diffuses des masses d'eau souterraines (Sassine et al., 2017; Vonberg et al., 2014). Les concentrations en pesticides totaux montrent une vulnérabilité de l'aquifère dans la partie sud et est de la zone d'étude (**Figure 4.15, B**). Les concentrations les plus élevées ($>100 \text{ ng.L}^{-1}$) sont retrouvées au piézomètre PzD, suivi des captages WS1, WS3 et du forage P4. D'après le sens des écoulements piézométriques, les teneurs élevées sur le forage PzD suggèrent un apport de pesticides depuis les parcelles cultivées au sud de la zone d'étude.

La partie nord-ouest en bordure des garrigues présente des concentrations plus faibles, ce qui est cohérent avec la couverture de colluvions et l'influence d'une recharge latérale par le karst. La répartition spatiale des pesticides semble indiquer un faible apport de pesticides en provenance des garrigues et une protection de l'aquifère par les colluvions. Les zones où le Villafranchien est sub-affleurant semblent donc impactées par le lessivage des pesticides depuis la surface vers la nappe, avec une contamination diffuse en pesticides (zones en orange, **Figure 4.15, B**).

Au droit de la zone industrielle (P1, P3, P10, PzA et PzB) les teneurs en pesticides totaux sont inférieures à celles retrouvées où le Villafranchien est sub-affleurant.

Ces faibles teneurs en pesticides pourraient suggérer :

- un plus faible apport de pesticides en surface, la zone agro-industrielle récupérant et stockant les effluents et eaux de drainage.
- une dilution par l'infiltration de l'effluent d'eau usée de la STEU, faiblement chargée en pesticides (pesticides totaux = $16,0 \text{ ng.L}^{-1}$).
- une dilution par la recharge latérale du karst.

La répartition spatiale des concentrations en simazine est comparable à celle des pesticides totaux (**Figure 4.15, A**). Cependant, les points P4 et WS1, bien que proches des garrigues, ont des concentrations plus élevées que P11, WS4, ou PzB. Cette augmentation pourrait suggérer une source locale additionnelle de pesticides. En plus de la simazine, le point P4 présente une concentration anormalement élevée d'atrazine ($21,5 \text{ ng.L}^{-1}$ en 2021, $9,6 \text{ ng.L}^{-1}$ en 2023) et en dérivés de l'atrazine DIA et DEA ($66,9 \text{ ng.L}^{-1}$ en 2021 et $30,1 \text{ ng.L}^{-1}$ en 2023). Le point WS3 ne présente pas de concentrations significatives en atrazine ($<5 \text{ ng.L}^{-1}$ en 2021 et 2023), mais présente néanmoins du DIA et DEA ($27,9 \text{ ng.L}^{-1}$ en 2021 et $67,3 \text{ ng.L}^{-1}$ en 2023).

Cette augmentation localisée pourrait être liée :

- au lessivage des parcelles agricoles en bordure de garrigues. Les points WS1 et P4 sont à la limite entre les colluvions et le Villafranchien sub-affleurant.
- la rémanence de l'utilisation de produits phytosanitaires pour l'entretien des rails de chemin de fer, à proximité immédiate des deux points d'échantillonnage (Cederlund, 2022; Lapworth et al., 2006; Skark et al., 2004).

Cette observation souligne d'éventuelles sources de contaminations locales en pesticides venant s'ajouter à une contamination diffuse pré-existante.

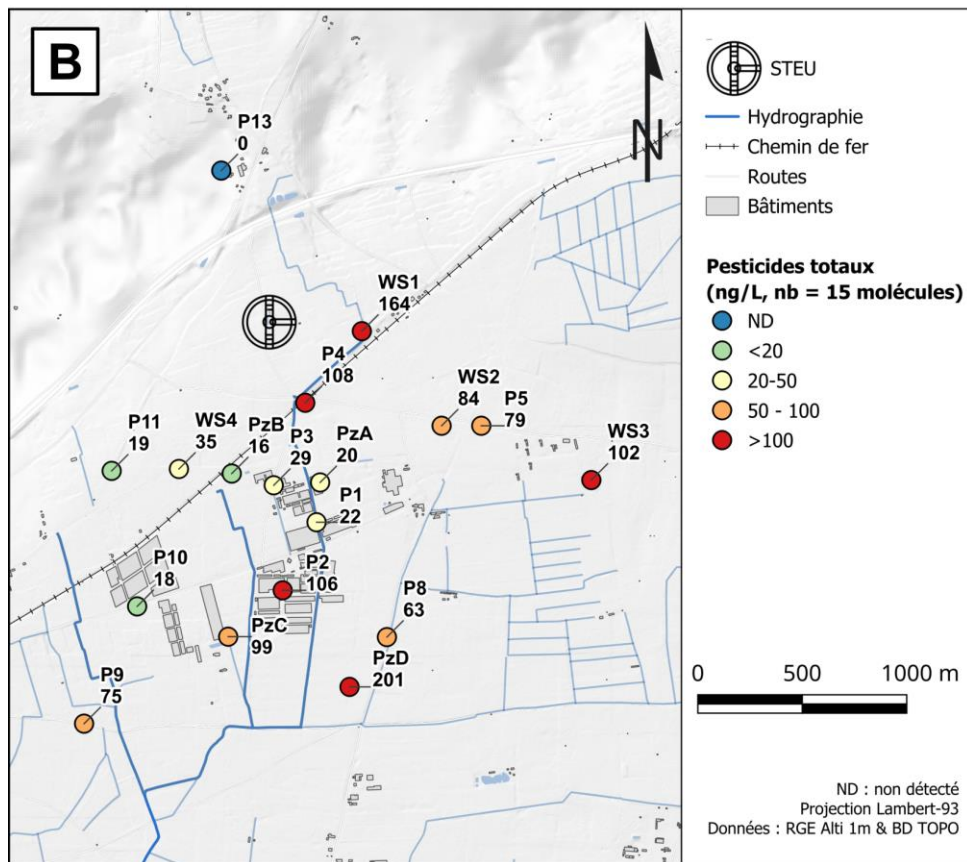
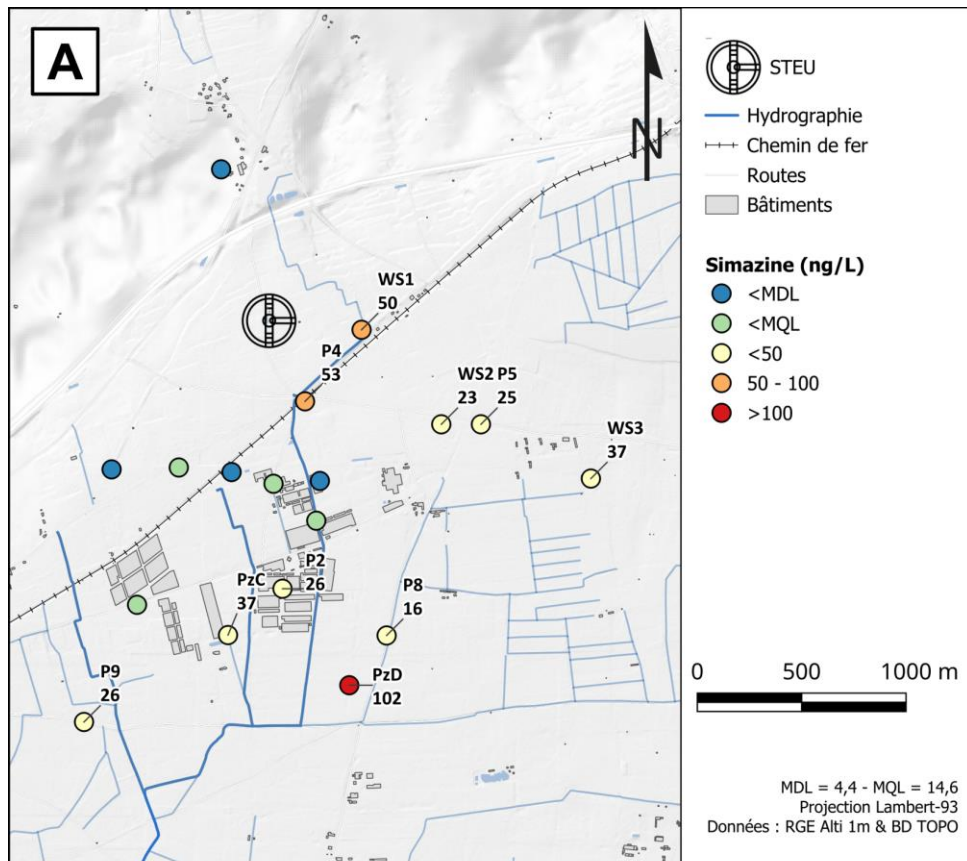


Figure 4.15 - Répartition spatiale des concentrations en : [A] simazine et [B] somme des pesticides analysés.

L'utilisation des pesticides comme traceurs permet de mettre en évidence une contamination diffuse dans les zones où le Villafranchien est sub-affleurant. Bien que n'étant pas sous couverture, les forages au droit de la zone agro-industrielle ne présentent pas de concentrations élevées en pesticides. Cette observation suggère une contamination diffuse d'origine agricole (i.e. viticulture, céréaliculture, etc.), localement couplée à des sources de contaminations locales (e.g. chemin de fer). La vulnérabilité de l'aquifère aux contaminations de surface mise en évidence par les pesticides peut également être transposée aux nitrates. Une contamination ponctuelle en nitrates liée aux activités agro-industrielle peut se superposer à une contamination diffuse préexistante liée aux activités agricoles.

4.4.4 Lessivage des nitrates en période hivernale

La campagne de janvier 2022 a permis l'analyse de l'eau des valats et fossés de drainage des parcelles agricoles. En période hivernale, les fossés sont susceptibles de récupérer les eaux de ruissellement ayant drainées les parcelles agricoles, lessivant une partie des nitrates (Fraser et al., 2013; Köhler et al., 2006). Ici, les fossés sont également des réceptacles pour des effluents urbains via les rejets de la STEU.

Les concentrations en nitrates dans le Buffalon sont en moyenne de 30 mg.L^{-1} (**Figure 4.16**). Le Valat Neuf présente une concentration élevée de 64 mg.L^{-1} de NO_3^- tandis que le Valat de la Barque et le Valat du Fesc (V2) sont peu chargés en nitrates avec respectivement des concentrations de 8 et 6 mg.L^{-1} (**Figure 4.16**).

Le valat Neuf (B5), le plus chargé en nitrates (64 mg.L^{-1}), draine les parcelles situées au centre de la zone d'étude, sur le secteur agro-industriel, suggérant un stock important d'azote lessivable le long du valat Neuf. À l'inverse, les parcelles situées le long du valat de la Barque et du Fesc ne semblent pas contribuer à l'apport de nitrates dans les eaux de surface.

L'étang de Clausonne se trouve au nord de la zone d'étude, en dehors de toute influence du secteur agro-industriel. Cependant, la teneur élevée en nitrates (43 mg.L^{-1}) suggère une contamination d'origine agricole en provenance des parcelles voisines. Le site agro-industriel n'est alors pas le seul responsable de la contamination en nitrates observée.

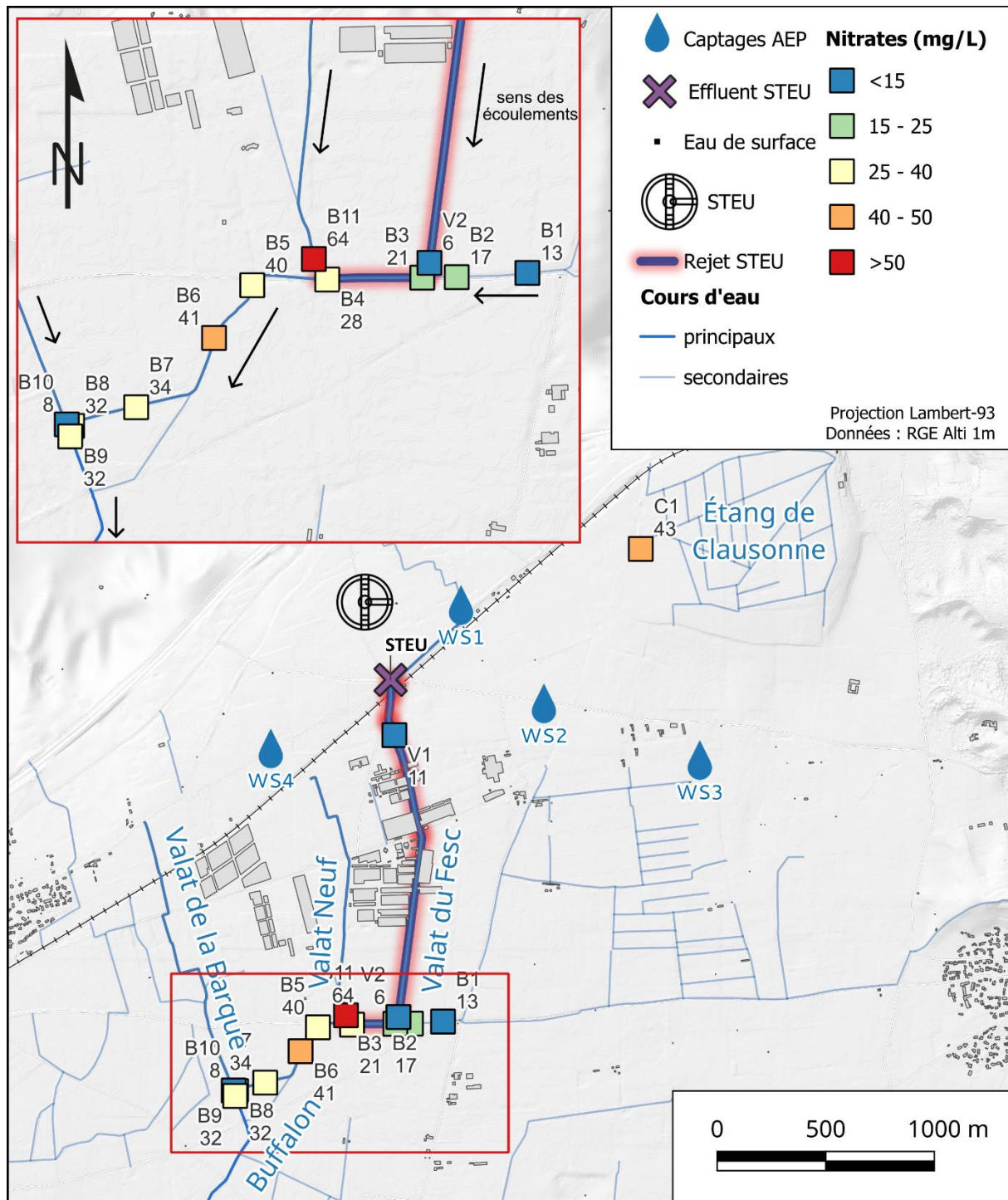


Figure 4.16 - Concentrations en nitrates dans le Buffalon et valats de la zone d'étude en hiver 2021. L'encart rouge correspond au zoom sur le Buffalon, le valat de la Barque et le valat Neuf.

Interprétation de l'étude des eaux de surface :

L'étude des eaux de surface permet de confirmer la présence de nitrates issus des parcelles agricoles du secteur d'étude. La présence de nitrates dans le Valat Neuf semble indiquer un apport depuis les parcelles adjacentes (site agro-industriel). Néanmoins, le lessivage des parcelles viticoles et maraichères semble également contribuer à l'apport de nitrates. Ces observations vont dans le sens d'une contamination diffuse en NO_3^- liée aux activités agricoles (vignes, céréales, maraichages, etc.), couplée à des sources de pollution locale (site agro-industriel).

4.4.5 Impact des effluents urbains (STEU et ANC)

Lors du diagnostic des pressions en azote sur le secteur d'étude (ALLIANCE ENVIRONNEMENT, 2020), deux principales sources ont été identifiées : les acteurs non agricoles (STEU et ANC) et les acteurs agricoles (exploitations agricoles et agro-industrielles).

Afin d'évaluer la pression en nitrates des effluents urbains, 5 prélèvements ont été effectués : 4 effluents de la STEU à différentes périodes de l'année (STEU été, STEU hiver, STEU après un épisode pluvieux et V1, le long du valat du Fesc) et 1 prélèvement de fosse septique (FS). En plus de ces échantillons, la STEU a également été prélevée dans un contexte de fonctionnement en mode dégradé du système de réduction des nitrates, induisant un effluent à 76 mg.L^{-1} de NO_3^- . Cet épisode a été de courte durée (~3 mois) avant un retour du système d'abattement des nitrates.

L'ensemble des points de prélèvements d'effluents urbain montre des teneurs en nitrates trop faibles pour être responsables de la contamination en nitrates observée. Néanmoins, tous les captages AEP montrent des signatures géochimiques et isotopiques majoritairement impactées par la STEU.

La signature géochimique et isotopique des effluents urbains se caractérise par (1) une teneur élevée en chlorures et un excédent en sodium, (2) une concentration en nitrates inférieure à 25 mg.L^{-1} , (3) la présence d'ions ammonium liée aux processus de dégradation de la matière organique, (4), une réduction des sulfates, (5) une signature isotopique en $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ enrichie, et (6) une signature isotopique en $\delta^{11}\text{B}$ appauvrie.

À partir du couplage des isotopes de l'azote et du bore, les effluents d'origine urbaine (STEU et ANC) ne semblent pas être à l'origine de la pollution en nitrates des captages prioritaires. Néanmoins, ils sont une source potentielle de contaminants émergents sur les eaux souterraines du secteur d'étude, dont les implications seront discutées en détail dans le **Chapitre 6**.

4.5 Évaluation de la complémentarité des différents traceurs

La confrontation des différents traceurs permet de mettre en évidence l'origine des contaminants et des masses d'eau sur le secteur d'étude. Aucun de ces traceurs ne permet à lui seul de définir l'origine des nitrates sur les captages. C'est en les couplant que se met en place l'interprétation du fonctionnement global de l'hydrogéosystème.

Les traceurs élémentaires mettent en évidence une distinction nette entre l'effluent urbain de la STEU et l'eau de la nappe sous influence agricole, au travers des chlorures et des sulfates.

Deux tendances sont observées :

- les points ayant des teneurs en Cl^- inférieures au Cl_{ref} ($1,1 \text{ mmol.L}^{-1}$), avec des teneurs élevées en SO_4^{2-} . Ces points semblent impactés par l'agriculture.
- les points ayant des teneurs élevées en Cl^- , supérieures au Cl_{ref} , et proportionnellement moins de sulfates. Ces points correspondent à l'influence des effluents urbains.

Les points ne s'alignant pas exactement sur ces deux tendances suggèrent un mélange entre les eaux de la nappe et les effluents urbains. Les traceurs élémentaires seuls suggèrent néanmoins que les nitrates sont d'origine agricole, sans pour autant faire la distinction entre origine agricole ou origine agro-industrielle.

L'utilisation des traceurs isotopiques permet d'appuyer les observations des traceurs élémentaires. Le couplage $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ et $\delta^{11}\text{B}$ conforte l'origine agricole des nitrates, suggérant également l'influence de nitrates issus de la nitrification d'engrais minéraux pour les forages WS1, WS2 et WS4, tandis que les nitrates du WS3 semblent avoir une signature proche des nitrates issus de la nitrification d'engrais organiques. Le couple $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ et $\delta^{11}\text{B}$ met cependant en évidence que les forages P1, P2 et PzA, implantés sur le site agro-industriel, sont impactés par l'effluent urbain (**Figure 4.10**). Le pôle géochimique "agro-industriel" théorique est donc lui-même modifié par le pôle urbain. Le couplage entre les concentrations élémentaires en bore et le $\delta^{11}\text{B}$ permet la déconvolution entre signal agro-industriel et urbain (**Figure 4.11**). L'enrichissement en bore du point PzA par rapport aux effluents urbains suggère un apport localisé de bore (oligo-éléments pour la croissance des plantes), ou d'une variabilité saisonnière des concentrations en bore de la STEU. Une augmentation des concentrations en bore sur les forages au centre de la zone d'étude est également observée. Les captages AEP s'alignent sur une droite de mélange entre le PzC et le PzA, suggérant une contamination en nitrates d'origine agro-industrielle, à l'exception du WS4.

Au-delà de l'impact des activités agro-industrielles responsables localement de la pollution azotée, une pollution diffuse en NO_3^- est suggérée par l'excès de SO_4^{2-} sur l'ensemble des forages en domaines agricoles, couplé à la présence de pesticides. De plus, la signature de eaux souterraines, plus appauvrie en $\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$ que les précipitations locales, indique une contribution de l'eau importée du Rhône servant pour l'irrigation. Enfin, les eaux de surface montrent un lessivage des parcelles agricoles en hiver. Le valat Neuf témoigne de sources locales de contaminations, venant s'ajouter à la pollution diffuse agricole.

4.6 Modèle conceptuel du fonctionnement hydrogéochimique

En réponse à l'étude par multi-traçage, il est important de retenir les traceurs décrivant au mieux l'évolution de l'hydrogéosystème local.

Ces traceurs doivent :

- présenter des signatures suffisamment contrastées pour identifier des mélanges entre les différents pôles géochimiques ;
- avoir une inertie permettant d'observer rapidement des changements dans les parts de mélanges entre les pôles ;
- avoir un faible coût analytique pour permettre une acquisition continue ; être faciles à interpréter, à analyser et à représenter graphiquement.

Parmi tous les traceurs utilisés, le choix s'est porté sur le couplage $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$, regroupant l'ensemble des caractéristiques citées (**Figure 4.17**). Il n'aurait cependant pas été possible d'en réaliser l'interprétation complète sans l'aide des autres traceurs.

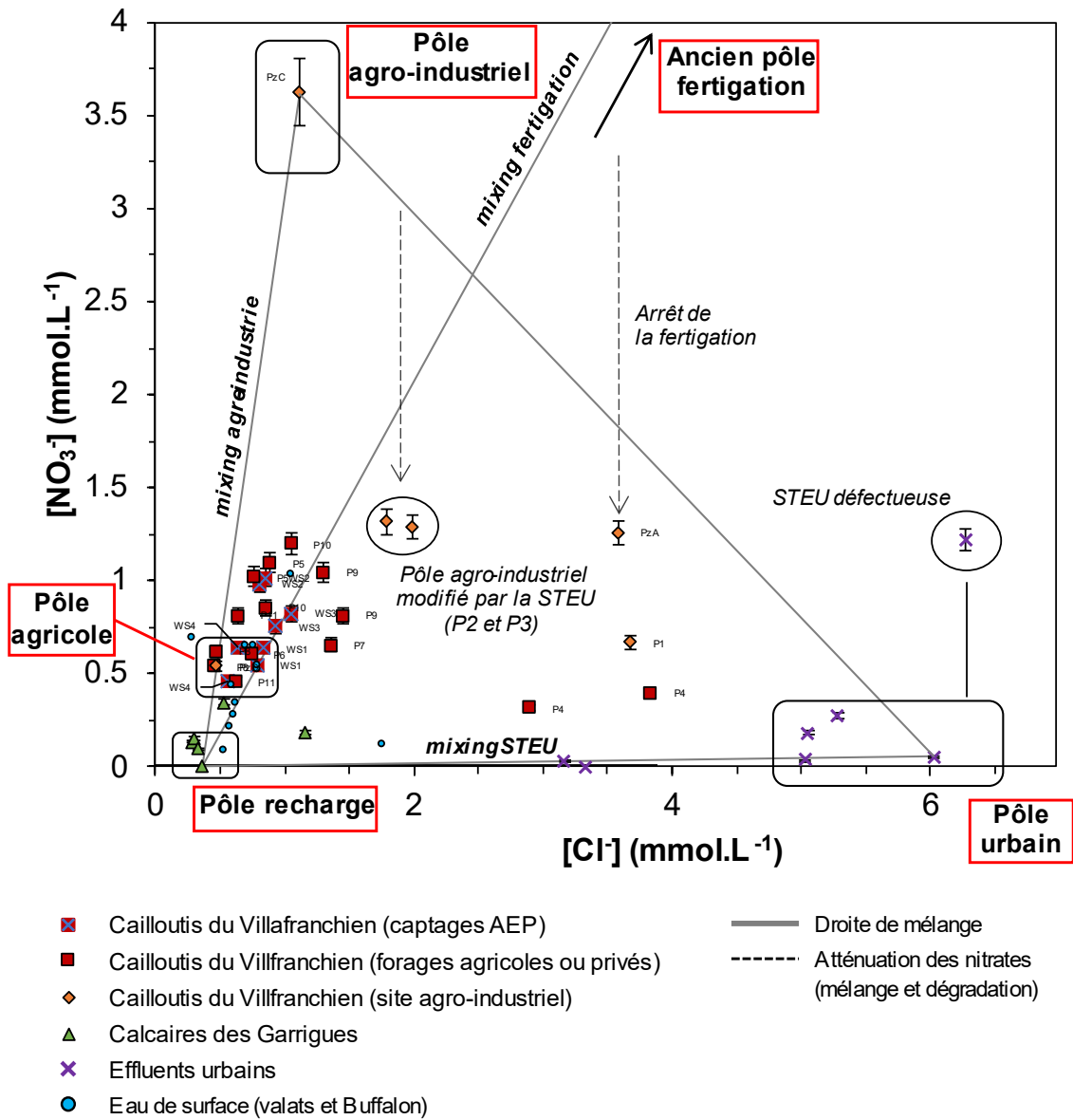


Figure 4.17 - Modèle hydrogéochimique $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$. Les droites de mélanges sont représentées entre les différents pôles géochimiques. Les droites d'atténuation des nitrates sont représentées en tirets. L'ancien pôle fertigation, avant arrêt de cette pratique culturale, est défini à partir des données de suivi qualitatives (données site agro-industriel).

L'analyse des différents traceurs a permis de mettre en évidence plusieurs groupes de points. Trois pôles se distinguent :

- un pôle recharge (précipitations/karst) pauvre en chlorures et pauvre en nitrates ;
- un pôle agro-industriel pauvre en chlorures et riches en nitrates ;
- un pôle urbain riche en chlorures et pauvre en nitrates.

Reportées dans un diagramme des concentrations en nitrates en fonction des chlorures (**Figure 4.17**), les points représentatifs des eaux se situent entre les différents pôles identifiés et peuvent s'expliquer par des mélanges entre les différentes masses d'eau.

Le rapport $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ des eaux de surface suit celui des eaux souterraines, avec le Valat Neuf (**Figure 4.16**), le plus chargé en nitrates et situé en bordure du site agroindustriel. Une droite de mélange "pôle recharge – pôle agro-industriel", représenté par le PzC, peut être définie à partir de ces éléments avec comme pôles de mélange les eaux des garrigues pauvres en chlorures et nitrates d'une part et les eaux riches en nitrates d'autre part. Le ratio $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ est de 3:1.

La fertigation, aujourd'hui arrêtée, est représentée par la droite de mélange "pôle recharge fertigation", proche d'un ratio $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ de 1:1.

Les effluents de la STEU représentent un pôle homogène à partir duquel la droite de mélange "pôle recharge - pôle urbain" peut être définie. L'effluent de STEU prélevé après un épisode pluvieux, ainsi que l'ANC, se trouvent le long de cette droite de mélange, en concentrations plus faibles. Concernant l'apport de nitrates d'origine urbaine par les ANC, la fosse septique prélevée montre des caractéristiques proches de l'effluent de la station d'épuration :

- une concentration en chlorures supérieure à $1,1 \text{ mmol.L}^{-1}$;
- une réduction des sulfates et un appauvrissement en magnésium ;
- l'absence de nitrates, mais la présence d'ions ammonium ;
- un alignement sur la droite de mélange $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ des précipitations et $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ de la STEU.

Compte tenu des teneurs en ammonium de l'effluent de fosse septique, il est possible d'avoir une source de contamination en nitrates ponctuelle liée à l'oxydation de l'ammonium. Un effluent urbain (STEU ou ANC) aura une signature isotopique enrichie en $\delta^{15}\text{N}$ et appauvrie en $\delta^{11}\text{B}$, ce qui n'est pas observé sur les captages AEP.

Afin de pouvoir tracer des droites de mélange entre les différents pôles, le modèle $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ implique l'hypothèse initiale que les nitrates soient considérés comme suffisamment conservatifs à l'échelle de la zone d'étude. Cependant, cette hypothèse présente des limites, liées à la réactivité des nitrates. Les eaux des forages P1, P2, P3 et P4 ne s'alignent sur aucune des 3 droites définies précédemment, attestant soit d'un mélange tripartite, soit d'une réactivité des nitrates.

La modification du domaine de stabilité des nitrates entraîne une dénitrification sur les forages P2, P3 et P4. L'hypothèse de la dénitrification est appuyée par les signatures des forages agro-industriels enrichies en $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ ($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^- = \sim 6,1 \text{ ‰}$) par rapport aux signatures isotopiques des captages AEP ($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^- = \sim 3,8 \text{ ‰}$). Le point PzA suit une seconde courbe d'atténuation, partant du pôle fertigation avant arrêt, en direction du pôle urbain.

Sur base du modèle $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$, les captages AEP ne présentent pas de tendance vers le pôle eaux usées urbaine, écartant l'hypothèse de cette source de NO_3^- . Les captages WS1 et du WS4 se trouvent dans le pôle de la contamination en azote d'origine agricole diffuse influencée par les engrais d'origine synthétique. Les captages WS2 et WS3 se rapprochent du pôle enrichi en nitrates qui correspond à une source de contamination locale. Pour le captage WS3, un enrichissement en $\delta^{15}\text{N}$, ainsi que la tendance vers le pôle fertigation en $1/\text{B}$ vs $\delta^{11}\text{B}$, semblent indiquer une signature en azote avec une tendance vers le pôle organique. Un couplage avec le $\delta^{11}\text{B}$ confirme une influence des engrais organiques plutôt que des eaux usées urbaines pour le captage WS3.

La contamination en nitrates sur le site d'étude semble être une combinaison d'une pollution diffuse présentant une concentration en nitrates d'en moyenne 32 mg.L^{-1} de NO_3^- , couplée à des sources locales de pollution pouvant dépasser les 200 mg.L^{-1} (PzC).

4.7 Conclusions sur l'origine des nitrates sur le secteur d'étude

Les investigations géochimiques et isotopiques ont permis de mettre en évidence les caractéristiques géochimiques et isotopiques des différentes origines potentielles des nitrates dans le secteur d'étude (**Tableau 4.3**).

Tableau 4.3 - Caractéristiques géochimiques et isotopiques des différents pôles géochimiques identifiés sur le secteur d'étude.

	Nitrates (mg.L ⁻¹)	Chlorures (mg.L ⁻¹)	Signature des nitrates ($\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$)	Signature des nitrates ($\delta^{11}\text{B}$)
Pôle karst	< 25	< 20	Engrais organiques ou minéraux	Engrais organiques et minéraux
Pôle agricole	± 30	± 30	Dominance minérale et influence organique	Engrais organiques et minéraux
Pôle agro-industriel	> 200	± 30	Engrais minéraux avec signature dénitrification	Tendance vers le pôle agro-industriel modifié par la STEU
Pôle urbain	< 10	± 200	Organique, fortement dénitrifié	Signature d'effluents urbains

La signature moyenne des eaux souterraines en $\delta^{15}\text{N}$ / $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ et $\delta^{11}\text{B}$ s'inscrit globalement dans le cadre de la signature des nitrates d'origine agricole, qu'ils soient d'origine minérale ou organique. Les résultats obtenus suggèrent que les concentrations en nitrates dans le secteur seraient liées à une pollution diffuse d'origine agricole (30 mg.L⁻¹) pouvant être localement augmentée par des intrants azotés locaux d'origine agro-industriels (**Figure 4.17**).

Les intrants azotés appliqués sur les sols constituent la source majeure de nitrates dans la nappe. Lors des précipitations, l'azote accumulé dans le sol est lessivé vers la nappe et alimente la pollution diffuse. La capacité de rétention de l'azote dans les sols provoque un relargage diffus dans le temps des nitrates lors du lessivage des sols par les précipitations. En l'absence de nouveaux intrants agricoles sur une parcelle, la diminution des nitrates dans la nappe ne devrait être observée qu'à partir de plusieurs années (Sebilo et al., 2013).

Perspectives et recherches complémentaires

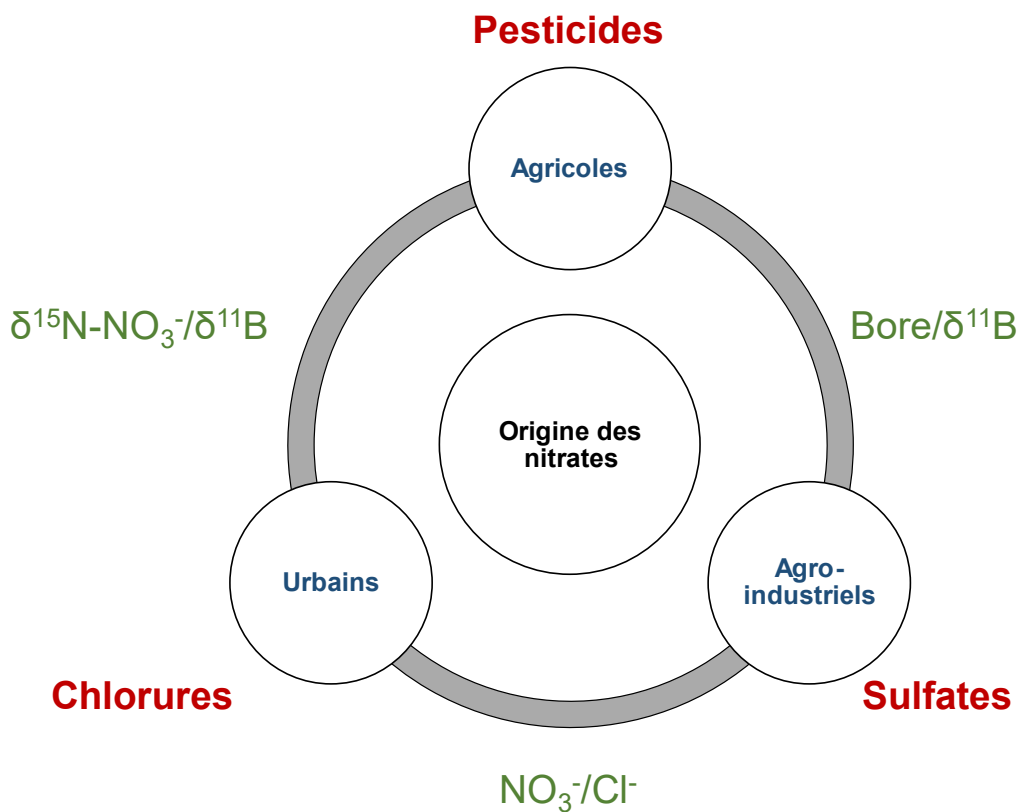
L'approche multi-traceurs a permis de mettre en évidence la complexité des processus en place à l'échelle d'un secteur d'étude de petite taille. La diversité des sources de contaminations nécessite une combinaison de traceurs pour remonter à l'origine exacte des contaminations. Afin d'améliorer l'opérationnalité des traceurs et justifier des combinaisons les plus pertinentes selon la zone d'étude, des recherches complémentaires peuvent être envisagées :

- L'étude des chroniques géochimiques de suivi des ouvrages (données ADES) pourraient permettre de suivre l'évolution temporelle des contaminations. En plus des captages AEP, des points de suivis complémentaires permettraient de mieux contraindre la dynamique des contaminants dans la nappe. L'implantation des piézomètres PzA, PzB, PzC et PzD et leur suivi régulier des concentrations élémentaires va dans ce sens.
- L'origine des nitrates a été déterminée à partir des eaux souterraines, effluents urbains et eaux de surface. Les intrants bruts (fumiers, engrais minéraux, etc.) n'ont pas été intégrés dans cette étude. La dynamique du transfert des contaminants depuis l'intrant de surface, ainsi que les variations isotopiques associés, feront l'objet du chapitre 5.
- L'utilisation des pesticides comme traceurs semble montrer un potentiel important en contexte agricole. Afin d'augmenter leur efficacité, le couplage entre les molécules mères et les produits de dégradation permettrait une nouvelle grille de lecture sur le transfert des contaminants au sein des masses d'eau souterraines.

Synthèse du chapitre 4

Dans ce chapitre, l'approche par multi-traçage géochimique, isotopique et organique a permis de mettre en évidence l'origine des nitrates sur quatre captages AEP dans un contexte multi-pression agricole/agro-industriel/urbain. Les principaux résultats sont les suivants :

- L'étude des paramètres physico-chimiques et des traceurs élémentaires permet d'identifier les principaux pôles géochimiques présents sur la zone d'étude. Selon les résultats obtenus, des traceurs complémentaires sont retenus afin de mettre en évidence les processus et interactions entre les masses d'eau (**Figure 4.18**).
- Les traceurs isotopiques permettent de mettre en évidence l'origine des contaminants et d'écarter d'éventuelles sources de contaminations. Dans le cas de cette étude, les effluents urbains n'ont pas été identifiés comme contributeurs de la pollution en nitrates observée.
- Les traceurs organiques, tels les pesticides et leurs produits de dégradation, peuvent être utilisés pour caractériser la vulnérabilité des aquifères face aux contaminations de surface. Du fait de leur nature et leur concentration, les pesticides sont de bons marqueurs de la vulnérabilité des nappes en contexte agricole.
- Aucun traceur ne permet à lui seul de comprendre le fonctionnement d'un hydrogéosystème dans son ensemble. Les différents couplages permettent de bâtir un modèle conceptuel du fonctionnement hydrogéochimique de l'aquifère. Lorsque le modèle est abouti, une sélection des traceurs les plus pertinents peut être effectuée pour résumer l'ensemble des résultats obtenus. Ces traceurs doivent être de préférence faciles à interpréter, peu coûteux et ils doivent prendre en compte les éventuelles variations temporelles du système étudié.



Identification des pôles géochimiques

Sources de contaminants

Identification de l'origine des contaminants

Figure 4.18 - Synthèse des traceurs retenus pour l'étude de l'origine des nitrates en contexte mixte agricole/urbain. Ces traceurs correspondent aux outils les plus pertinents pour la zone atelier des captages de Lédenon. D'autres traceurs peuvent ensuite compléter ce panel pour permettre l'identification de processus supplémentaires ou dans le cadre de l'étude d'autres contaminants que les nitrates.

Chapitre 5

Rôle de la zone non-saturée dans le transfert des nitrates vers la nappe

La zone non saturée joue un rôle majeur dans le transfert de nitrates vers la nappe. La signature isotopique des intrants appliqués aux cultures va être modifiée dans les sols, suite à l'activité bactérienne et/ou à l'assimilation par les plantes (Kendall et al., 2007). Il est alors souvent difficile de remonter à l'origine exacte des contaminations azotées observées sur les eaux souterraines. Une approche expérimentale, basée sur la mise à l'équilibre des sols et une eau ultra-pure, peut être adoptée pour pouvoir comparer la signature isotopique de la fraction des nitrates facilement mobilisables produits par les sols et la signature de ceux observés dans les eaux souterraines (Briand et al., 2017; Lorette et al., 2022). Cette approche de mise à l'équilibre eau-sol peut également être mise en place pour l'étude de la signature isotopique du bore des sols (Sun et al., 2019). Ce chapitre présente cette nouvelle approche complémentaire du multi-traçage.

Dans une première partie, les caractéristiques des sols étudiés (granulométrie, pH, etc.) seront décrites. La deuxième partie portera sur la réalisation de tests de mise à l'équilibre eau-sol pour évaluer les paramètres optimaux pour l'extraction des nitrates des sols en vue d'analyses isotopiques. La troisième partie se concentrera sur l'analyse des signatures isotopiques en $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ des extractions de sols et leur comparaison à la signature des eaux souterraines.

Dans une dernière partie, et selon une approche similaire, il sera question de la signature isotopique de la fraction labile du bore des sols, pour une comparaison avec la signature isotopique des eaux souterraines.

Table des matières du chapitre

5.1 Fractionnement isotopique entre $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ et $\delta^{15}\text{N-sols}$	170
5.2 Méthodologie de prélèvement et d'analyse	172
5.2.1 Échantillons solides	173
5.2.2 Échantillons liquides.....	173
5.2.3 Extraction du bore des sols pour l'analyse isotopique en $\delta^{11}\text{B}$	174
5.3 Caractéristiques des sols analysés	176
5.4 Mise en place d'un protocole pour l'analyse des nitrates mobilisables des sols	179
5.4.1 Influence de la taille des particules et des rapports de masse	179
5.4.2 Influence de la durée de mise à l'équilibre.....	181
5.4.3 Influence du type d'intrant	184
5.4.4 Choix des paramètres d'extraction	186
5.5 Signature isotopique en $\delta^{15}\text{N}$ total des sols et des nitrates mobilisables des sols	187
5.6 L'apport des extractions de sols dans l'étude de l'origine des nitrates	190
5.6.1 Répartition spatiale des nitrates mobilisables	190
5.6.2 Transfert et stockage des nitrates par les sols	191
5.6.3 Dynamique du $\delta^{15}\text{N}$ depuis l'intrant vers la nappe.....	194
5.7 Signature isotopique du bore des sols	196
Perspectives et recherches complémentaires.....	200
Synthèse du chapitre 5.....	201

5.1 Fractionnement isotopique entre $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ et $\delta^{15}\text{N-sols}$

L'étude de l'origine des pollutions en nitrates nécessite la caractérisation des différentes sources susceptibles d'y contribuer. Pour cela, l'approche classique consiste en l'analyse des intrants appliqués sur la zone d'étude et la comparaison de leur signature isotopique vis-à-vis de celle des eaux souterraines (Kruk et al., 2020). En l'absence d'analyses des intrants locaux, la signature isotopique des eaux souterraines peut directement être comparée aux valeurs de référence dans la littérature (Sacchi et al., 2013; Lasagna and De Luca, 2019). Ces valeurs ne rendent cependant pas forcément compte des spécificités locales et peuvent significativement être réduites dans un contexte local qu'il convient de déterminer. De plus, la signature des intrants peut être significativement modifiée par les sols.

Aussi, l'étude des intrants bruts peut être couplées à l'étude de la signature isotopique des sols. Lors de leur application, les engrais azotés vont être assimilés à la matière organique des sols, ou être fixés par les plantes (Stein and Klotz, 2016). Ces processus entraînent un fractionnement isotopique par rapport à la signature de l'intrant de départ (Nikolenko et al., 2018). Ces sols constituent à leur tour des réservoirs d'azote pouvant être mobilisés pour produire des nitrates lessivables vers la nappe (McMahon et al., 2006). Ces réservoirs sont d'autant plus importants dans des zones cultivées et irriguées par les apports continus d'intrants azotés (McMahon et al., 2006). La rémanence des nitrates dans les sols peut atteindre plusieurs décennies, entraînant l'héritage à long terme des applications passées d'engrais synthétiques ou organiques dans les systèmes agricoles (Sebilo et al., 2013). Afin de prendre en compte la signature isotopique des sols agricoles, ainsi que la capacité de rétention des nitrates, peu d'études d'origine des nitrates intègrent l'analyse d'échantillons de sols par mélange avec une solution d'extraction (Briand et al., 2017; Kruk et al., 2020; Lorette et al., 2022). Cette approche a été testée dans le cadre de l'étude de l'origine des nitrates sur les captages de Lédénon.

Dans un premier temps, la signature isotopique en $\delta^{15}\text{N}$ totale des sols a été analysée sur 19 échantillons de sols, répartis sur l'ensemble de la zone d'étude, avec des pratiques culturales et des types d'intrants représentatifs des spécificités locales (**Figure 5.1, B**). La comparaison entre la signature isotopique en $\delta^{15}\text{N}$ de ces sols et la signature isotopique en $\delta^{15}\text{N}$ des nitrates des eaux souterraines ne permet pas d'expliquer la signature des nitrates des eaux de la nappe. La signature isotopique moyenne des eaux souterraines tend vers des nitrates ayant une signature appauvrie, influencée par la nitrification d'engrais synthétique ($\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ moyen = 3‰, **Figure 5.1, A**, et **section 4.3.2 du Chapitre 4**). À l'inverse, la signature isotopique totale des sols est enrichie par rapport aux eaux souterraines ($\delta^{15}\text{N-sol}$ moyen = 7‰, **Figure 5.1**, données présentées dans la **partie 5.5**).

Une seconde approche a donc été mise en place afin d'exploiter ces données de sols, l'objectif étant d'identifier la signature des nitrates facilement mobilisables vers la nappe, en vue d'expliquer la différence de signature isotopique en $\delta^{15}\text{N}$ observée entre les sols et les eaux souterraines.

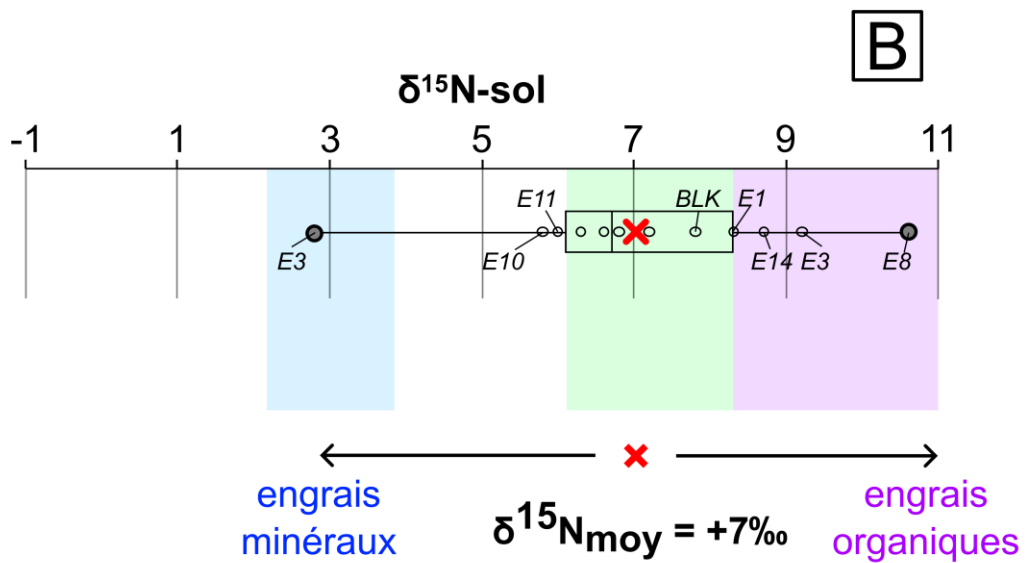
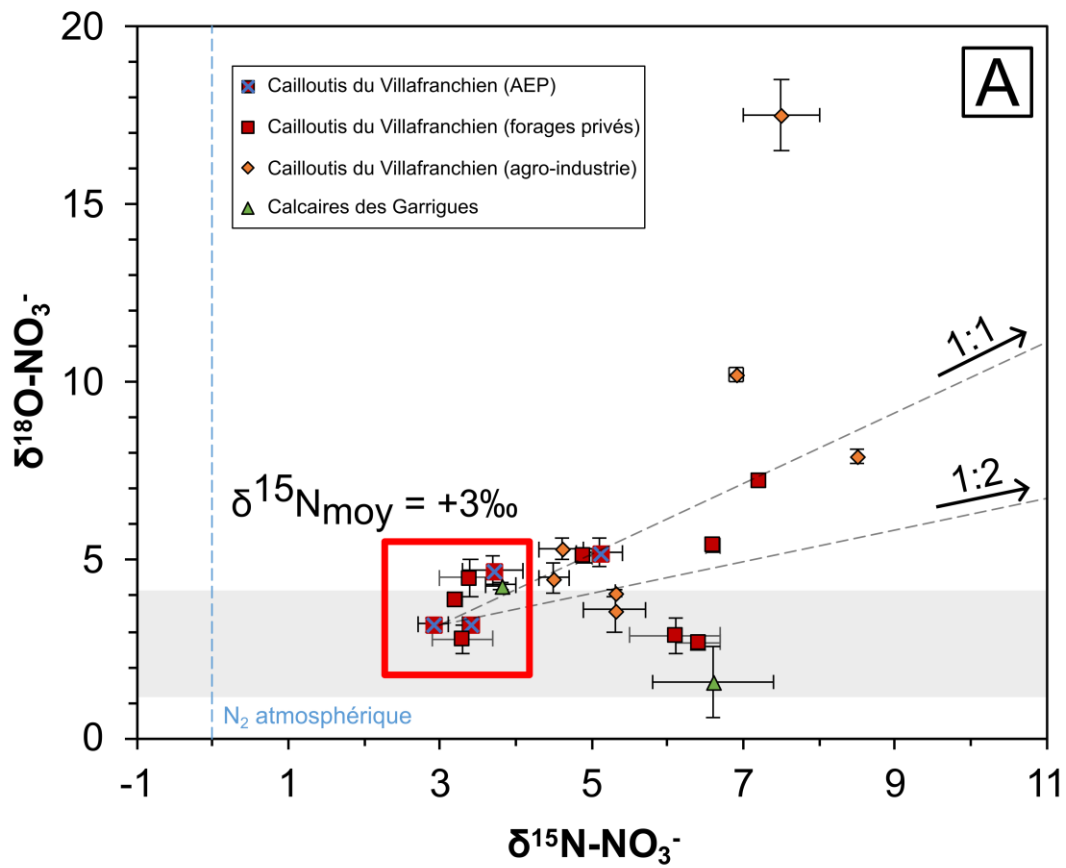


Figure 5.1 - Signatures isotopiques moyennes [A] en $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ des eaux souterraines et [B] en $\delta^{15}\text{N}$ des sols.

5.2 Méthodologie de prélèvement et d'analyse

Le secteur d'étude est caractérisé par la présence de nombreuses activités agricoles (viticulture, arboriculture, etc.), ainsi qu'une zone agro-industrielle (**Chapitre 4, section 4.1**). Afin de rendre compte de la diversité des pratiques culturales et des différents types d'intrants utilisés, des échantillons de sol provenant de 20 parcelles ont été prélevés lors de 3 campagnes en juin 2021, août-septembre 2022 et mars 2023 (**Figure 5.3**). La campagne de juin 2021 a été réalisée en fin de période d'épandage des intrants sur les parcelles, avant que ces derniers ne soient lessivés avec les pluies de septembre. La campagne d'août-septembre 2022 a eu pour objectif de confirmer/renforcer les observations faites sur la campagne de 2021. Pour des raisons d'accessibilités, une dernière campagne a été réalisée en mars 2023, afin de compléter les parcelles et pratiques culturales manquantes. À noter que les échantillons de 2023 ont été prélevés dans des conditions différentes de celles de 2021 et 2022.

- juin 2021 : échantillons E1 à E15,
- août 2022 : échantillons E16 à E21,
- mars 2023 : échantillons BLK, CHP, TP705, TP81 ainsi que les points E3, E8, E12 et E14, prélevés une première fois en 2021.

Au total, huit types de cultures différentes ont été analysés (**Figure 5.3 et 5.11**) :

- Parcelles viticoles : E4, E7, E8, E9, E14, E15, E16, E17 et E19
- Parcelles arboricoles : E6 et E13
- Cultures céréalières : E12 et E18
- Cultures sous serres : E1, 21, TP705 et TP81
- Parcelles maraîchères : E2 et CHP
- Zones d'épandage d'effluents agro-industriels (bassin nord et bassin sud) : E10 et E11
- Zone de stockage de fumier ovin : E5
- Prairie : E3, E20 et BLK

Les échantillons de sols ont été prélevés à l'aide d'une tarière manuelle à 3 profondeurs différentes : 0-20 cm / 20-40 cm / 40-60 cm (Conklin, 2004). Les prélèvements ont été faits le long d'un profil le long de la parcelle, au minimum par trois fois, afin de produire des échantillons composites à chacune de profondeurs investiguées. À la suite du prélèvement, les échantillons ont été mis au frais et transportés au laboratoire. Le sol frais a ensuite été homogénéisé en brisant les mottes de terres et retirant les éléments grossiers et les racines. Un quartage a ensuite été effectué et l'échantillon a été homogénéisé à nouveau.

5.2.1 Échantillons solides

Sur l'ensemble des échantillons prélevés, 6 d'entre eux ont été caractérisés par le laboratoire SADEF pour leur texture, granulométrie, état calcique, matière organique, éléments majeurs échangeables, oligoéléments assimilables, ETM, caractéristiques physiques et leur statut organique (**Figure 5.3**). Il s'agit des échantillons E2, E4, E6, E7, E8 et E9. Les résultats de ces analyses sont présentés en **Annexe 5**.

Les analyses isotopiques en $\delta^{15}\text{N}$ total des sols ont été réalisés pour 19 échantillons à l'Institut d'Écologie et des Sciences de l'Environnement de Paris (iEES), Sorbonne Université, à l'aide d'un analyseur élémentaire Flash 2000 Thermo Scientific. Pour cela, les échantillons de sols prélevés à la profondeur 20-40 cm ont été séchés à l'air libre et à température ambiante dans des barquettes en aluminium pendant 24 à 72h selon le taux d'argile. Les temps et températures de séchage ont été choisis afin de préserver les signatures isotopiques. Un échantillon séché à température trop élevée ($> 65^\circ\text{C}$) aura ses teneurs en éléments analysés modifiées (ex : azote). Une fois séché, l'échantillon a été broyé manuellement à l'aide d'un mortier et pilon en agate jusqu'à l'obtention de 100 g d'une poudre avec une granulométrie inférieure à 200 μm (Briand et al., 2017). Le broyage manuel a été opté, plutôt qu'un broyage mécanique automatique, afin d'éviter la surchauffe de l'échantillon pouvant entraîner un fractionnement isotopique. L'ensemble du matériel a été minutieusement nettoyé entre chaque échantillon pour éviter les contaminations entre les échantillons successifs.

5.2.2 Échantillons liquides

Des extractions à l'eau ont été réalisées sur les sols pour analyser les espèces chimiques en solution. Plusieurs configurations et paramètres ont été étudiés : la granulométrie (2 mm ou 200 μm), le rapport massique eau-sol (2:1 ou 10:1) et la durée de mise à l'équilibre (agitation manuelle pendant 10 min, jusqu'à 72h de mise à l'équilibre).

Les extractions de sols ont été obtenues par mise à l'équilibre des échantillons de sol séchés, broyés, quartés et tamisés à 2 mm ou 200 μm avec de l'eau ultra-pure 18 M Ω , via un agitateur rotatif Heidolph REAX 20 à 15 rpm. Le mélange eau-sol est réalisé dans des tubes Falcon de 50 mL. Chaque tube présente un volume de sol, d'eau et une granulométrie spécifique afin de tester les différents paramètres. Après mélange, 2 tubes Falcon sont retirés de l'agitateur rotatif, puis la solution eau-sol a été centrifugée à 8 000 rpm durant 10 min pour récupérer la phase liquide puis filtrée à 0,22 μm . Un blanc analytique est également réalisé, ne comprenant que l'eau MilliQ utilisée pour l'extraction et subissant les étapes de rotation, centrifugation et filtration.

Les échantillons ont été analysés par chromatographie ionique, au laboratoire CHROME de l'Université de Nîmes, en suivant la procédure décrite dans le **Chapitre 2, partie 2.2.2**. Les

valeurs du blanc analytique étaient systématiquement inférieures aux limites de quantification de l'instrument.

L'analyse isotopique des nitrates produits par mélange eau-sol a été réalisée à l'Institut d'Écologie et des Sciences de l'Environnement de Paris (IEES), par la méthode décrite en **Chapitre 2, partie 2.2.3**.

Une analyse en bore élémentaire a été réalisée au laboratoire CHROME de l'Université de Nîmes, par ICP-MS (Agilent 7900). Les isotopes du bore $\delta^{11}\text{B}$ ont été analysés à l'Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP), par la procédure décrite dans le **Chapitre 2, partie 2.2.4**.

Les paramètres utilisés pour les différentes analyses sont résumés dans le **Tableau 5.1**.

Tableau 5.1 - Synthèse des paramètres utilisés pour l'analyse des sols et extractions de sols.

Analyses	Taille de particules	Durée de la mise à l'équilibre	Ratio eau-sol (w/w)
Extractions de sols	2 mm et 200 μm	de 10 min à 72h	2:1 et 10:1
NO_3^- mobilisables	2 mm	1h	2:1
$\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$	sol brut	1h	2:1
$\delta^{11}\text{B}$	200 μm	24h	2:1
$\delta^{15}\text{N-sol total}$	200 μm	-	-

5.2.3 Extraction du bore des sols pour l'analyse isotopique en $\delta^{11}\text{B}$

La signature isotopique en $\delta^{11}\text{B}$ d'extraits de bore des sols présente une littérature très pauvre. Seuls deux articles ont été recensés, donnant des valeurs en $\delta^{11}\text{B}$ des sols (Vorster et al., 2010; Sun et al., 2019) avec des protocoles d'extraction du bore des sols. Vorster et al., 2010 ont réalisé l'analyse du $\delta^{11}\text{B}$ après minéralisation de l'échantillon au micro-ondes, tandis que Sun et al., 2019 ont réalisé une extraction à l'eau chaude. Le choix d'une minéralisation au micro-onde n'a pas été retenu pour la présente étude, car l'objectif est d'analyser la signature isotopique en $\delta^{11}\text{B}$ du bore potentiellement lessivable vers la nappe, comme co-migrant des nitrates. Une extraction à l'eau chaude, en s'inspirant du protocole de Sun et al., 2019 semblait plus adaptée.

Le bore est un élément dont la solubilité augmente avec la température (Keren, 1996). L'oxyde de bore B_2O_3 réagit avec l'eau pour former de l'acide borique $\text{B}(\text{OH})_3$, peu soluble dans l'eau. Cependant, une augmentation de la température augmente sa solubilité. Lorsque la température augmente, l'acide borique se déshydrate de manière progressive. À 100°C , la perte progressive de H_2O entraîne la formation de l'acide métaborique (HBO_2), suivi de la formation d'acide

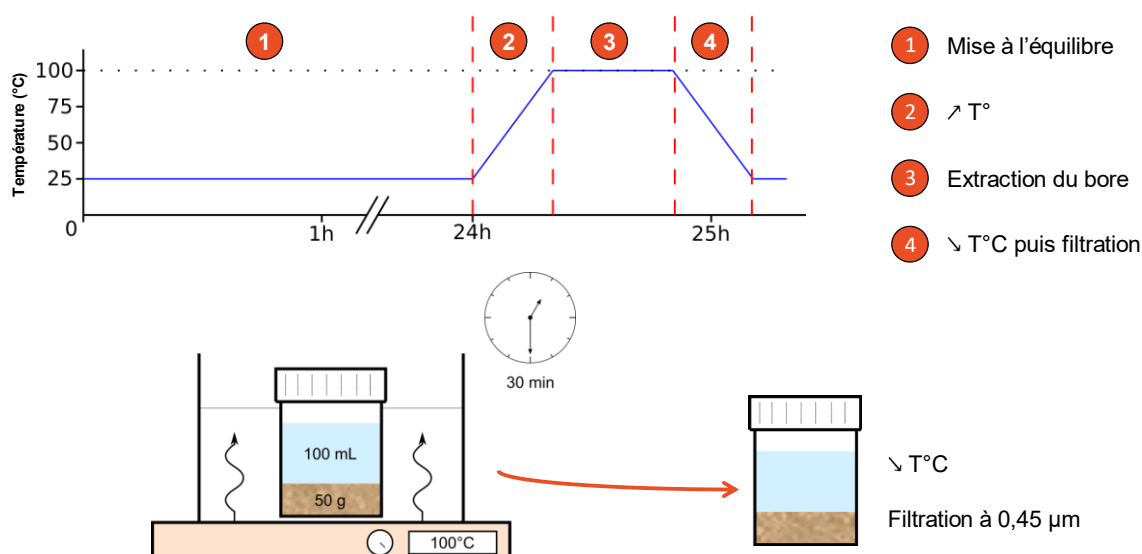
tétraborique $H_2B_4O_7$. Quand toute l'eau est évaporée, de l'oxyde borique anhydre B_2O_3 se forme.

Le changement de forme du bore est susceptible d'entraîner un fractionnement isotopique. Dans leur étude de 2019, Sun et al. ont mis en évidence un fractionnement de la signature isotopique en $\delta^{11}B$ d'un mélange eau-sol chauffé à $100^\circ C$ après 50 min. Le temps optimal d'extraction à l'eau chaude pour l'extraction du bore des sols est de 30 min.

Ne connaissant pas les concentrations en bore susceptibles d'être extraites avec cette méthode sur nos échantillons de sol, une première étape de mise à l'équilibre eau-sol pendant 24h a été réalisée avant l'extraction à l'eau chaude. Le protocole d'extraction du bore des sols réalisé est résumé en **Figure 5.2** et comporte les étapes suivantes :

- Broyage et tamisage de l'échantillon de sol à 2 mm,
- Ajout de 50 mg de sol dans un bécher en téflon avec couvercle,
- Ajout de 100 mL d'eau MilliQ 18 M Ω ,
- Homogénéisation de la solution puis agitation automatique pendant 24h à 15 rpm,
- Après 24h, l'agitation est arrêtée, puis le bécher est placé dans un bain marie à $100^\circ C$ durant 20 min jusqu'à ce que la solution atteigne $100^\circ C$,
- L'extraction du bore se fait pendant 30 min à $100^\circ C$,
- Au bout de 30 min, les échantillons sont retirés et sont mis à refroidir à température ambiante,
- Les échantillons sont enfin centrifugés à 8 000 rpm pendant 10 min, filtrés à $0,45 \mu m$ et acidifiés avec du HNO_3 pour obtenir un pH proche de 3.

Ce protocole a été testé sur 11 échantillons : E1 à E7, E10, E11, E14, E15, ainsi qu'un prélèvement de sédiment dans le fossé de rejet des effluents de la STEU. Ce dernier échantillon a été sélectionné afin de voir une éventuelle signature composite de l'effluent urbain.



5.3 Caractéristiques des sols analysés

La zone d'étude se trouve dans la partie amont de la nappe de la Vistrenque, en bordure des Garrigues calcaires. Les trois types de sols dominants sont les fersialsols dans la partie où le Villafranchien est sub-affleurant (en rouge, **Figure 5.3**), les colluviosols en bordures des calcaires crétacés (en vert, **Figure 5.3**) et les fluviolsols autour de la zone du Buffalon et des principaux valats (en bleu, **Figure 5.3**). Des calcosols sont également présents à l'est et au sud de la zone d'étude (en jaune, **Figure 5.3**).

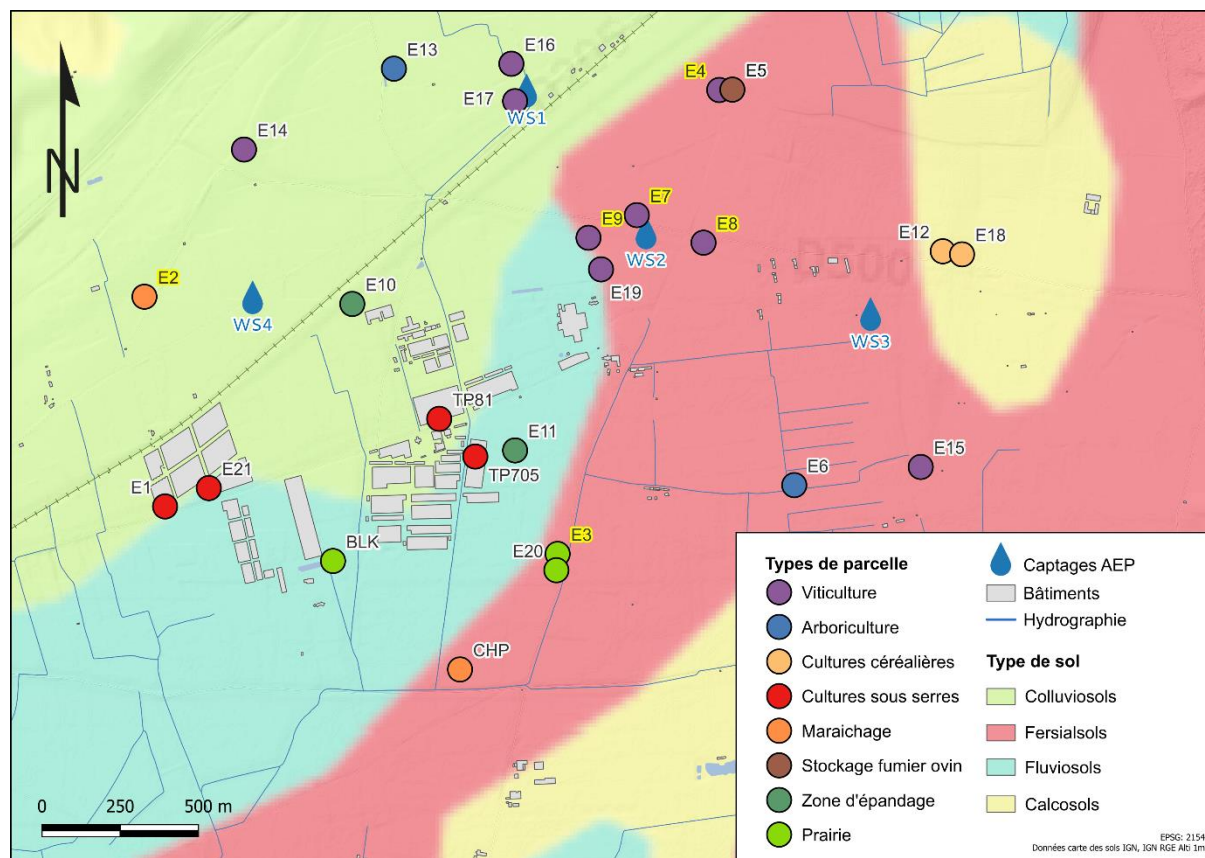


Figure 5.3 - Carte pédologique de la zone d'étude et des parcelles prélevées selon le type de culture au moment du prélèvement. Les 6 points surlignés en jaune correspondent aux échantillons analysés par SADEF (carte des sols réalisée par le Groupement d'Intérêt Scientifique sur les Sols (GIS Sol) et le Réseau Mixte Technologique Sols et Territoires).

Dans l'ensemble, les sols montrent un pH-eau alcalin, dans une gamme allant de 7,5 à 8,7. Seuls les échantillons sur le site agro-industriel montrent des pH-eau à tendance acides avec des valeurs de 6,6 et 6,4 pour les échantillons TP705 et TP81 (localisation en **Figure 5.3**). L'échantillon TP81 a été prélevé sur une parcelle anciennement ferti-irriguée. Les ratios C/N des sols varient significativement, allant de 10,5 à 48,6, avec une moyenne de 21,9. Les parcelles ayant reçu un amendement (engrais organique ou minéral) présentent les rapports C/N les plus faibles (10,6 pour la parcelle arboricole E6). À l'inverse, les zones n'ayant pas reçu d'intrant, comme la prairie, ont un rapport C/N plus élevé (36,9 pour la prairie E3).

Le pourcentage de carbonates totaux est inférieur à 2%, à l'exception de l'échantillon E4 localisé dans une prairie au sud de la zone d'étude. Les échantillons issus des parcelles viticoles E7, E8 et E9, présentent de faibles teneurs en matière organique (entre 17 et 20 g/kg). À l'inverse, E2 (maraîchage) et E4 (viticulture avec fertilisation par engrais organique) ont les teneurs les plus élevées (respectivement 49,3 et 53,4 g/kg).

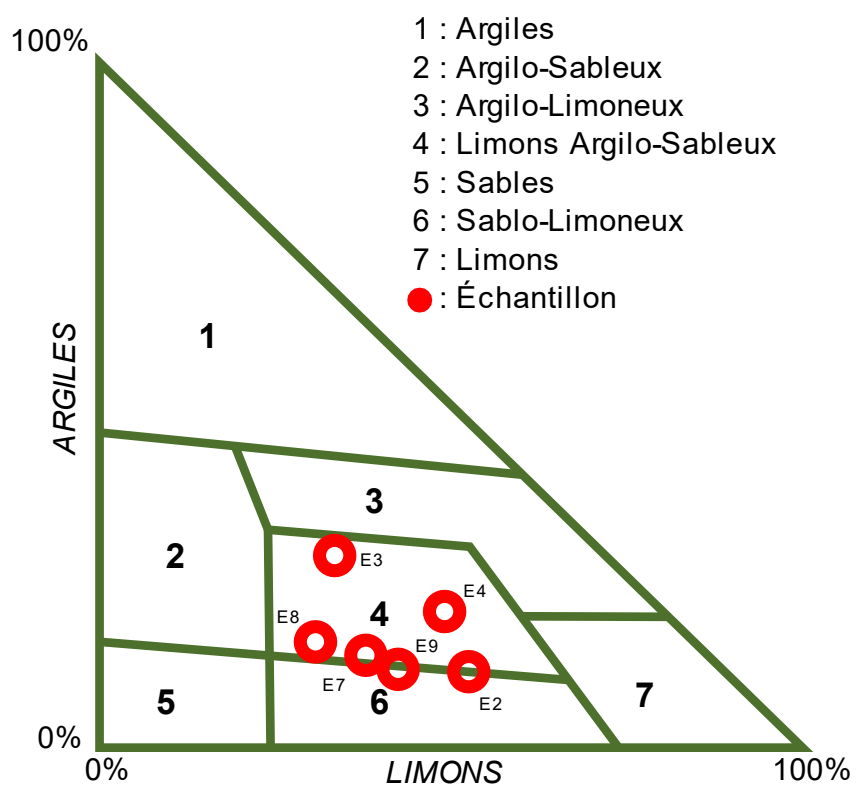


Figure 5.4 - Texture des sols représentatifs du secteur d'étude.

Bien que les 6 échantillons ayant fait l'objet d'une analyse de texture et granulométrie aient tous une composition mixte de limons argilo-sableux (**Figure 5.4**), des différences peuvent être observées :

- Les échantillons E7, E8 et E9 ont été prélevés sur des parcelles typiques du Villafranchien sub-affleurant, à savoir des galets enrobés dans une matrice sablo-limoneuse d'une teinte rougeâtre correspondant à un sol fersialitique.
- Les échantillons E2 et E4 ont été prélevés dans une zone de colluvions issues de l'érosion des massifs calcaires des garrigues. Ces dépôts de piedmont sont caractérisés par l'imbrication de limons et de débris calcaires. Ces échantillons de sol présentent une tendance vers une composition légèrement plus riche en limons, correspondant à des colluviosols.
- D'après la carte pédologique, l'échantillon E3 a été prélevé dans une zone de fersialsol. Cependant, cet échantillon se rapproche d'une composition argilo-limoneuse. Cette observation est complétée par une étude pédologique réalisée en 2020 sur le site agroindustriel adjacent comprenant 32 profils, répartis sur les 89 ha du site (SAFEGE, 2021, P165). Cette étude a mis en évidence une texture à dominance argileuse, suggérant une ancienne zone humide, aujourd'hui dégradée par le drainage et les parcelles agricoles. Le point P3 présente des caractéristiques plus proches d'un fluviosol que d'un fersialsol.

5.4 Mise en place d'un protocole pour l'analyse des nitrates mobilisables des sols

Dans le cadre de l'analyse des concentrations en nitrates produits par les sols, ainsi que leur signature isotopique en $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$, des tests de mise à l'équilibre eau-sols ont été réalisés sur des échantillons représentatifs de la zone d'étude. Ces tests ont pour objectif d'évaluer la cinétique et la dynamique de production des nitrates par les sols, selon les variations de la granulométrie, du ratio sol-extractant et de la durée de mise à l'équilibre. Selon les résultats des tests de cinétique, le choix des paramètres optimaux pour l'analyse du $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ seront définis.

L'ensemble des tests d'extraction ont été réalisés en conditions fermées avec de l'eau MilliQ 18 M Ω afin de simuler l'action de l'eau de pluie. La profondeur de sol sélectionnée est 20-40 cm pour les 3 séries de mises à l'équilibre. Les analyses ont fait l'objet d'un duplicat, ainsi qu'un blanc analytique consistant en un échantillon d'eau MilliQ ayant subi toutes les étapes d'analyse (mélange, filtration). Les concentrations observées sur les blancs analytiques étaient inférieures aux seuils de détection des instruments.

5.4.1 Influence de la taille des particules et des rapports de masse

L'échantillon TP705 a été sélectionné pour tester l'influence de la taille des particules et du rapport de masse sur la quantité de nitrates produit par les sols. Un test de cinétique a été réalisé sur 8h avec les ratios eau-sol 2:1 et 10:1, sur l'échantillon de sol tamisé à 2 mm et à 200 μm . Pour cela, 4 g de sol ont été mélangés à 40 mL d'extractant (10:1) et 15 g de sol pour 30 mL d'extractant (2:1). Aux temps 1h, 2h, 4h et 8h, les fractions sont retirées de l'agitateur rotatif, centrifugés, filtrées et analysées en éléments majeurs et mineurs. Les concentrations obtenues sont normalisées par rapport au ratio eau-sol afin de pouvoir les comparer (concentrations x2 pour le ratio 2:1 et concentrations x10 pour le ratio 10:1). Les résultats sont présentés en **Figure 5.5**.

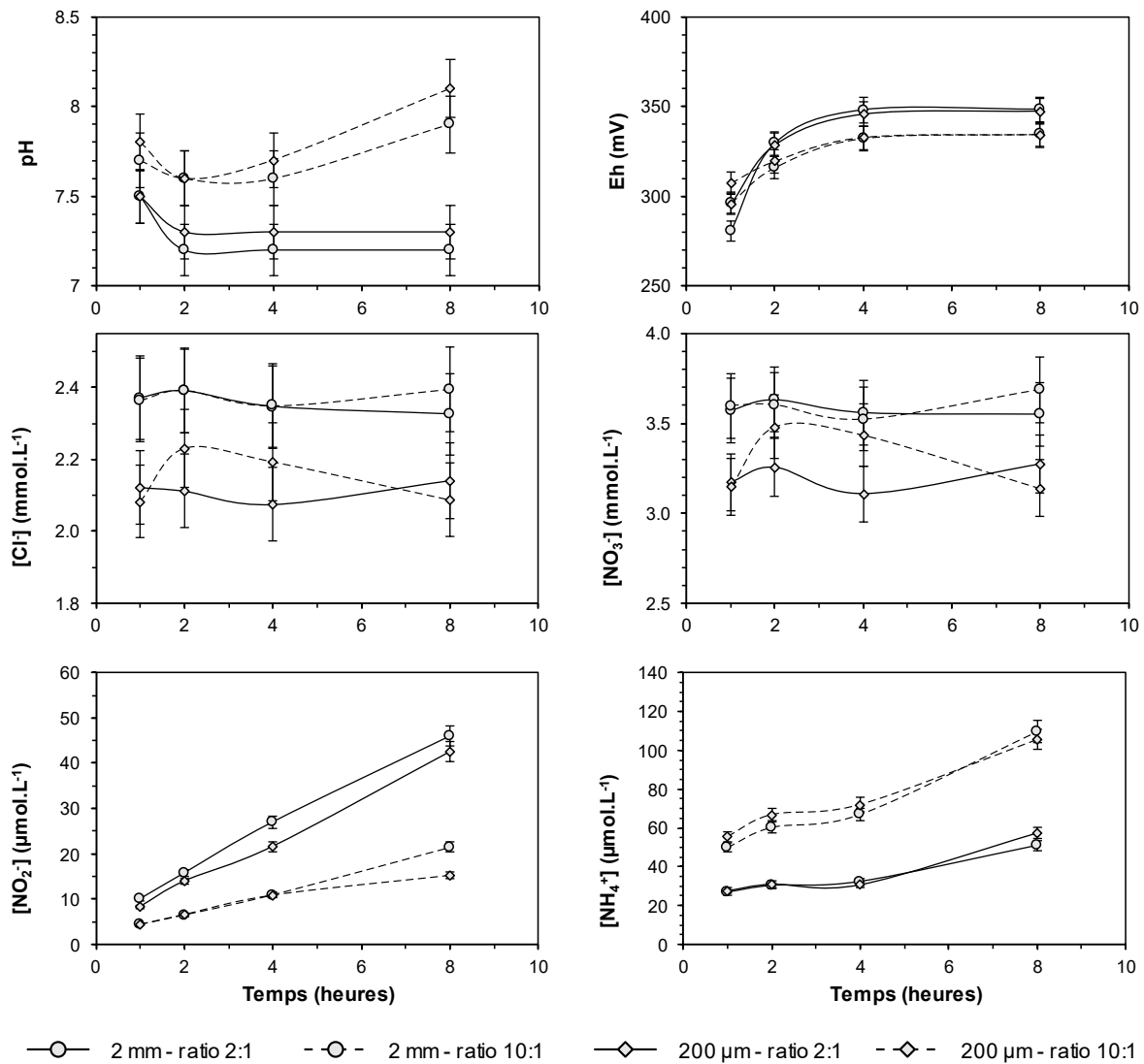


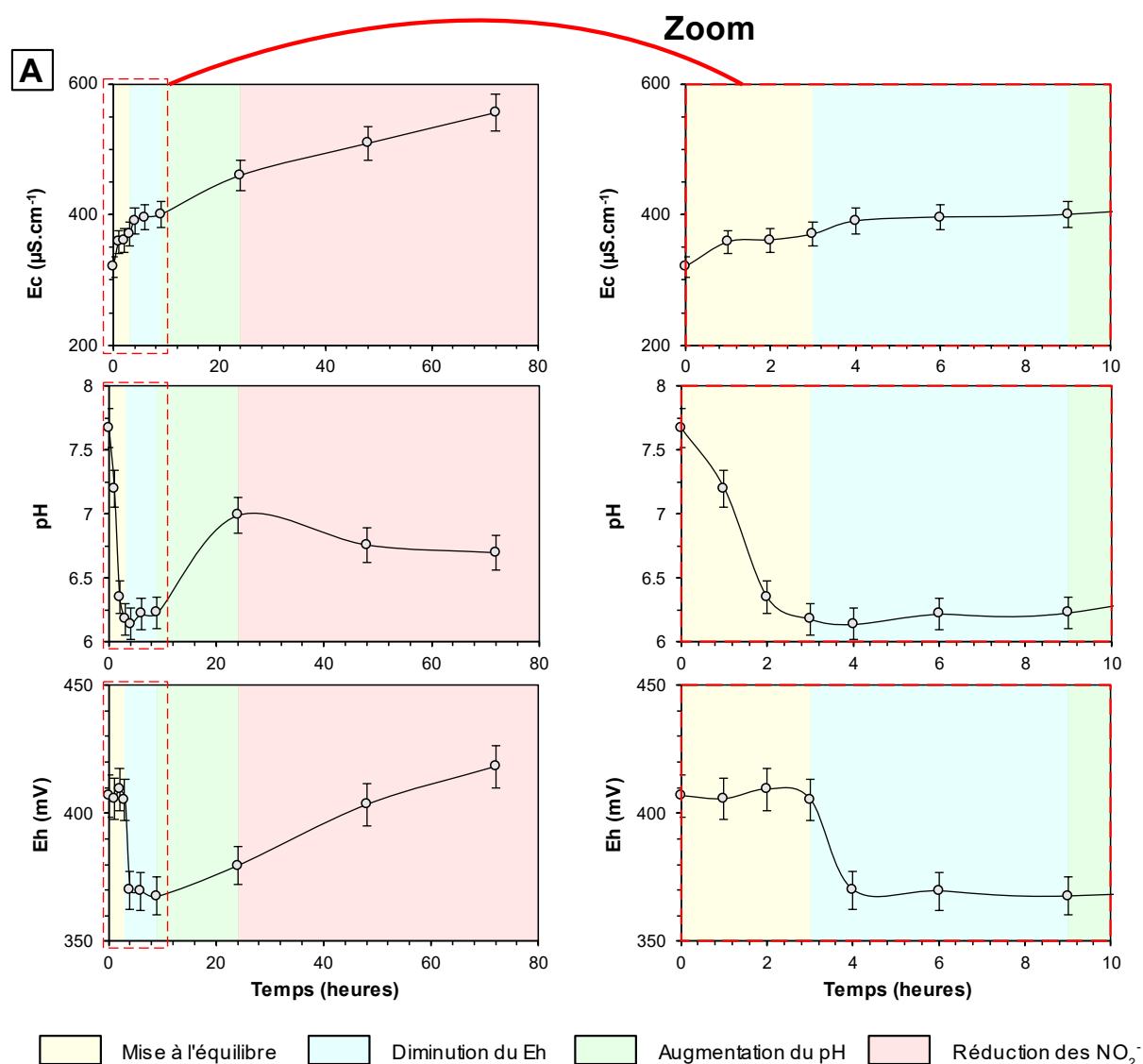
Figure 5.5 - Cinétique de réaction d'un mélange eau-sol sur l'échantillon TP705 pendant 8h sur les paramètres pH, potentiel d'oxydo-réduction Eh, les concentrations normalisées en chlorures, nitrates, nitrites et ammonium.

Pour l'ensemble des configurations testées, l'équilibre des valeurs de Eh est atteinte à partir de 4h. Le pH montre également une stabilisation après 4h pour les ratios 2:1. À l'inverse, le pH pour le ratio 10:1 continue d'augmenter après 4h. Les concentrations en chlorures sont constantes tout au long de l'expérience. Cependant, les concentrations obtenues avec la fraction de 2 mm sont légèrement plus importantes que celles obtenues avec la fraction de 200 μm. La même observation peut être faite sur les nitrates, avec des concentrations globalement plus importantes obtenues avec la fraction de 2 mm. Les concentrations en nitrites et ammonium augmentent graduellement pendant les 8h de mise à l'équilibre. Le ratio 2:1 produit plus de nitrite, aussi bien pour la fraction 2 mm ou 200 μm, tandis que le ratio 10:1 produit une plus grande quantité d'ammonium. L'accroissement constant en NH_4^+ et NO_2^- , ainsi que la corrélation des variations de concentration entre NO_3^- et Cl^- suggèrent que les nitrates lessivés sont ceux du sol, et non produit secondairement par nitrification du NH_4^+ et du NO_2^- .

Ces premiers tests d'extraction des nitrates des sols suggèrent que la fraction de 2 mm, avec le ratio eau-sol de 2:1 produisent une plus grande quantité de nitrates. Ces paramètres ont donc été retenus pour la suite des tests d'extraction.

5.4.2 Influence de la durée de mise à l'équilibre

La seconde partie des tests d'extraction porte sur la durée de mise à l'équilibre eau-sol. Pour tester la cinétique de production des nitrates par les sols, une mise à l'équilibre eau-sol a été réalisée sur l'échantillon E21, parcelle maraîchère sous tunnels, avec un apport de fumier ovin. L'échantillon TP705 n'a pas été utilisée, car le type d'intrant exact appliqué au moment du prélèvement n'était pas connu. Le test de mise à l'équilibre a été effectué sur une période plus longue que les essais précédents, selon le protocole suivant : mélange direct par agitation manuelle pendant 10 min et agitation automatique durant 1h, 2h, 3h, 4h, 6h, 9h, 24h, 48h et 72h. La fraction de 2 mm a été mélangée avec de l'eau distillée pour un rapport eau-sol de 2:1. Les résultats sont présentés en **Figure 5.6**.



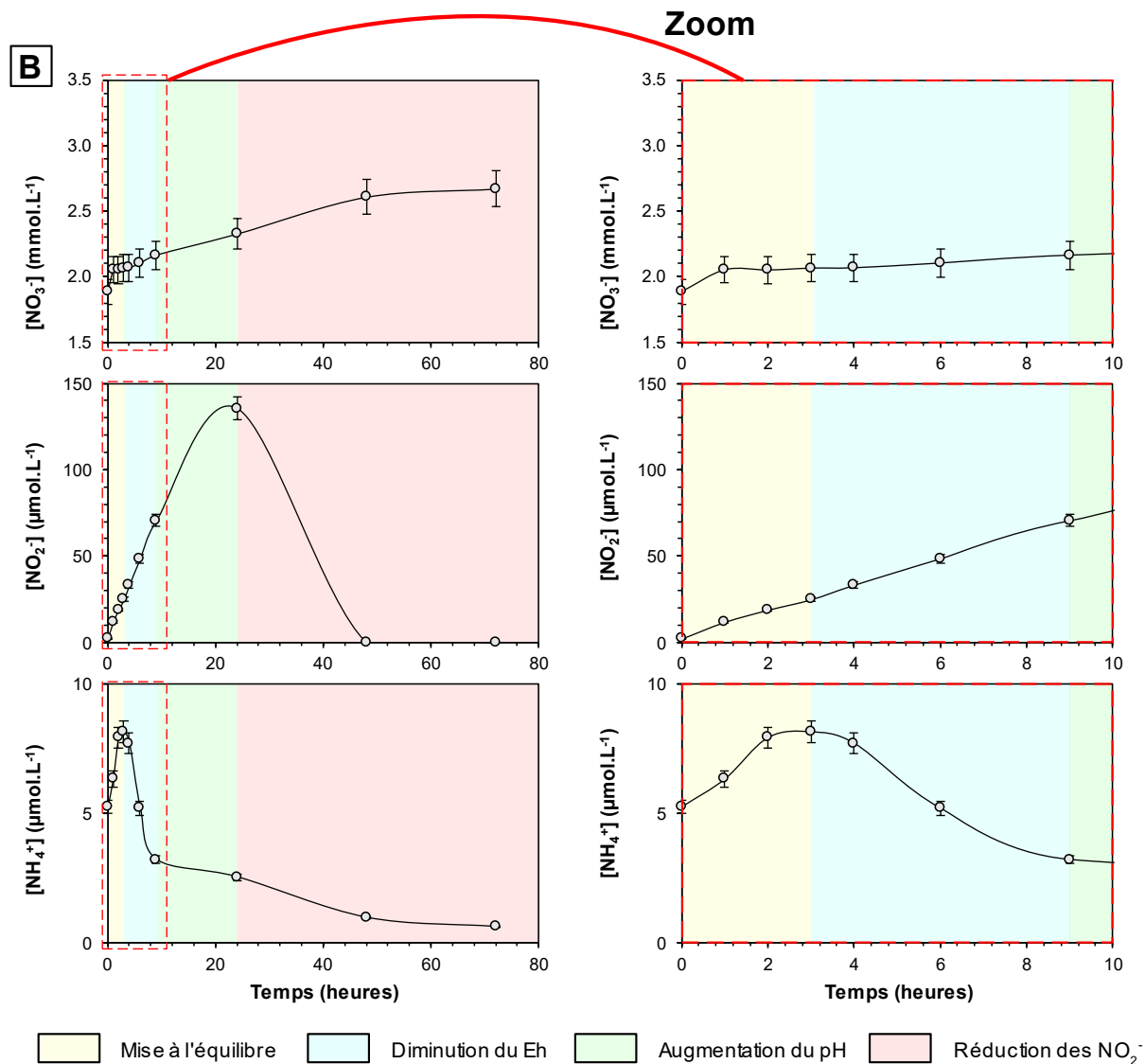


Figure 5.6 - Évolution des paramètres physico-chimiques et des concentrations en composés azotés labiles. Les graphiques de droite correspondent au zoom sur les 10 premières heures des paramètres mesurés. Les processus dominants sont représentés par les couleurs jaune, bleu, vert et rouge, respectivement la mise à l'équilibre, la nitrification/volatilisation, la nitrification et la dénitrification. [A] Paramètres de conductivité électrique à 25°C (Ec), potentiel d'oxydo-réduction (Eh) et pH, [B] Concentrations en nitrates, nitrites et ammonium.

L'ensemble des paramètres représentés montrent des fluctuations significatives durant 72h de mise à l'équilibre. Sur les 10 premières heures, la conductivité électrique est stabilisée à 370 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Elle augmente cependant graduellement pour atteindre 570 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ au bout des 72h.

Aucun plateau n'est atteint, suggérant que la solution n'est toujours pas à l'équilibre après 72h.

Les variations de Eh et pH montrent 4 tendances distinctes (**Figure 5.6, A**) :

- Phase 1 de 0 à 3h : une diminution du pH couplée à une stabilité du Eh,
- Phase 2 de 3 à 9h : une stabilisation du pH et une diminution du Eh,
- Phase 3 de 9 à 24h : une augmentation du pH et du Eh,
- Phase 4 de 24 à 72h : une stabilisation du pH et une augmentation constante du Eh.

Ces quatre tendances peuvent également être couplées avec les fluctuations des concentrations en nitrates, nitrites et ammoniums (**Figure 5.6, B**).

- Les concentrations en nitrates produits augmentent rapidement entre le temps t_0 (agitation manuelle) et 1h. Après cette rapide mise en solution, leur concentration reste relativement stable jusqu'à 10h. La concentration en nitrates augmente alors de manière constante jusqu'à 48h, avant d'atteindre un début de stabilisation à 72h.
- les concentrations en nitrites augmentent de manière constante jusqu'à 24h, puis décroissent avant de totalement disparaître au bout de 48h. Les nitrites ne sont plus détectés au bout des 72h de mise à l'équilibre.
- les concentrations en ammonium augmentent légèrement de 0 à 3h, avant de diminuer jusqu'à 72h. Cette diminution ne semble pas être constante, avec une réduction rapide de 3 à 9h, puis une décroissance plus lente.

Les variations Eh/pH, couplées aux concentrations en nitrates, nitrites et ammonium, suggèrent la mise en place de plusieurs réactions. La phase 1 correspond à la mise à l'équilibre entre l'eau et le sol (en jaune, **Figure 5.6**). Les composés azotés labiles sont extraits du sol et les réactions de production/dégradation des nitrates en solution sont encore négligeables. Le pH baisse progressivement, se mettant à l'équilibre avec le sol. À partir de 3h, la phase 2 correspond à la diminution des concentrations en NH_4^+ par la nitrification et la volatilisation (en bleu, **Figure 5.6**). Cette phase s'accompagne d'une oxydation de l'ammonium, associée à une diminution du Eh. Une augmentation des NO_2^- est également observée durant cette phase. Les teneurs en NH_3 devraient théoriquement augmenter. La phase 3, de 9 à 24h, montre une augmentation des concentrations en nitrates, nitrites, une augmentation du pH et Eh, avec une diminution des concentrations en NH_4^+ (en vert, **Figure 5.6**). Les concentrations en ammonium sont trop faibles pour expliquer à elles seules l'augmentation des concentrations en nitrates, suggérant un rôle de la matière organique du sol. La phase 4 se caractérise par une stabilisation des nitrates et une disparition des nitrites et de l'ammonium (en rouge, **Figure 5.6**). Ces ions étant complètement consommés, la nitrification est arrêtée et les nitrites vont se nitrater ou se dénitrifier. En l'absence d'une source de nitrites et d'ammonium, la production de nitrates devrait ralentir et s'arrêter, pour laisser place à terme à de la dénitrification.

Le temps de mise à l'équilibre a une importance fondamentale dans l'extraction des nitrates des sols. Au-delà d'une certaine limite (ici pendant 4h), la signature des nitrates produits peut se retrouver affectée par des processus de nitrification/dénitrification pouvant impacter à terme la signature isotopique. Dans le cadre de la présente étude, le temps optimal d'extraction des

nitrate des sols se trouve entre 1h et 2h de mise à l'équilibre. Le protocole d'extraction des composés azotés S-II-10v2 de l'ISSeP (CWEA, 2014) suggère un temps de mise à l'équilibre eau-sol de 1h, en accord avec les observations apportées par les tests de cinétique. Des études complémentaires seraient à prévoir afin d'évaluer l'évolution de la signature isotopique au cours des 72h de mise à l'équilibre.

5.4.3 Influence du type d'intrant

Afin de conforter le choix d'un temps d'extraction optimal de 1h, détaillé dans la partie précédente, le test de cinétique sur 72h a été réalisé sur 4 sols différents. Chacun de ces sols a reçu un type d'intrant unique, caractéristique du secteur d'étude :

- BLK : parcelle blanche correspondant à une prairie n'ayant jamais reçu d'intrant ou n'ayant jamais été cultivée,
- CHP : parcelle plein champ correspondant à une ancienne prairie, reconvertie en parcelle de culture maraîchère en 2023, avec un apport de terreau organique lors de la plantation.
- TP705 : parcelle sous tunnel avec un apport mixte d'engrais organiques et minéraux.
- TP81 : parcelle sous tunnel anciennement ferti-irriguée.

L'objectif est d'observer d'éventuelles différences entre les types de culture sur la production de nitrates par les sols. Les résultats sont présentés en **Figure 5.7**.

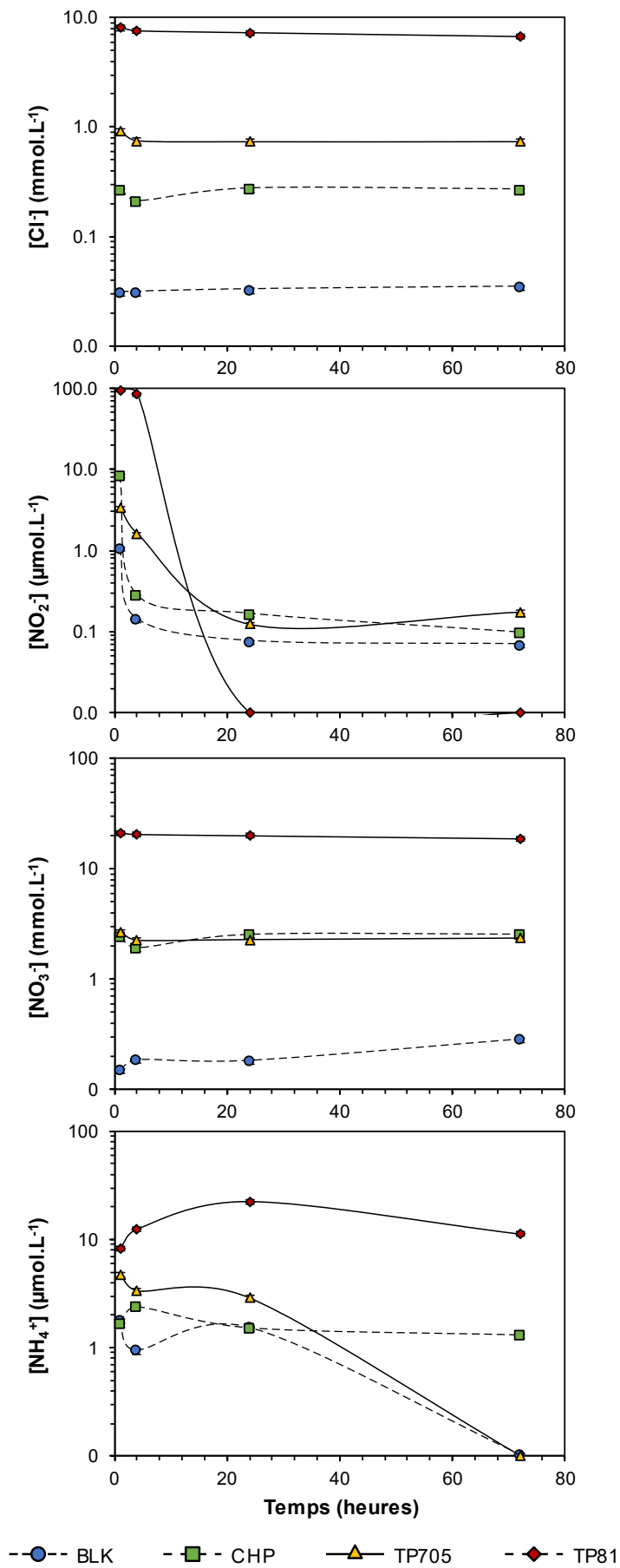


Figure 5.7 - Évolution des concentrations en chlorures, nitrates, nitrites et ammonium selon le type d'intrant, pendant 72h.

Selon l'échantillon, les concentrations en nitrates produits varient significativement. La parcelle blanche présente les concentrations les plus faibles à 0.2 mmol.L^{-1} de NO_3^- , tandis que la parcelle TP81 présente des concentrations de 20 mmol.L^{-1} de NO_3^- . Les teneurs en nitrites diminuent globalement au bout de 24h, jusqu'à être totalement consommés pour TP81. Cette variabilité entre les échantillons suggère de sélectionner un temps de mise à l'équilibre court afin de pouvoir comparer les échantillons de sols entre eux.

5.4.4 Choix des paramètres d'extraction

Les différents tests de cinétique ont permis de choisir les paramètres optimaux pour l'extraction des nitrates des sols sur la zone d'étude. Pour cela, les nitrates ont été analysés par un mélange pendant 1h, avec un ratio eau-sol de 2:1, avec la fraction de sol inférieure à 2 mm. Le choix de ces paramètres permet d'extraire une quantité de nitrates plus élevée, ce qui est particulièrement important pour les parcelles viticoles ou les prairies n'ayant pas reçu d'amendement. Le choix du temps d'extraction à 1h semble être le plus optimal pour pouvoir comparer les concentrations de nitrates extraits entre les différents sols.

5.5 Signature isotopique en $\delta^{15}\text{N}$ total des sols et des nitrates mobilisables des sols

L'analyse des isotopes de l'azote total des sols montre des valeurs comprises entre 2,8 et 10,6 ‰ vs Air-N₂ en $\delta^{15}\text{N}_{\text{sols}}$ (**Figure 5.8**). La majorité des points ont une signature isotopique comprise entre 6 et 8 ‰ vs Air-N₂.

La signature isotopique appauvrie du point E6 ($\delta^{15}\text{N} = 2,8$ ‰ vs Air-N₂) suggère une forte influence des engrais d'origine synthétique. La parcelle sur laquelle le point E6 a été prélevé correspond à une parcelle arboricole ayant reçu du nitrate de potassium et de sulfate d'ammoniaque sur l'année culturale 2019. Le point E6 peut être considéré comme ayant une signature d'engrais minéral dominant.

Les points E14, E3 et E8 (respectivement avec une valeur en $\delta^{15}\text{N}$ de 8,7, 9,2 et 10,8 ‰ vs Air-N₂) montrent une signature isotopique relativement enrichie, suggérant une tendance d'apport d'engrais organiques. Les parcelles sur lesquelles ont été prélevés les échantillons correspondent à du maraîchage sous serre, une prairie avec pâturage de moutons et de la vigne amendée avec du fumier. Ces points peuvent être considérés comme représentatifs d'une signature d'engrais organique appliqué sous serre.

En dehors des échantillons montrant un impact direct des intrants impliqués (E6, E14, E3 et E8), la signature moyenne du reste des sols est proche de 7,0 ‰ vs Air-N₂. Parmi ces sols, les parcelles TP705 et TP81 sont susceptibles d'avoir reçu un mélange d'intrants synthétiques et organiques et présentent alors une signature intermédiaire entre organique (proche de 8,7 ‰ vs Air-N₂) et minéral (proche de 2,8 ‰ vs Air-N₂). Cette observation souligne probablement l'inertie de la signature isotopique du réservoir d'azote des sols.

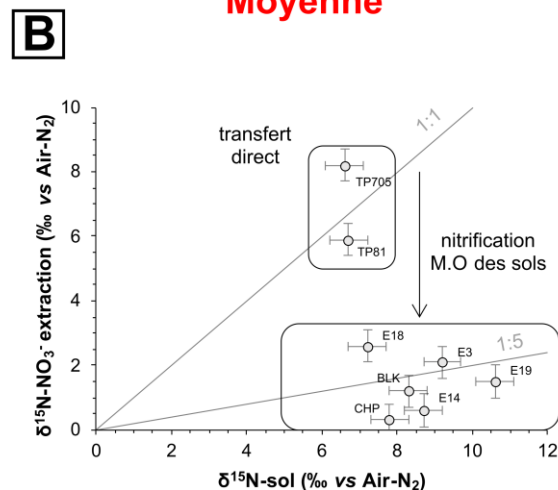
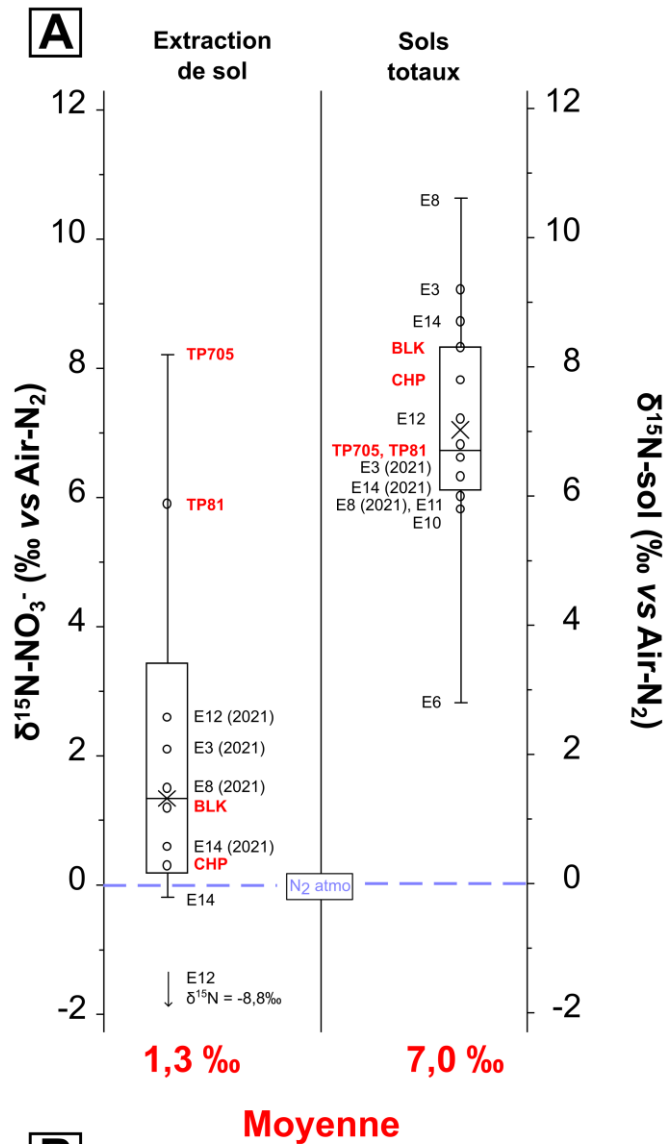


Figure 5.8 - Gammes de variations des signatures isotopiques en $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ des extractions de sols et en $\delta^{15}\text{N-sol}$ des échantillons de sols totaux, [A] boxplot des signatures isotopiques mesurées (médiane, moyenne, extrêmes et quartiles). Les échantillons en rouges correspondent à la parcelle blanche, la parcelle agricole plein champ, la parcelle sous serre non ferti-irriguée et la parcelle anciennement ferti-irriguée. Les échantillons de 2021 ont été analysés en 2021 pour le $\delta^{15}\text{N-sol}$ et en 2023 pour le $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$, [B] comparaison directe entre la signature des sols totaux et des extractions des sols.

La signature isotopique en $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ des extractions de sols montre des valeurs significativement plus appauvries que celles des sols totaux, allant de -8,8 ‰ à 8,2 ‰ vs Air- N_2 . Les concentrations en NO_3^- extraits des sols E3 et E8 étaient trop faibles pour pouvoir analyser la signature en $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$. Pour pallier cette absence de nitrates, les échantillons E3, E8, E12 et E14, prélevés en 2021 ont été analysés en $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$. À noter que ces échantillons ont été analysés 1,5 an après leur prélèvement et représentent les nitrates du sol, ainsi que les nitrates produits par la dégradation de la matière organique des sols.

Les concentrations observées en NO_3^- entre 2021 et 2023 étaient cependant comparables (pour l'échantillon E3 : $\text{EC}_{2021} = 189 \mu\text{S.cm}^{-1}$ vs $\text{EC}_{2023} = 182 \mu\text{S.cm}^{-1}$, $\text{NO}_3^-_{2021} = 24,0 \text{ mg.L}^{-1}$ vs $\text{NO}_3^-_{2023} = 23,1 \text{ mg.L}^{-1}$).

La valeur moyenne en $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ est de 1,3 ‰ vs Air- N_2 , suggérant un fractionnement isotopique entre les sols et les nitrates produits. La minéralisation entraîne peu à pas de fractionnement isotopique (Kendall, 1998). Le processus de nitrification va en majorité contrôler la signature isotopique des nitrates formés. Ici, l'appauvrissement est d'environ 4 à 6 ‰ pour l'ensemble des échantillons à l'exception de TP705, TP81 et E12. TP705 produit des nitrates enrichis de +1,6 ‰ par rapport à la signature du sol. TP81 présente une signature comparable à celle du sol ($\delta^{15}\text{N-sol} = 6,7 \text{ ‰}$ et $\delta^{15}\text{N-NO}_3^- = 5,9 \text{ ‰}$).

L'échantillon E12 de 2023 se démarque par une signature isotopique fortement appauvrie ($\delta^{15}\text{N-NO}_3^- = -8,8 \text{ ‰}$ vs Air- N_2). Cette différence par rapport aux autres échantillons pourrait être expliquée par des concentrations en nitrate plus faibles par les sols. Seul $1,8 \text{ mg.L}^{-1}$ de NO_3^- a été extrait de l'échantillon E12, concentration largement inférieure à celle des autres échantillons. Cette valeur est en limite basse pour l'analyse du $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ et semble ne pas être représentative de la signature des nitrates des sols sur le secteur d'étude. L'échantillon E12 de 2023 a été prélevé après les précipitations hivernales, avec un lessivage des nitrates pouvant expliquer les valeurs observées.

La gamme de signature isotopique des nitrates produits par nitrification de la matière organique des sols pour le secteur d'étude retenu est comprise entre 0,3 et 2,6 ‰.

La comparaison entre la signature en $\delta^{15}\text{N}$ du sol total et de l'extraction des nitrates des sols permet de dériver un facteur de fractionnement expérimental (**Figure 5.8, B**). La majorité des sols présente un rapport $\delta^{15}\text{N}_{\text{sol total}}$ vs $\delta^{15}\text{N}_{\text{extraction NO}_3}$ entre 2,8 et 26,0, suggérant un fractionnement important entre le sol et les nitrates extraits. Les parcelles TP705 et TP81 ne présentent pas de différence entre $\delta^{15}\text{N}_{\text{sol total}}$ et le $\delta^{15}\text{N}_{\text{extraction NO}_3}$, suggérant de l'azote déjà présent sous forme de NO_3^- dans ces sols pouvant être transférés vers la nappe.

5.6 L'apport des extractions de sols dans l'étude de l'origine des nitrates

5.6.1 Répartition spatiale des nitrates mobilisables

Les concentrations en NO_3^- obtenues sur les échantillons de sol sont présentées en **Figure 5.9**. L'extraction a été réalisée sur la profondeur 20-40 cm. Les parcelles de prairie et viticoles montrent les concentrations les plus faibles en nitrates labiles, à l'exception des parcelles situées à proximité immédiate du captage AEP WS2 (E7, E9 et 19). Les sols prélevés sous les cultures en tunnels sur le site agro-industriel présentent les concentrations les plus élevées (TP705 = $136 \text{ mg.L}^{-1} \text{ NO}_3^-$, TP81 = $1496 \text{ mg.L}^{-1} \text{ NO}_3^-$).

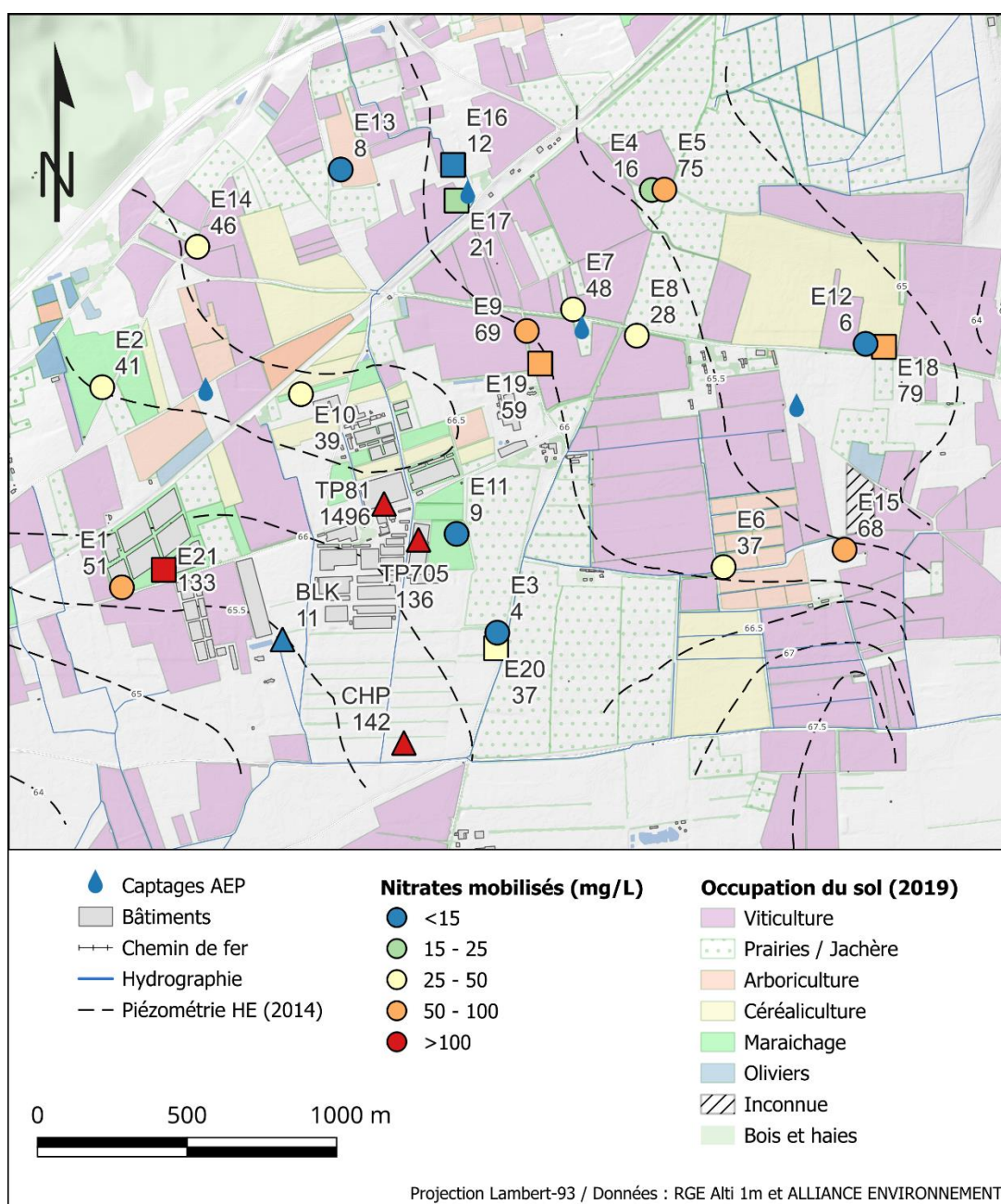


Figure 5.9 - Concentrations des nitrates extraits des sols sur les échantillons prélevés durant l'été 2021 (ronds), l'été 2022 (carrés) et en mars 2023 (triangles).

Dans l'ensemble, les extractions de sols confirment les observations et hypothèses émises dans le chapitre 4. Le secteur d'étude présente une pollution diffuse en nitrates liée aux activités agricoles (viticulture, maraîchage, etc.), couplée à des sources de pollution locales sur le secteur agro-industriel.

5.6.2 Transfert et stockage des nitrates par les sols

Les premiers centimètres de sols jouent un rôle majeur dans la production des nitrates (Sebilo et al., 2013). La zone racinaire des plantes est considérée s'étendre en moyenne sur les 20 premiers centimètres. Au-delà, la dynamique des nitrates est majoritairement contrôlée par des processus microbiens. Des profils de sols, réalisés sur les 60 premiers centimètres de 8 parcelles, ont permis de mettre en évidence l'évolution des teneurs en nitrates, nitrites et ammonium produits avec la profondeur (**Figure 5.10**).

La majorité des sols suivent une tendance similaire. Les concentrations observées en azote mobilisable sont maximales à la profondeur 0-20 cm, puis diminuent progressivement. L'ammonium tend à disparaître rapidement en profondeur, avec des concentrations inférieures aux seuils de détection à 40-60 cm pour les échantillons CHP, TP81 et E14. Parmi les parcelles investiguées, seuls 5 échantillons (BLK, E3, E8, E12 et E14) montrent des concentrations inférieures à 15 mg.L^{-1} de NO_3^- . Les faibles teneurs en nitrates peuvent être en lien avec l'absence d'application d'intrants (e.g. BLK), ou suggérer un lessivage des nitrates vers la nappe en période hivernale.

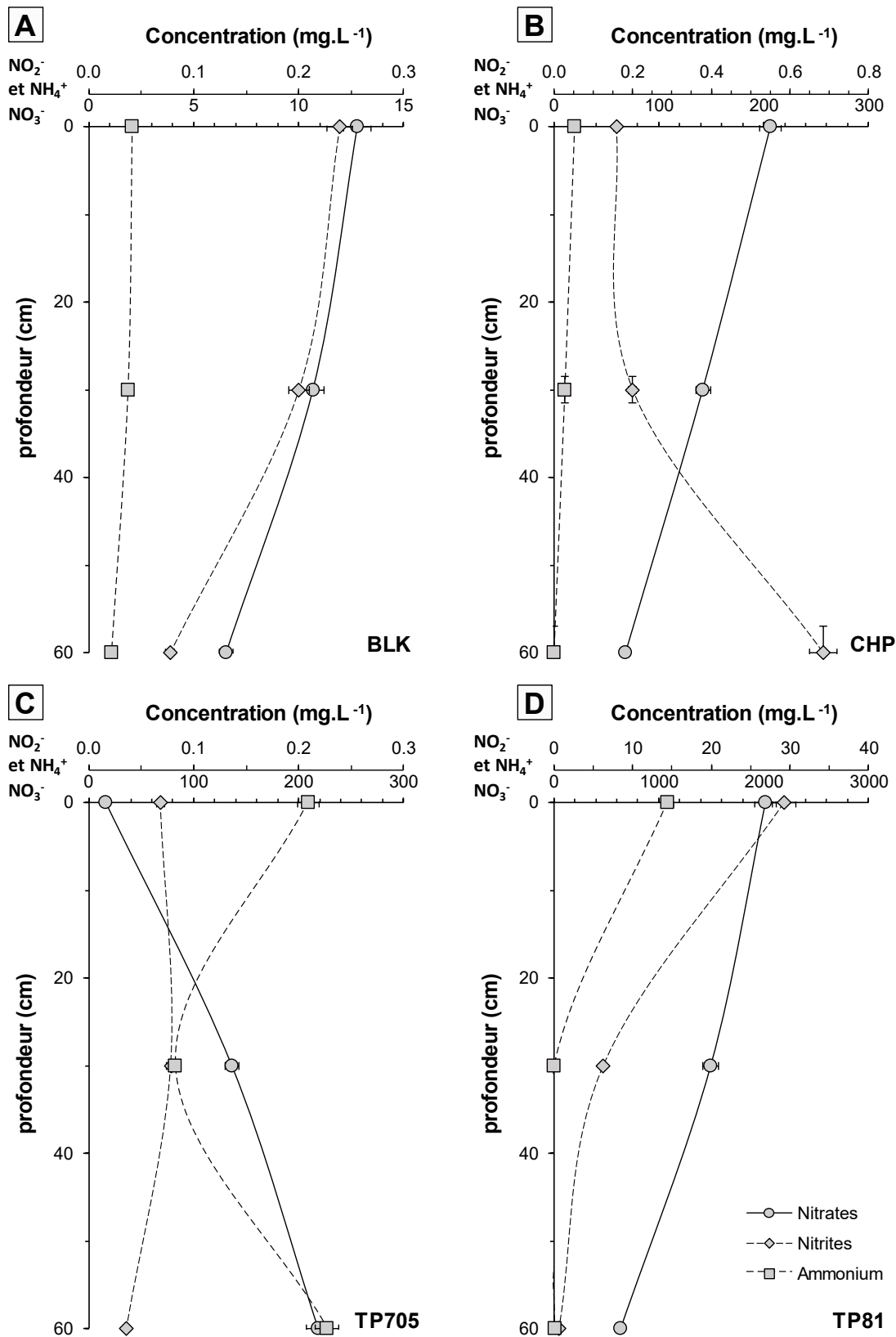


Figure 5.10a - Variations de concentrations en nitrates, nitrites et ammonium des extractions le long de profils de sols allant de 0 à 60 cm. Les concentrations sont exprimées en mg.L⁻¹, avec deux échelles différentes pour les NO₃⁻ et pour les NO₂⁻/NH₄⁺, [A] parcelle blanche BLK, [B] parcelle maraîchère plein champ CHP, [C] parcelle sous tunnel TP705, [D] parcelle sous tunnel anciennement ferti-irriguée TP81.

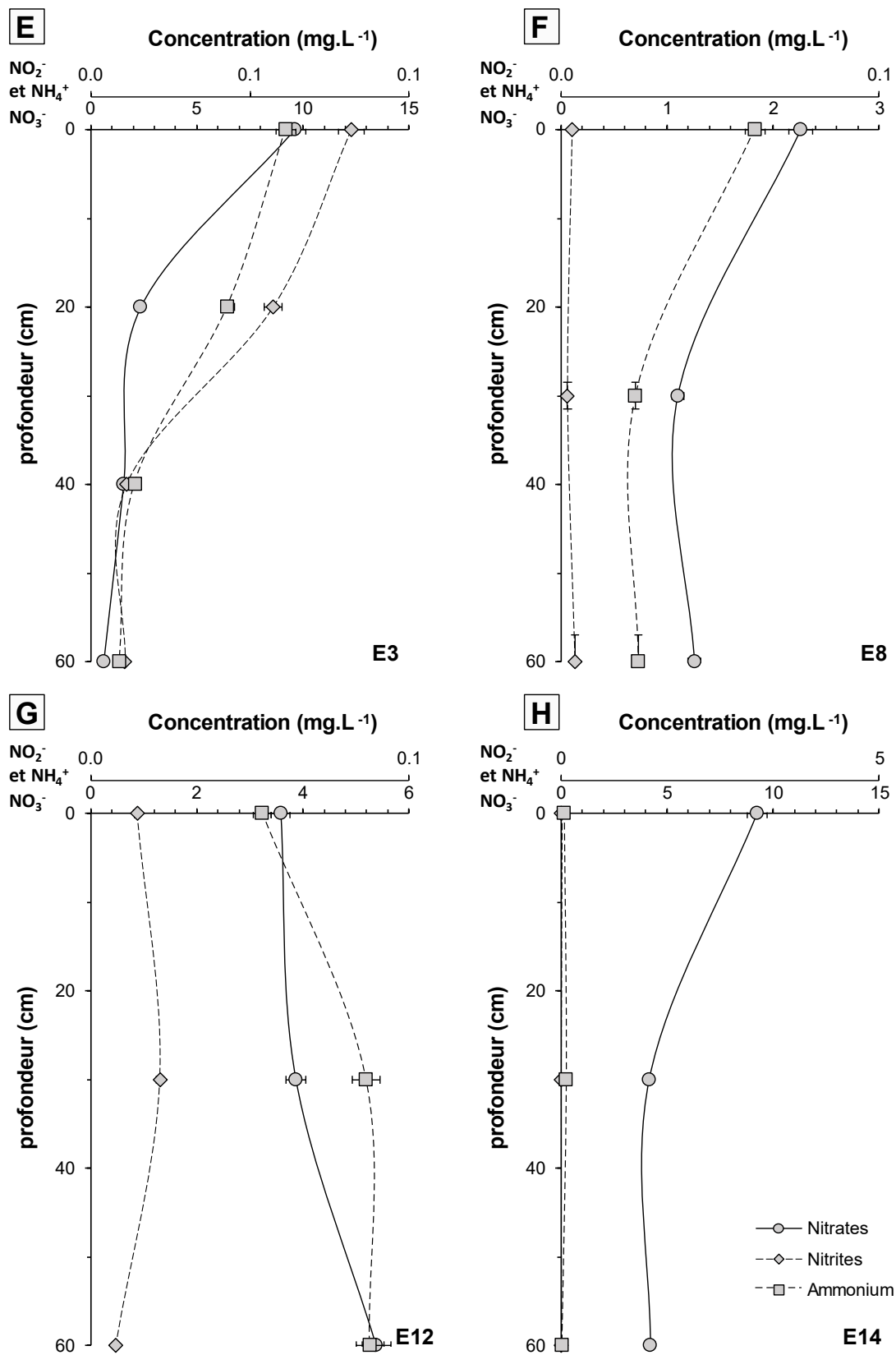


Figure 5.10b - Variations de concentrations en nitrates, nitrites et ammonium le long de profils de sols allant de 0 à 60 cm. Les concentrations sont exprimées en mg.L⁻¹, avec deux échelles différentes pour les NO₃⁻ et pour les NO₂⁻/NH₄⁺, [E] prairie utilisée pour du pâturage E3, [F] parcelle viticole E8, [G] parcelle céréalière E12 et [H] parcelle viticole E14.

Les échantillons prélevés sur le site agro-industriel (CHP, TP705 et TP81), montrent des concentrations supérieures à 100 mg.L^{-1} en NO_3^- (B, C et D, **Figure 5.10**). Bien qu'ayant des concentrations beaucoup plus élevées que les sols précédents, les échantillons agro-industriels ont une évolution similaire des teneurs en composés azotés avec une diminution avec la profondeur. La parcelle TP705 montre cependant un profil inversé, avec une augmentation des teneurs en nitrate avec la profondeur. La partie supérieure de cette parcelle est régulièrement remaniée pour permettre la rotation des cultures. Une différence peut alors être observée entre l'épaisseur cultivée et le sol en profondeur. La parcelle TP705 permet de mettre en évidence que les nitrates sont retrouvés au-delà de la zone racinaire. Le sol joue ainsi le rôle de stock d'azote pouvant produire des nitrates mobilisables vers la nappe, même après des périodes sans apport d'intrants extérieurs (McMahon et al., 2006). La parcelle TP81, anciennement ferti-irriguée, est le point le plus concentré en NO_3^- , NO_2^- et NH_4^+ , même à 60 cm de profondeur. Bien que représentant de faibles surfaces cultivées, ce type de parcelle représente un point de production de nitrates, pouvant augmenter localement les concentrations en nitrates dans la nappe.

5.6.3 Dynamique du $\delta^{15}\text{N}$ depuis l'intrant vers la nappe

Les tests de mise à l'équilibre eau-sol ont permis de définir la signature expérimentale des nitrates issus des sols. Cette signature en $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ peut alors être comparée à la signature isotopique des eaux souterraines (**Figure 5.11**).

Les valeurs en $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ des extractions de sols sont dans la gamme de valeurs théoriques calculées à partir de la signature des précipitations locales et de l'eau importée du Rhône (**Équation 3, section 2.1.2a, Chapitre 2**).

En prenant en compte les échantillons TP705 et TP81, la gamme de variations en $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ couvre la gamme de signature isotopique de l'ensemble des échantillons d'eau souterraine, hors dénitrification. La comparaison entre eau souterraine et extractions semble confirmer les observations faites dans le chapitre 4 sur l'origine des nitrates, confirmant une origine agricole et agro-industrielle.

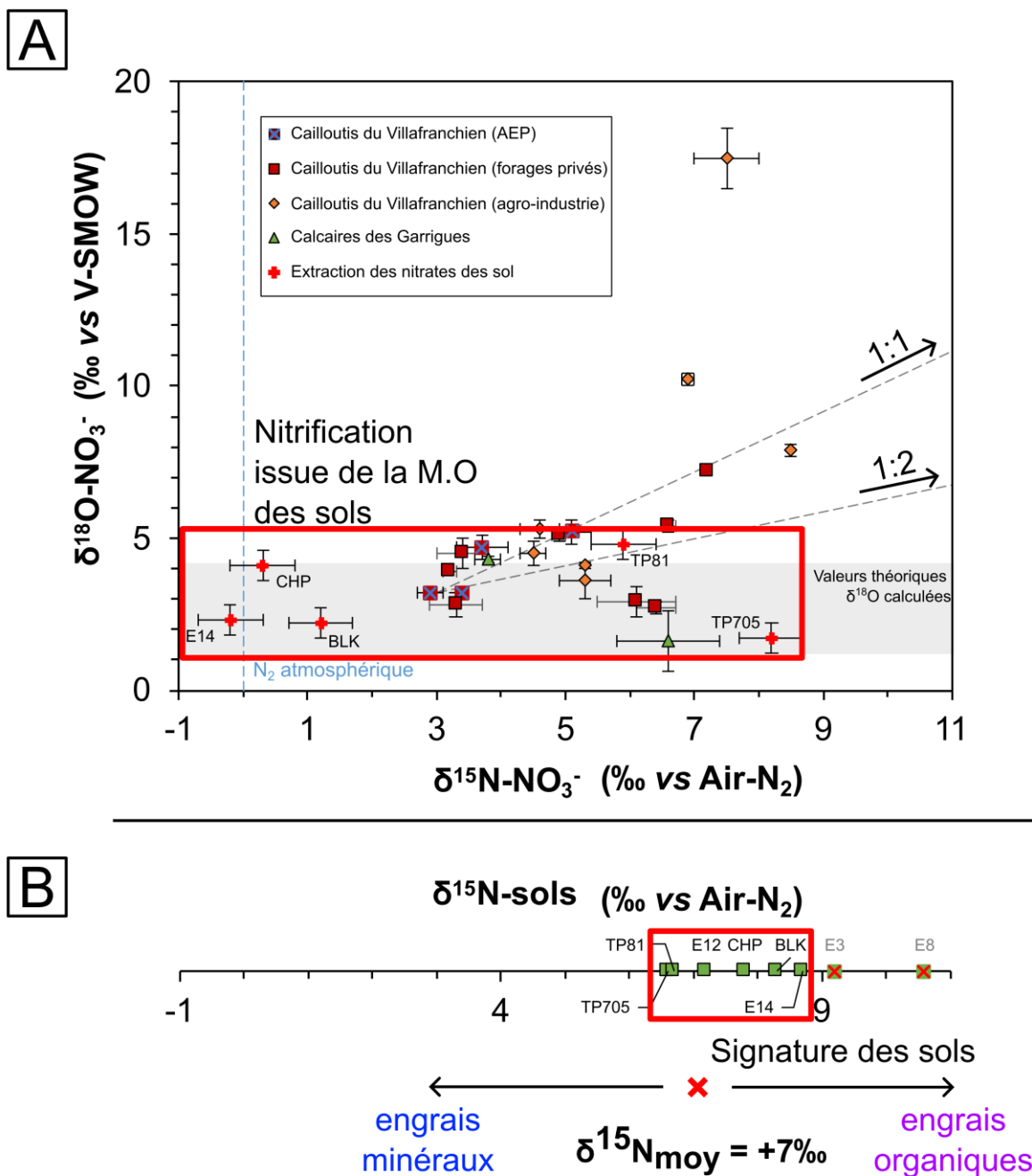


Figure 5.11 - Synthèse des signatures isotopiques en $\delta^{15}\text{N}$ des eaux souterraines, des extractions de sols et des sols totaux, [A] signatures isotopiques en $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ des eaux souterraines et des extractions de sol, [B] signatures isotopiques des sols totaux. Les échantillons grisés sont les échantillons n'ayant pas produit suffisamment de nitrates pour l'analyse $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{NO}_3^-$.

L'utilisation du $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ des extractions de sol peut être considérée comme une approche efficace pour identifier les parcelles susceptibles de provoquer une pollution en nitrates. Les extractions de sols permettent la prise en compte du fractionnement isotopique s'opérant dans les sols, pouvant modifier la signature isotopique de l'intrant brut.

5.7 Signature isotopique du bore des sols

La signature isotopique des extractions à l'eau chaude du bore des sols varie significativement, allant de -7,1 ‰ pour le sédiment prélevé dans le fossé collectant l'effluent de la STEU (abrégé STEU dans ce chapitre) à 25,7 ‰ pour la parcelle viticole E15 (**Figure 5.12**).

Trois gammes de signatures en $\delta^{11}\text{B}$ peuvent être observées :

1. La majorité des échantillons de sols ont une signature isotopique proche de 15 ‰ (groupes 1 et 2, **Figure 5.12**). Dans la littérature, la signature isotopique des engrais organiques est globalement supérieure (+25 à +28 ‰) à celle des engrais minéraux (-2 à +7 ‰, avec occasionnellement des valeurs plus hautes) (Chalk, 2020). La gamme de variation des concentrations en bore varie de 138 ppb de bore extrait pour E2 à 517 ppb pour E4. Parmi ces sols, l'échantillon E3 est considéré comme un sol témoin d'une prairie ne recevant pas d'intrant (à l'exception de pâturage occasionnel), laissant supposer que la signature isotopique naturellement présente dans le sol du secteur d'étude est de 15 ‰. Les concentrations plus élevées en bore des échantillons E4, E10 et E11 (groupe 2, **Figure 5.12**) laisse supposer un apport d'oligo-éléments pour les cultures pouvant contenir du bore, sans en modifier la signature isotopique. E10 et E11 sont les zones d'épandage des effluents agro-industriels, pouvant également induire une évapo-concentration du bore dans les bassins.
2. Les échantillons E1, E14 et E15 ont des signatures légèrement enrichies, avec une moyenne de 24 ‰ vs NBS-951 (groupe 3, **Figure 5.12**). La parcelle E1 est amendée avec du fumier annuellement pour la culture maraîchère sous serre. Les parcelles E14 et E15 ont reçu un amendement organique (FertiRaisin). La différence de concentration en bore entre E1 et E14/15 peut être lié à la quantité et la fréquence d'intrant appliqué sur les cultures. Cet enrichissement des sols avec un amendement organique semble être cohérent avec les valeurs observées dans la littérature.
3. L'échantillon de STEU montre une signature fortement appauvrie (-7,1 ‰, groupe 4, **Figure 5.12**). Cette valeur est inférieure à celles retrouvées dans la littérature, communément entre -2,7 et +12,9 ‰ (Chalk, 2020). L'apport de nutriments par l'effluent de la STEU entraîne une croissance importante des végétaux et algues dans le fossé. Bien que la teneur en matière organique n'ait pas été analysée, l'échantillon prélevé présentait la texture de vase, riche en algues et matière organique. La signature isotopique des plantes peut montrer des signatures isotopiques appauvries, notamment pour les racines et les tiges (Chalk, 2020). La présence de matière organique, couplée aux effluents de STEU, peut être responsable de la signature fortement appauvrie de l'échantillon.

La signature isotopique moyenne du sol en $\delta^{11}\text{B}$ du secteur d'étude est de 15 ‰. Parmi les sols du groupe 1, plusieurs parcelles ont cependant reçu un amendement (par exemple, E6 est une parcelle arboricole, avec apport d'ammonitrates). À l'inverse, les sols du groupe 2 ont reçu un

amendement organique et ont une signature isotopique enrichie. Ces observations suggèrent que les intrants synthétiques ont peu d'influence sur la signature isotopique des extractions du bore des sols.

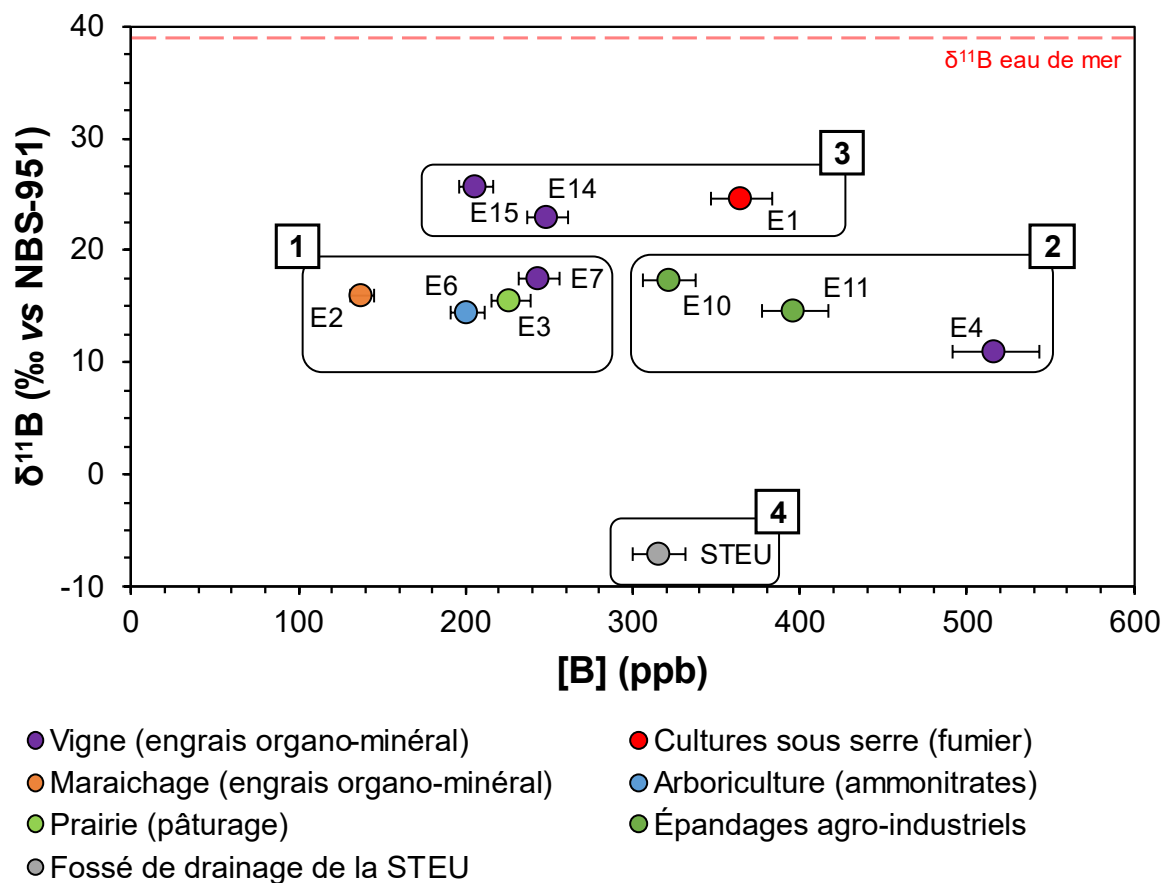


Figure 5.12 - Signature isotopique en $\delta^{11}\text{B}$ des extractions des sols selon les concentrations en bore extrait. Plusieurs groupes peuvent être définis : (1) signature moyenne des sols du secteur d'étude, (2) enrichissement des concentrations en bore, (3) les sols avec une tendance vers la signature isotopique d'engrais organiques, (4) sol riche en matière organique, modifié par l'effluent de STEU.

La signature isotopique des extractions de sols peut être comparée à celle des échantillons d'eau souterraine (**Figure 5.13**). Les signatures des sols sont dans la gamme de variation de celle des eaux souterraines. Néanmoins, la valeur moyenne en $\delta^{11}\text{B}$ des sols est de 15,7 ‰, tandis que celle des eaux souterraines est de 22,0 ‰. Dans le contexte de la zone d'étude, la signature isotopique des eaux souterraines est fortement impactée par la présence d'un panache d'effluent d'eau usée traitée venant se mélanger avec l'eau de la nappe (**Chapitre 6**). La signature du Villafranchien est d'environ 35 ‰ (hors impact de la STEU), tandis que celle du karst est de 17,5 ‰ (cf. **section 4.4.3 du Chapitre 4**). Un écart de 20 ‰ en $\delta^{11}\text{B}$ est observé entre la moyenne des extractions du bore des sols et de celle de l'eau du Villafranchien.

Plusieurs hypothèses peuvent être soulevées pour expliquer cette différence :

1. un fractionnement isotopique du bore s'opère lors de la migration dans la zone non saturée, ou au sein de l'aquifère, en lien avec la sorption du bore sur les phases argileuses. L'adsorption du bore sur les argiles entraîne un enrichissement en $\delta^{11}\text{B}$ du bore résiduel, s'accompagnant d'une diminution des concentrations en bore (Cary et al., 2015; Kloppmann et al., 2015; Petelet-Giraud et al., 2016). À l'inverse, la désorption du bore des phases argileuses du sol présente une signature isotopique appauvrie et des concentrations plus élevées en bore.
2. la signature en $\delta^{11}\text{B}$ observée dans le Villafranchien est majoritairement dominée par la signature des précipitations locales. La zone d'étude étant proche de la mer, la signature des précipitations tend à se rapprocher de la signature isotopique de l'eau de mer,
3. le protocole d'extraction du bore des sols à l'eau chaude peut éventuellement induire un biais et ne pas rendre compte exactement du bore naturellement mobilisable par les sols lors des précipitations. Des tests d'extraction à température ambiante peuvent être envisagés.

La signature isotopique des extractions du bore des sols diffère de celle des eaux souterraines et fait appel à des processus de fractionnement isotopique. Cependant, l'apport des extractions du bore des sols semble être une approche prometteuse afin de mieux comprendre le transfert du bore au travers de la zone non saturée et ainsi améliorer les interprétations lors du couplage avec d'autres traceurs, comme le $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$.

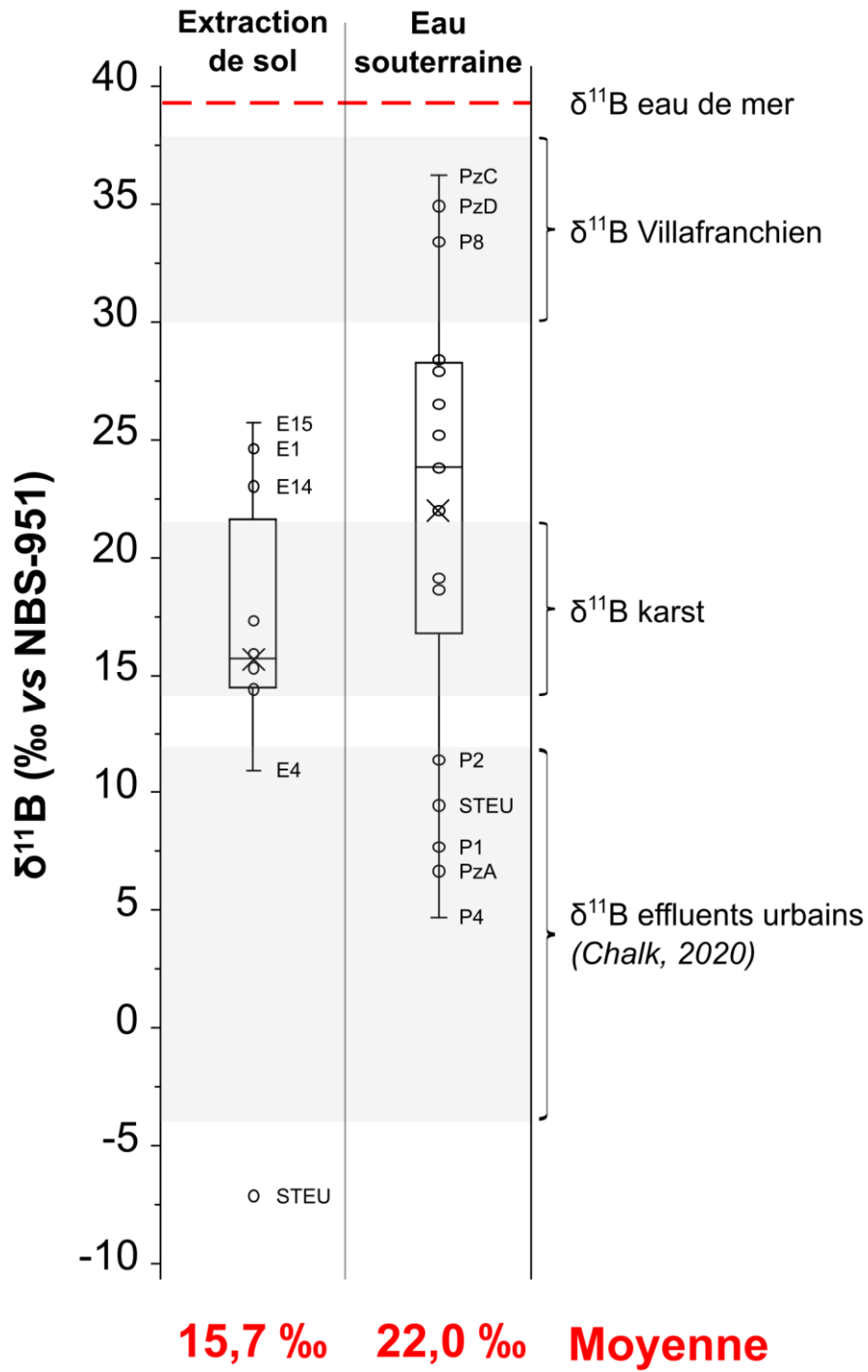


Figure 5.13 - Comparaison de la signature isotopique en $\delta^{11}\text{B}$ des extractions de bore des sols et des eaux souterraines (médiane, moyenne, extrêmes et quartiles).

Perspectives et recherches complémentaires

L'approche consistant à mettre à l'équilibre un extractant et des sols pour en extraire les nitrates montre un potentiel pour l'étude de l'origine des nitrates et du bore sur les captages d'eau potable. Cette approche nécessite cependant plusieurs pistes d'amélioration afin de permettre une meilleure comparaison entre signature isotopique des eaux souterraines et signature isotopique des sols :

- L'analyse de l'évolution de la signature isotopique en $\delta^{15}\text{N}$ en faisant varier différents paramètres (granulométrie, temps de mise à l'équilibre, type d'intrant appliqué, mise à l'équilibre avec de l'eau de pluie plutôt de l'eau MilliQ, etc.) permettrait de mieux appréhender les processus de fractionnement isotopique.
- Le suivi des eaux d'infiltration sous les sols, soit par le prélèvement des eaux de drainage dans les fossés le long des parcelles exploitées, soit par l'implantation de bougies poreuses, permettrait de compléter la vision actuelle du devenir des nitrates dans les sols.
- L'étude de la signature isotopique du bore des sols reste encore peu connue. À l'instar des études agronomiques, les mises à l'équilibre eau-sol semblent être une approche prometteuse pour pouvoir comparer le bore mobilisable par le sol avec la signature des eaux souterraines. Néanmoins, le choix du protocole d'extraction est primordial. L'extraction à l'eau chaude implique l'extraction d'un bore qui n'est pas forcément représentatif de celui de la nappe. Des tests d'extraction à température ambiante ou des extractions séquentielles peuvent être envisagées.
- Afin de mieux appréhender l'évolution de la signature de l'azote et du bore des sols, une première étape pourrait consister à étudier les variations de la signature isotopique le long de profils de sols (0-20 cm, 20-40 cm, etc.). Cette approche pourrait également être couplée à des essais sur colonne, selon la nature du sol.
- L'étude de la dynamique temporelle et des variations saisonnières du bore et de l'azote des sols peut également être envisagée via des suivi de parcelles. Cette approche doit être regardée au vu de l'hydrodynamique locale afin de quantifier les apports latéraux par les parcelles avoisinantes.

Synthèse du chapitre 5

Dans ce chapitre, une approche expérimentale a été testée sur le secteur de Lédenon afin d'identifier les pratiques culturales à l'origine des nitrates sur les captages AEP. Les principaux résultats sont les suivants :

- Le sol représente un stock de nitrates potentiellement mobilisable sur le long terme, entraînant une rémanence des pollutions azotés au sein des aquifère, même après l'arrêt des amendements. Afin de rendre compte de la dynamique des sols dans le transfert des nitrates, l'utilisation de mise à l'équilibre eau-sol semble être un outil efficace pour rapidement évaluer les zones susceptibles de contribuer à la pollution azotée.
- Les pôles géochimiques locaux peuvent être définis par cette méthode, permettant ainsi de comparer les intrants mobilisables des sols avec les eaux souterraines (**Figure 5.14**). La comparaison directe entre le $\delta^{15}\text{N}$ des sols totaux et le $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ des eaux souterraines ne permet pas de distinguer l'origine des nitrates dans les eaux souterraines. La signature isotopique des nitrates labiles des sols permet quant à elle de boucler le cycle de l'azote localement et d'expliquer les différences de signatures isotopiques observées.
- Bien que peu étudiée, la signature isotopique du bore des sols par extraction à l'eau chaude semble être une approche intéressante pour comprendre l'évolution de la signature isotopique selon le type d'intrant ou la nature des sols présents. La comparaison entre eau souterraine et extraction du bore des sols semble suggérer que d'autres processus rentrent en considération pour expliquer la différence de signature isotopique entre les deux matrices. Un fractionnement isotopique pourrait être à l'origine de cette différence, mais également une plus forte contribution de la recharge via les précipitations, ou la nature de l'encaissant et notamment des argiles.

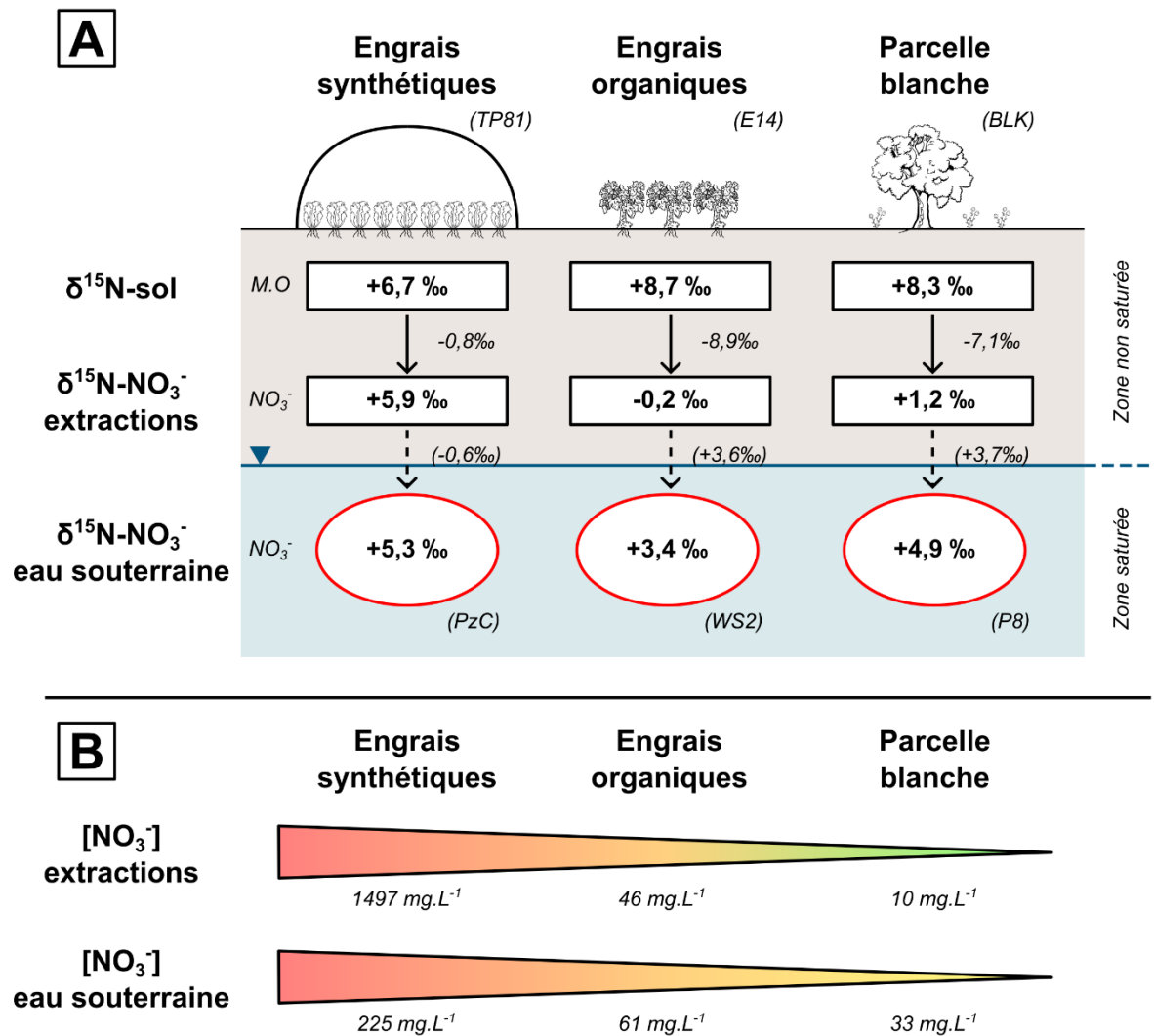


Figure 5.14 - Dynamique de transfert des nitrates depuis la zone non-saturée vers la nappe, [A] Évolution des signatures isotopiques en $\delta^{15}\text{N}$ des sols, des nitrates produits par équilibre eau-sol et des eaux souterraines au droit de parcelles avec application d'intrants synthétiques, organiques et une parcelle sans aucune culture. Les valeurs présentées correspondent aux échantillons de sols TP81, E14 et BLK, et les échantillons d'eau souterraine PzC, WS2 et P8, [B] Comparaison des concentrations en nitrates extraits des sols et dans les eaux souterraines.

Chapitre 6

Transfert et devenir des
contaminants organiques
le long d'un panache
d'effluent d'eaux usées
traitées

Dans ce chapitre, l'approche multi-traceurs a été mise en place afin d'étudier l'impact d'une infiltration d'effluents d'eaux usées traitées dans la nappe, identifiés dans le **Chapitre 4**. Ce chapitre introduit le potentiel de nouveaux traceurs utilisables dans un contexte urbain : les résidus pharmaceutiques et le gadolinium. Dans cette étude, un cortège de 53 molécules organiques, appartenant à 20 classes thérapeutiques différentes, a été étudié. Chaque molécule possède des caractéristiques physico-chimiques propres (persistance, réactivité, hydrophobicité, biodégradabilité, etc.), et le couplage des différentes molécules permet de mettre en avant leurs mécanismes de transfert dans l'environnement.

La première partie consiste en un article, publié dans *Water Research* en 2024, visant à identifier l'étendue spatiale d'un panache de contaminants émergents dans la nappe lié à l'infiltration d'eaux usées traitées. La seconde partie porte sur les mécanismes de transfert des résidus pharmaceutiques depuis l'effluent vers la nappe.

L'objectif de ce chapitre est de mettre en avant l'utilisation des traceurs organiques comme outils pour délimiter les panaches d'eaux usées dans les aquifères. Les limites et futures pistes de réflexion y sont également abordées afin d'améliorer les connaissances sur le devenir des contaminants émergents dans les aquifères.

Le présent chapitre a fait l'objet de l'article suivant :

- Bonnière, A., Khaska, S., Le Gal La Salle, C., Louvat, P., Verdoux, P., 2024. Long-term impact of wastewater effluent discharge on groundwater: Identification of contaminant plume by geochemical, isotopic, and organic tracers' approach. *Water Research* 257, 15. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2024.121637>

Table des matières du chapitre

6.1 Article	206
1. Introduction:.....	207
2. Site setting:.....	209
2.1. Geological setting	209
2.2. Local hydrogeology of the study site	210
2.3. Hydrography	211
2.4. Land cover	211
3. Material and methods:.....	213
3.1. Sampling strategy	213
3.2. Analytical methods	214
4. Results:.....	216
4.1. Physical & chemical parameters	216
4.2. Elemental tracers	218
4.3. Organic compounds	219
4.4. Boron isotopes and concentrations	220
4.5. Gadolinium	221
5. Discussion:.....	222
5.1. Identification of a WWTP effluent plume	222
5.3. Critical assessment of the different tracers.....	227
5.4. Degradation of the pharmaceutical compounds along the plume	230
6. Conclusion	231
Points à retenir de l'article :.....	232
6.2 Transfert et dégradation des molécules organiques le long du panache.....	233
6.2.1 Le gadolinium comme traceur du suivi des résidus pharmaceutiques.....	233
6.2.2 Transfert des molécules depuis le point d'infiltration vers la nappe	235
6.2.2a Mécanismes d'atténuation des molécules dans l'eau de surface	235
6.2.2b Atténuation des molécules lors de leur transfert par la zone non saturée.....	237
6.2.2c Comparaison entre l'effluent de STEU et les eaux souterraines	238
6.2.3 Devenir des molécules le long du panache	240
6.3 Perspectives et recherches complémentaires.....	244
Synthèse du chapitre 6.....	245

6.1 Article

Long-term impact of wastewater effluent discharge on groundwater: identification of contaminant plume by geochemical, isotopic, and organic tracers' approach

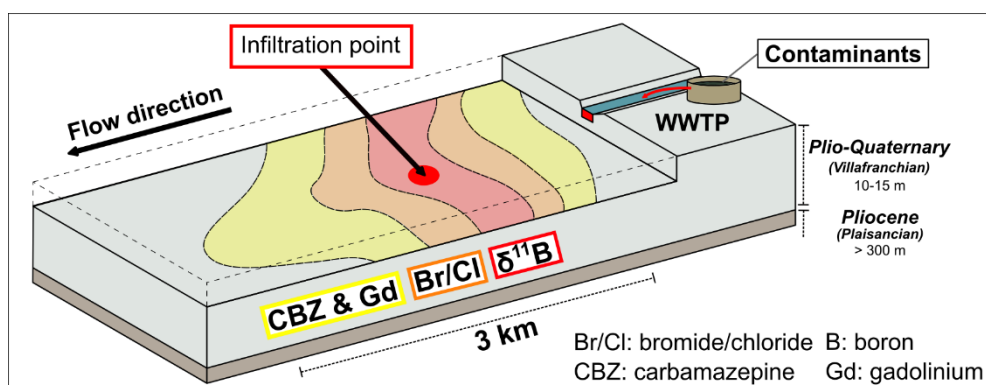
Authors: A. Bonnière^a, S. Khaska^a, C. Le Gal La Salle^a, P. Louvat^{b,c}, P. Verdoux^a

a: UPR CHROME, Univ. Nîmes, rue du Dr Georges Salan, 30021 Nîmes, France

b: Université Paris Cité, Institut de Physique du Globe de Paris, CNRS, UMR 7154, Paris, France

c: Université de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, CNRS, IPREM, UMR 5254, Pau, France

Graphical abstract:



Abstract:

Infiltration of effluents from wastewater treatment plants (WWTP) into groundwater can be a source of Contaminants of Emerging Concern (CECs), such as pharmaceutical compounds, that are not fully removed during the treatment processes. A multi-tracer approach, based on hydrogeochemical, isotopic, and organic tracers, is applied in the Vistrenque Aquifer (Gard, France) to assess the dispersion of such unintentional plumes and its potential implication on groundwater quality for CECs in a small catchment area. In this area, a point source of WWTP effluent causes contaminant infiltration and unintentional transfer to the aquifer. This strong impact of an urban effluent was revealed from the Br/Cl ratio, boron concentrations and $\delta^{11}\text{B}$ isotopic signature of the groundwater in the direct vicinity of the infiltration point. With increasing distance from that point, dilution with groundwater rapidly attenuates the urban signal from these hydrogeochemical and isotopic tracers. Nevertheless, a gadolinium anomaly, resulting from discharges of urban wastewater containing the contrast agents used for magnetic resonance imaging (MRI), highlights the presence of a wastewater plume further along the flow line, that comes with a series of organic molecules, including pharmaceutical residues. Monitoring persistent or reactive molecules along the plume provides a more detailed understanding of the transfer of CECs into groundwater bodies. This highlights the relevance of pharmaceutical compounds as co-tracers for WWTP plume delineation. The present multi-tracer approach for groundwater resource vulnerability towards CECs allows a more in-depth understanding of contaminant transfer and their fate in groundwater.

Keywords: Groundwater contamination, Wastewater contamination, Environmental tracers, Contaminants of emerging concern (CECs), Gadolinium (Gd)

1. Introduction:

The ever-increasing demand for groundwater supply (drinking water, agriculture, industry) in the context of climate change (precipitation regimes, evapotranspiration, and river flows) is a rising concern for the quantity and quality of the water resource (Green et al., 2011; Kumar, 2012; IPCC, 2023). To address this concern, the reuse of treated water from Wastewater Treatment Plants (WWTP) either for direct irrigation in agriculture or for artificial recharge of groundwater is considered (Misra, 2014; Jarraya-Horriche et al., 2020; Hassan et al., 2023). However, groundwater is a vulnerable resource subject to various sources of contamination (Burri et al., 2019), which can be derived from either agricultural activity (e.g., nitrates, pesticides), urban effluents (e.g., pharmaceutical compounds, multidrug-resistant bacteria) or industrial processes (e.g., per- and polyfluoroalkyl substances PFAS). WWTP are known to be a significant source of pharmaceutical compounds in the environment due to their incomplete removal during the treatment process. The efficiency of the pharmaceuticals' removal can range from 0% to 90%, depending on the specific compounds and on the treatment process employed, with average remaining concentrations of pharmaceutical compounds in the WWTP effluent ranging from a few ng.L^{-1} to several mg.L^{-1} (Kasprzyk-Hordern et al., 2009; Verlicchi et al., 2012; Blair et al., 2015; Archer et al., 2017; Mansouri et al., 2021).

Contaminants of Emerging Concern (CECs) are defined as substances for which there is generally no regulation requiring monitoring or public reporting of their presence in surface water, groundwater, or wastewater (Morin-Crini et al., 2022). These contaminants may represent a potential risk for human health and the environment, with some of them acting as endocrine disruptors and potentially causing effects on aquatic organisms, even at low levels of exposure (US EPA, 2008, 2012). They include pharmaceutical compounds, personal care products and cosmetics, industrial substances, rare-earth elements (REE) & metallic trace elements (MTEs), pesticides, or biological agents. The transfer of such contaminants from surface waters (treated or raw urban effluent) to the groundwater reservoir has been highlighted in several studies (Cary et al., 2013; K'oreje et al., 2016; Lee et al., 2019; McCance et al., 2020). To assess the risks associated with these emerging contaminants, quantification of pharmaceutical compounds has been carried out in the WWTP influent or effluent (Kasprzyk-Hordern et al., 2009; Khasawneh and Palaniandy, 2021), the surface water (Wilkinson et al., 2022), and the groundwater (Lopez et al., 2015; Sui et al., 2015; Li et al., 2021). CECs' transfer in the environment is complex, due to the diversity of substances and their specific

characteristics. The persistence of some compounds, such as carbamazepine, is well documented (Clara et al., 2004; Grossberger et al., 2014; Hai et al., 2018). However, other organic contaminants may be more or less persistent, showing different rates of retention or degradation during their transfer, through processes such as sorption, photo-oxidation, complexation reactions, or mixing (Lapworth et al., 2012; Blair et al., 2015; Kiecak et al., 2019).

Once in the groundwater, a set of geochemical tools can be used to monitor and quantify the WWTP effluent discharge within the aquifer. Concentrations of major and minor ions have proven to be reliable tracers, especially when a large series of temporal data is available (Bi et al., 2021; McCance et al., 2021). However, when the signatures of several sources are overlapping, this data alone is not sufficient, and co-tracers are used to disentangle the sources. The combination of nitrogen stable isotope ratios of nitrates and of boron isotope ratios has proven to be efficient to distinguish between organic fertilizers and wastewater effluent when both sources are present in the same study area (Widory et al., 2005; Briand et al., 2013, 2017; Adebawale et al., 2019). These tracers are often advertised for this type of investigation. However, boron has a high geochemical reactivity and may suffer isotopic fractionation depending on the pH, the temperature, the presence of clay minerals or organic matter (Schmitt et al., 2012; Gaillardet and Lemarchand, 2018; Chalk, 2020). Similarly, the use of stable isotopes of nitrogen requires the identification of the isotopic signature of the different nitrate sources and the denitrification processes likely to modify these signatures. Isotopic signatures of sulphate $\delta^{34}\text{S}/\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4^{2-}$ may also be used to assess groundwater contamination by wastewaters (Torssander et al., 2006; Jakóbczyk-Karpierz and Ślósarczyk, 2022). Isotopic tracers require a thorough understanding of the local biogeochemical processes and in-depth investigations. Unconventional tracers, such as the emerging contaminants themselves, can be used as tracers of groundwater contaminated by urban effluents (Cary et al., 2013; Van Stempvoort et al., 2013; Lapworth et al., 2018; McCance et al., 2020; Sérodes et al., 2021; Currell et al., 2022). For instance, carbamazepine is an antiepileptic which has been used as a conservative environmental tracer in several studies, due to its persistence in the environment (Clara et al., 2004; Gasser et al., 2010; Cary et al., 2013). In some cases, the use of microbiological indicators can be useful to identify the septic tanks or WWTP effluents (Katz et al., 2009; Briand et al., 2013, 2017), but their use may be limited in groundwater due to the attenuation capacity of the aquifer matrix (Li et al., 2015). Finally, some tracers such as gadolinium are usually used to assess urban wastewater discharge in surface waters but can also be detected in groundwaters (Knappe et al., 2005; Kulaksız and Bau, 2011; Brünjes et al., 2016; Johannesson et al., 2017; Boester and Rüde, 2020). Gadolinium chelates are used as contrast

agents in magnetic resonance imaging (MRI). These chelates are very stable and are not supposed to be metabolized by the human body. The excreted molecules are not processed nor degraded by conventional WWTP (Lawrence et al., 2009; Boester and Rude, 2020) and can be found in the aquatic environment (Rabiet et al., 2009; Lawrence and Bariel, 2010; Kulaksız and Bau, 2011; Merschel et al., 2015; Hatje et al., 2016). Gadolinium can be used as a conservative tracer for anthropogenic input of WWTP effluent in the hydrological cycle (Möller et al., 2000; Ebrahimi and Barbieri, 2019). While promising, as has been shown with its application in surface water, gadolinium is rarely used as a tracer for urban effluents in groundwater.

In this article, we explore the potential tracers that can be used to detect weak signals of the first signs of contamination in drinking water supply wells. We address this issue by investigating the spatial extent of a treated WWTP effluent plume in a small catchment area based on a multi-tracer approach. A selection of typical tracers of WWTP effluents is chosen, including hydrogeochemical tracers (Cl^- , PO_4^{3-} , Br/Cl , B , Gd), stable boron isotopes ($\delta^{11}\text{B}$), and pharmaceutical compounds. The study area is located in a zone where agricultural activities and sources of urban effluents are present. The tracers were therefore selected to track only urban effluents and their associated emerging contaminants. Other tracers such as NO_3^- or $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ are excluded from this study as they are heavily influenced by agricultural activities. We propose a critical assessment of the efficiency of the selected tracers to delineate the WWTP effluent plume extent. The aim of the present research is to increase our knowledge of the occurrence, fate, and tracing methods for emerging contaminants.

2. Site setting:

2.1. Geological setting

The Vistrenque aquifer is located in the South of France. With a 325 km² surface area, approximately 14 million m³/y is abstracted for drinking water supply, 4-9 million m³/y for irrigation, 2 million m³/y for industry and 2-3 million m³/y for personal supply in 2010 (Sassine et al., 2015). This resource supports the economic activity surrounding Nîmes Metropolis. The shallow alluvial aquifer is composed of sands, gravel, and pebbles in a sandy-carbonated matrix, deposited by the paleo-Rhône River during the Plio-Quaternary period (Villafranchian, 3.5-1.0 Ma). Its thickness ranges from 10-15 m in the upgradient part to 30 m in the downgradient part, (Poul et al., 1975).

The Garrigue area, made of lower Cretaceous limestones (136-130 Ma), borders the Vistrenque aquifer on its NW limit (**Figure 1C**). The limestones were fractured and folded during the Pyrenean orogeny (Séranne et al., 1995; Benedicto et al., 1996). During the Oligocene, the Nîmes Fault acted as a normal listric fault and created a NE-SW trending basin. The Vistrenque hemi-graben was filled with syn-rift Oligocene-Aquitainian and post-rift Miocene sediments.

Miocene Burdigalian outcrops can occasionally be found adjacent to Garrigues limestones. During the Lower Pliocene transgression, a thick layer of Plaisancian marine clays and marls were deposited (> 300 m). These sediments correspond to the substratum of the Vistrenque aquifer. Above the lower pliocene sediments were deposited the villafranchian alluvial sediments by anastomosed rivers linked to the paleo-Rhône alluvial plain (Pantel, 2000). Quaternary deposits made of loess, silt, and recent alluvial sediments locally confine the Villafranchian aquifer.

2.2. Local hydrogeology of the study site

The sampling site is located in the upstream part of the Vistrenque aquifer (**Figure 1A**). The average precipitation in this area is about 700 mm/year (<http://pub-litheque.meteo.fr/>) at the weather station of Nîmes Courbessac (10 km from the study site). The area is subject to a Mediterranean climate, with most of the precipitations occurring between autumn and winter. The recharge of the groundwater primarily occurs through precipitation where the aquifer is unconfined. With 25-30% of effective rainfall, the annual recharge rate may be estimated between 180-220 mm (Pantel, 2009).

The main aquifer formation studied is the Villafranchian alluvial sediments. This aquifer has a transitivity ranging from 1.10^{-2} m²/s to 1.10^{-4} m²/s (Poul et al., 1975; Pantel, 2009). A second karstic aquifer, made of massive Hauterivian and Barremian limestones, outcrops in the northern part of the area (Garrigue). At the Garrigue's border, the Villafranchian alluvial sediments are covered by colluvium and the aquifer becomes semi-captive (**Figure 1C**). The marked topography also shows an NNW-SSE incision of the limestones, corresponding to the filling of a paleo-valley by Quaternary sediments. Lateral recharge of the Villafranchian aquifer by the Cretaceous limestones was identified in previous studies (Ménillet and Palloc, 1973; Carbon et al., 2005).

In the study site, the thickness of the unsaturated zone varies between 3 and 8 m. According to the piezometric map, a localized high water table is visible at the centre of the area (HYDRIAD, 2015). From there, the groundwater flow is divided into 2 directions: the main one corresponds to the regional flow of the aquifer with a NE-SW direction, and the second one has a NW-SE direction, toward the eastern boundary of the Vistrenque aquifer (**Figure 1A**).

2.3. Hydrography

The study area presents multiple small streams and ditches that drain water from the agricultural fields. These channels are mostly dry during summer. One of the ditches is fed by treated WWTP effluent, discharged into the environment (**Figure 1B**). This ditch flows southward and merges with the Buffalon River, located 2 km south of the effluent discharge point. During the dry season and periods of low rainfall, the effluent does not reach the river but instead infiltrates into the soil, approximately 600 m after the discharge point. This location is labelled as the “Infiltration” point on **Figure 1B**. Hence, 100% of the effluent is infiltrated where the aquifer is unconfined. The infiltration point is identified at the place where an ancient Roman aqueduct buried in the ground crosses the effluent ditch at the centre of the study area (Carbon et al., 2005). A small subsidence is observed directly above the buried aqueduct and can correspond to a preferential infiltration zone.

2.4. Land cover

The Vistrenque Plain is predominantly covered by agricultural activities, which represents 65% of the land use at the study site (CORINE Land Cover, 2018). Approximately 50% of the agricultural lands are dedicated to vineyards, while the remaining half consists of arboriculture, market gardening, cereal growing, olive groves and pastures with livestock. In addition to traditional agriculture, an agro-industrial site (vegetable seed producer for professionals) is situated in the centre of the study site. As there is no intensive livestock farming in the study area, there is no potential overlap of urban contaminants by veterinary pharmaceuticals.

Regarding urban contaminant sources, a WWTP is located in the centre of the study site. The station has a treatment capacity of 1500 population equivalent. The average daily effluent discharge between 2011 and 2021 was 150 m³/d. The discharged effluent flows towards the Buffalon River (**Figure 1A**), where pharmaceutical residues were detected in high concentrations (e.g., 304 ng.L⁻¹ of diclofenac) in previous studies (Sassine, 2014, pp. 92).

In addition to the WWTP, there are dispersed septic tanks throughout the study area, which could also be point sources of emerging contaminants. Individual septic tanks are located near boreholes P3, P4, P7 and P13 (**Figure 1A**). In addition, 6 septic tanks are found in a locality between P5 and WS3. Assuming that around thirty people are connected to these septic tanks, this represents 150 litres per day per points, spread over 3 km².

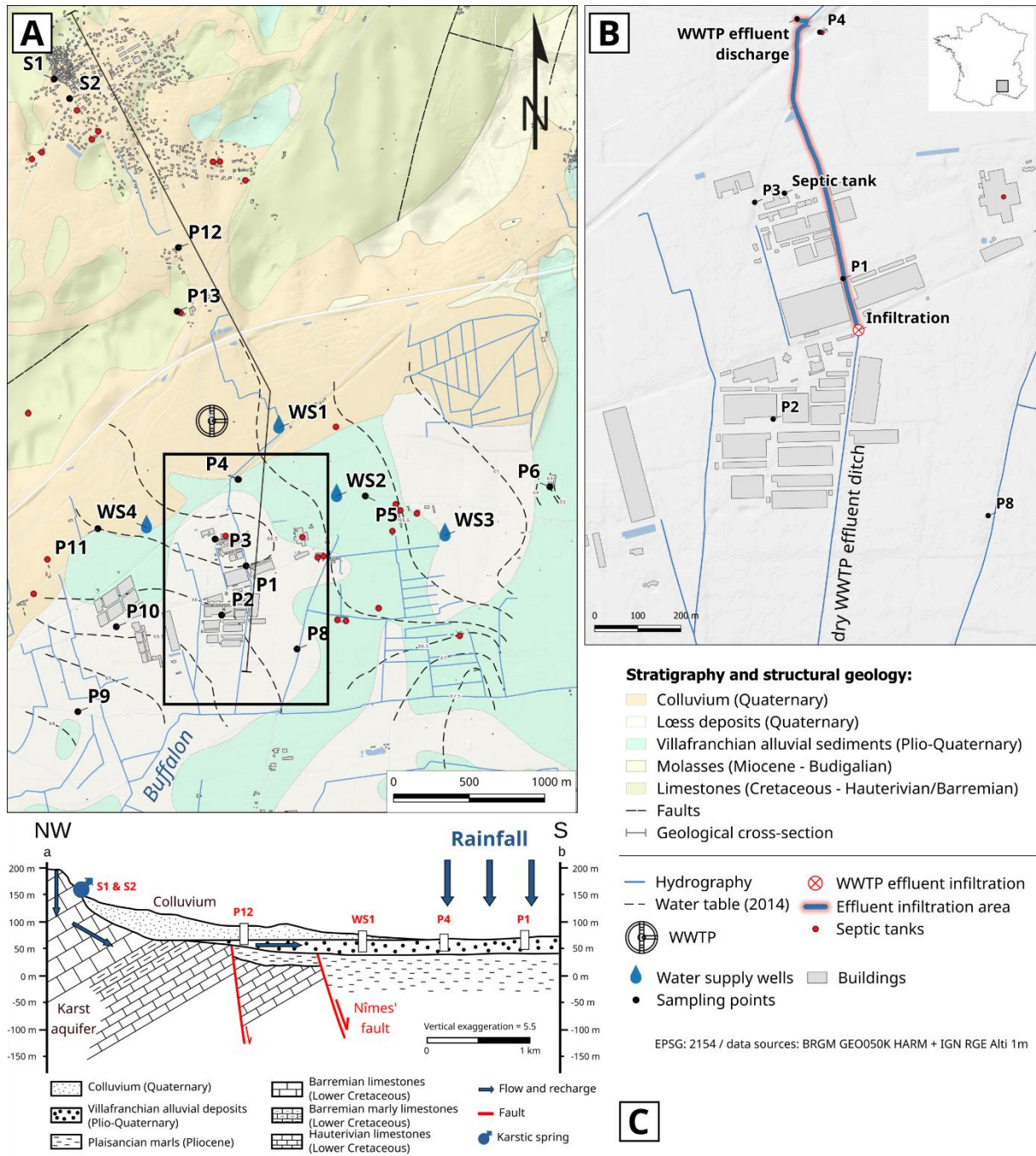


Figure 1 - [A] Hydrogeological map of the study area (water table data from HYDRIAD, 2015). WS1 to WS4 are the Water Supply wells, P1 to P13 corresponds to the groundwater samples, and S1 and S2 are karstic springs, [B] Focus on the centre of the study area (agro-industrial site) near the infiltration point of the WWTP effluent, [C] Geological cross-section from the Garrigues to the Villafranchian aquifer.

3. Material and methods:

3.1. Sampling strategy

Groundwater sampling campaigns were divided into two periods, the dry and wet seasons, following the hydrological cycle. The first campaign was conducted between May and July 2021, and the second one took place between September and November 2022. In total, 4 drinking water supply wells (WS1 to 4), 11 piezometers in Villafranchian aquifer (P1 to P11), 2 piezometers in karstic aquifer (P12 and P13) and 2 karstic springs (S1 & S2) were sampled. The selection of sampling points was based on their relative position to the discharge area of the WWTP effluent (**Figure 1, A & B**).

Groundwater samples were collected using a submersible 2" pump Grundfos MP1 when the piezometers were not already equipped. Each well was purged of at least 3 volumes of the water column until physicochemical parameters stabilized. Physicochemical parameters (temperature, electrical conductivity at 25 °C, pH and oxidation-reduction potential) were measured continuously *in situ* using a WTW 3630 multiparameter in a flow-through cell to prevent contact with the atmosphere.

Alkalinity was determined in the field as CaCO₃ (mg.L⁻¹) using a HACH® SL1000 Portable Parallel Analyser (PPA), equipped with low or high-range total alkalinity chemkey reagents. Based on the pH conditions, alkalinity was converted to HCO₃⁻ concentrations.

Samples of the WWTP effluent were collected during the summer of 2021 and the winter of 2022. A composite sample of the WWTP effluent was produced in November 2022 from 7 consecutive daily samples taken at different times of the day to account for the weekly variability of the effluent discharge.

Analysis of major and minor ions was carried out for both the 2021 and 2022 sampling campaigns. The analyses of pharmaceutical compounds were conducted either during the 2021 campaign, the 2022 campaign, or across both campaigns. Boron, δ¹¹B, and REE were analysed only for 2021, except for the composite WWTP effluent sample, which was analysed in 2022.

3.2. Analytical methods

3.2a Major and minor ions analysis

Water samples were collected using a 60 mL HENKE-JECT® syringe (rinsed 3 times with the sample) and filtered with CA 0.45 µm filters (Sodipro) into 2x60 mL HDPE bottles. The bottle for cation analysis was acidified at pH~3 with HNO₃ (Merck, Suprapur) directly in the field.

Major ions (Cl⁻, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, SO₄²⁻), bromide (Br⁻) and phosphate (PO₄³⁻) ions concentrations were analysed at the University of Nîmes (CHROME laboratory, France) by ion chromatography (Metrohm 930 Compact IC Flex, anion column: Metrosep A Supp 5 - 250/4.0, cation column: Metrosep C 6 - A150/4.0), at 35 °C for anions and 30 °C for cations, at a flow rate of 0.7 mL/min for anions (eluent: sodium bicarbonate 3.2 mM + sodium carbonate 1.0 mM) and 0.9 mL/min for cations (eluent: nitric acid 1.7 mM + dipicolinic acid 1.7 mM). The repeatability of the measurements is 5%.

3.2b Boron concentrations, δ¹¹B and REE

Samples were collected in 125 mL HDPE bottles, following the same field sampling method as described previously for cation analysis.

Boron and Rare Earth Elements (REE) concentrations were determined by Inductively coupled plasma mass spectrometry atomic emission spectroscopy (ICP-OES/AES JY2000) at the Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP) and by ICP-MS (Agilent 7900) at the University of Nîmes. To compare the results of both instruments, 5 samples previously analysed at IPGP were also analysed in Nîmes, with agreement between the two measures of better than 8%.

Boron was extracted from the samples by ion exchange chromatography and isotope ratios were measured by multi-collector-ICP-MS (MC-ICP-MS Neptune, Thermo Scientific) at IPGP, Paris, France, using a direct-injection nebulizer (d-DIHEN, Analab), following Louvat et al., 2019. In addition, the composite WWTP effluent sample was analysed, at Advanced Isotopic Analysis (AIA) in Pau, France. The values are expressed in δ¹¹B (‰), using equation (1), relative to the NBS951 boric acid standard, measured in-between each sample as sample-standard bracketing.

(1)

$$\delta^{11}\text{B} (\text{‰}) = \frac{(\text{}^{11}\text{B}/\text{}^{10}\text{B})_{\text{sample}}}{(\text{}^{11}\text{B}/\text{}^{10}\text{B})_{\text{standard}} - 1} \times 10^3$$

The measurement uncertainty ranges from 0.25 to 0.5 ‰ (2SD).

To assess potential anthropogenic influences, REE abundances were normalized against a reference standard. The reference material used here is the European Average Shale (EAS)

which is recommended for the normalization of REE in environmental and biological samples from Europe (Bau et al., 2018). The expected result of this normalisation is a smoothed curve. If a specific element deviates from this curve, the anomaly can be quantified from the normalised concentration (REE_N) and the interpolated concentration (REE^*) (Knappe et al., 2005; Bau et al., 2018).

The Gadolinium anomaly (Gd/Gd^*) can then be interpolated from the shale-normalised concentrations using the equation (2) (Hissler et al., 2015; Louis et al., 2020; Trommetter et al., 2022).

(2)

$$Gd/Gd^* = \frac{Gd_N}{(0.4 \times Nd_N + 0.6 \times Dy_N)}$$

Where Nd_N is the shale-normalized neodymium (Nd) concentration; Dy_N is the shale-normalized dysprosium (Dy) concentration.

3.2c *Pharmaceutical compounds*

A total of 53 pharmaceutical compounds, including 20 therapeutic categories such as antibiotics, antidepressants, or anticonvulsants, were analysed on groundwater samples and composite WWTP effluent (**Figure 3**). A full list of the pharmaceutical compounds and their therapeutic categories is provided in Supplementary Materials.

Pharmaceutical compounds were analysed following the methods of Gros et al., 2008 and Sassine et al., 2017. Samples were collected in pre-cleaned amber glass bottles, with Teflon-lined caps, rinsed three times by the sample itself. Upon collection, bottles were stored at 4°C before conditioning. In the laboratory, 1000 mL of each sample was spiked with appropriate analytical surrogates to a concentration of 50 ng.L⁻¹. The sample was then filtered with Durapore® 0.45µm PVDF Membrane. Solid Phase Extraction was carried out through Oasis HLB 6 cc (500 mg) LP Extraction Cartridge using a vacuum Visi-Prep (Phenomenex) by the "catch to elute" method. SPE cartridges were rinsed with 5 mL of MeOH, then conditioned with 5 mL of Milli-Q Water. The sample was loaded at ~5 mL/min. Elution was performed with 3x3.5 mL of MeOH, collected in 12 mL glass tubes. The solvent was evaporated under a gentle nitrogen flux and heated at 40 °C in a sample concentrator (Techne). Extracts were reconstituted with 250 µL of Milli-Q-MeOH (95:5) solution spiked with internal standards at a concentration of 50 ppb.

Samples were analysed in triplicates by HPLC-MS/MS (valve unit: FCV-11AL, degassing unit: DGU-20A, liquid chromatography: LC-20AD–XR, autosampler: SIL-30AC, column oven: CTO-20A, Shimadzu LCMS-8040) equipped with a reverse-phase separation system (pre-

column: Polar C18 -2.1 mm, column: Kinetex Polar C18, 100A, 100x2.1 mm -2.6 μm Kinetex), at 40°C, with a flow rate of 0.3 mL/min on a 20 min gradient (aqueous phase A: EUP+0.1% formic acid v/v - organic phase B: MeOH + 0.1% formic acid v/v).

The limits of detection and quantification (LOD and LOQ) were defined as 3 and 10 times the instrument signal-noise ratio, respectively (ICH, 2005). Measurement uncertainty (2SD), LOD and LOQ are provided in Supplementary Materials.

4. Results:

4.1. Physical & chemical parameters

Physical and chemical parameters measured in the field are presented in Table 1.

The electrical conductivity (EC) of groundwater varies significantly, ranging from 554 to 1391 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (median=792 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Based on previous studies, the average EC of the Villafranchian aquifer in this part of the Vistrenque basin is around 800 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Sassine et al., 2015). The effluent from the WWTP shows an EC of 1533 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ measured in summer and 1013 to 1176 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ in the 2 samples collected in winter. The winter sample with the lowest EC was measured after a heavy rainstorm. The septic tank effluent, located near the piezometer P3 and sampled in February 2022, displays the highest EC at 1659 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Table 1 - Physical and chemical parameters, major and minor elements concentrations.

		T	EC	pH	Eh	Cl⁻	Br⁻	Br/Cl
		(°C)	($\mu\text{S.cm}^{-1}$)		(mV)	(mmol.L ⁻¹)	($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	
Water supply								
WS1	2021	16.0	740	7.0	401	0.79	1.7	2.2
	2022	15.9	748	7.1	469	0.84	2.1	2.5
WS2	2021	16.0	796	7.1	437	0.85	3.6	4.3
	2022	16.4	795	7.0	419	0.8	2.3	2.8
WS3	2021	17.0	736	7.1	360	0.93	1.7	1.9
	2022	15.3	746	6.8	414	1.06	1.9	1.7
WS4	2021	15.5	713	7.0	423	0.56	1.2	2
	2022	16.6	739	7.1	461	0.64	1.4	2.1
Villafranchian aquifer								
P1	2021	16.7	1391	7.0	337	3.68	2.7	0.6
	2022	-	-	-	-	-	-	-
P2	2021	16.8	1100	7.1	389	1.99	2.2	1.1
	2022	-	-	-	-	-	-	-
P3	2021	17.0	1137	7.0	399	1.79	2.7	1.5
	2022	-	-	-	-	-	-	-
P4	2021	16.9	1214	7.0	317	2.9	2.2	1.3
	2022	16.4	1105	6.8	320	3.84	2.7	0.7
P5	2021	16.4	798	7.1	360	0.89	2.5	2.8
	2022	18.3	756	6.5	316	0.77	2.2	2.8
P6	2021	16.0	610	7.0	371	0.74	1.3	1.7
	2022	-	-	-	-	-	-	-
P7	2021	16.2	1088	6.9	302	1.36	1.7	1.2
	2022	-	-	-	-	-	-	-
P8	2021	15.2	643	7.1	452	0.45	1	2.2
	2022	15.8	659	6.5	344	0.47	1.2	2.5
P9	2021	16.3	987	7.1	314	1.45	2	1.3
	2022	16.8	800	6.9	274	1.3	2.4	1.9
P10	2021	15.8	703	7.3	385	0.85	1.6	1.9
	2022	19.1	792	6.9	295	1.05	2	1.9
P11	2021	16.5	762	7.0	352	0.62	1.3	2.2
	2022	17.0	742	6.6	321	0.64	1.6	2.4
Cretaceous karst aquifer								
P12	2021	16.0	862	6.9	324	0.52	0.9	1.7
	2022	-	-	-	-	-	-	-
P13	2021	16.5	959	6.8	418	1.16	17.4	15
	2022	-	-	-	-	-	-	-
S1	2021	12.8	921	6.9	336	0.28	0.8	3.1
	2022	13.0	740	7.2	361	0.36	0.5	1.5
S2	2021	13.3	891	6.8	365	0.3	1	3.2
	2022	17.2	554	7.4	419	0.33	0.7	2.2
Urban effluent								
WWTP effluent	2021	23.0	1533	7.7	-	6.03	2.4	0.4
	2022	10.3	1013	7.7	400	5.03	1.6	0.3
WWTP composite sample		11.2	1150	7.1	433	5.29	2.1	0.4
WWTP after storm		12.1	1176	6.9	294	3.16	1.1	0.3
Septic tank		11.6	1659	7.7	238	3.33	2.8	0.9

4.2. Elemental tracers

Based on major ions' analysis, groundwater samples have bicarbonate calcium geochemical facies (Supplementary materials), whereas WWTP and septic tank effluent are sodium chloride type waters. Some groundwater samples tend toward the sodium chloride facies, such as P1 and P2.

On the Vistrenque plain, the chloride reference value " Cl_{ref} ", corresponding to the natural chloride input from evapo-concentrated rainwater infiltration to groundwater, (Grosbois et al., 2000; Huang and Pang, 2011), varies between 0.05 and 1.1 mmol.L⁻¹ (Ladouche et al., 2009; Sassine et al., 2015). Chloride concentration above the Cl_{ref} implies an additional source of Cl^- in the system.

In the study area, the Cl^- concentrations of the groundwater samples range from 0.36 to 3.8 mmol.L⁻¹ (median = 0.85), which is up to 3.5 times the Cl_{ref} . Sampling points showing concentrations above the Cl_{ref} are P13, P9, P7, P2, P3, P1, P4, ranked with increasing Cl^- concentrations.

The average Cl^- concentration of urban effluents is 5.1 mmol.L⁻¹. Similarly to EC, Cl^- concentration of the WWTP effluent may drop just after a rain (here, by half during the sampling campaign).

The Br/Cl molar ratio (mmol/mmol x1000) decreases with increasing Cl^- concentrations (**Figure 2**). The Br/ Cl_{molar} values of groundwater samples range from 0.57 to 4.24, while it is 1.57 for seawater (Cook and Herczeg, 2000). Point P13 has an anomalously high Br/Cl ratio of 15. The samples with the lowest ratios are P1, P2, P3, P4, P7 and P9. The urban effluent also shows a low Br/ Cl_{molar} ratio of 0.34 on average, consistent with previous studies (Vengosh and Pankratov, 1998; Panno et al., 2006; Katz et al., 2011; McArthur et al., 2012).

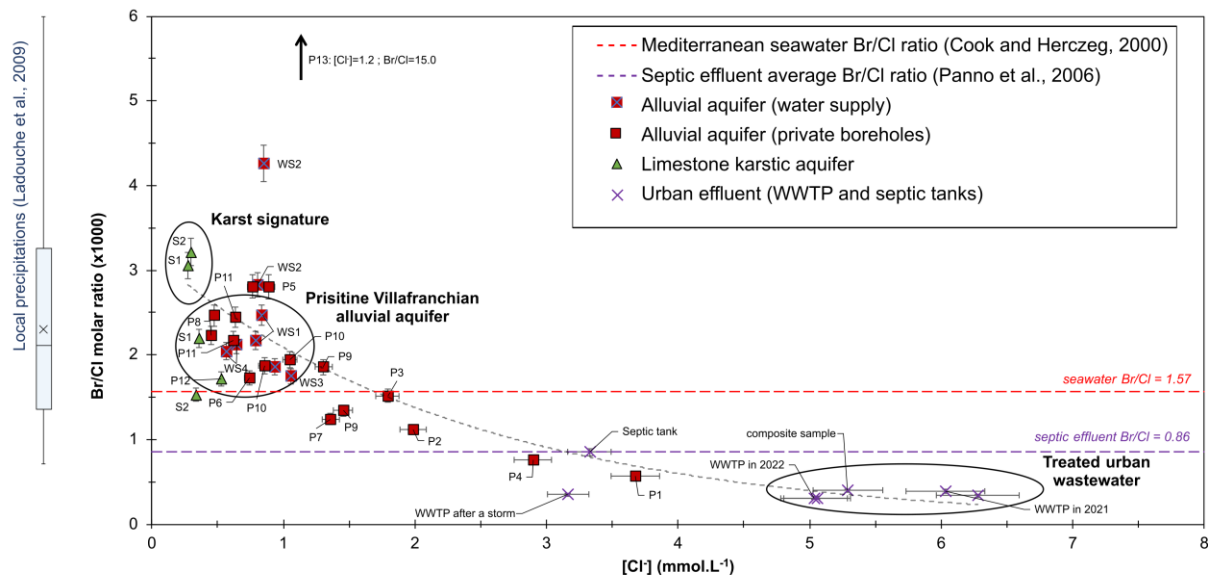


Figure 2 - Plot of the Br/Cl ratio (x1000) versus chloride concentrations (mmol.L^{-1}) from groundwater and urban wastewater samples (err. 5%). Br/Cl ratios of local precipitations derived from Ladouche et al., 2009.

Phosphates were measured in urban effluents, but their concentrations were below quantification limits in groundwater (Supplementary materials).

4.3. Organic compounds

Pharmaceutical compounds were detected in all groundwater samples, except P8 and P12. Caffeine (CAFE), lidocaine (LIDO), epoxy-carbamazepine (ECBZ), fluconazole (FLUCO), carbamazepine (CBZ), sulfamethoxazole (SFMX), tramadol (TRA) and lamotrigine (LAMO) were detected in more than 50% of the groundwater samples. The detection frequencies for each compound were as follows: CAFE (f=91%), LIDO (f=82%), ECBZ (f=77%), FLUCO (f=77%), CBZ (f=73%), SFMX (f=73%), TRA (f=68%), and LAMO (f=55%). Sample concentrations are presented in **Figure 3**.

Here, the concentration of CBZ ranges from 0 to 532 ng.L^{-1} (mean: 98 ng.L^{-1} / median: 18 ng.L^{-1}) (Table 2). Sample P1, the closest to the WWTP effluent infiltration point, has the highest concentrations with a total concentration of pharmaceuticals of $\Sigma_{19} \text{ detected PHARM} = 2027 \text{ ng.L}^{-1}$.

As expected, the composite WWTP effluent shows greater concentrations in pharmaceutical compounds compared to groundwater. FLUCO, CBZ, ECBZ, LIDO, and TRA were exceptions. However, some molecules were only found in the effluent and not in the groundwater, such as escitalopram, ciprofloxacin, verapamil, amitriptyline, ofloxacin, trimethoprim, fluoxetine, diphenhydramine, mefenamic acid, atenolol, erythromycin, spiramycin and warfarin.

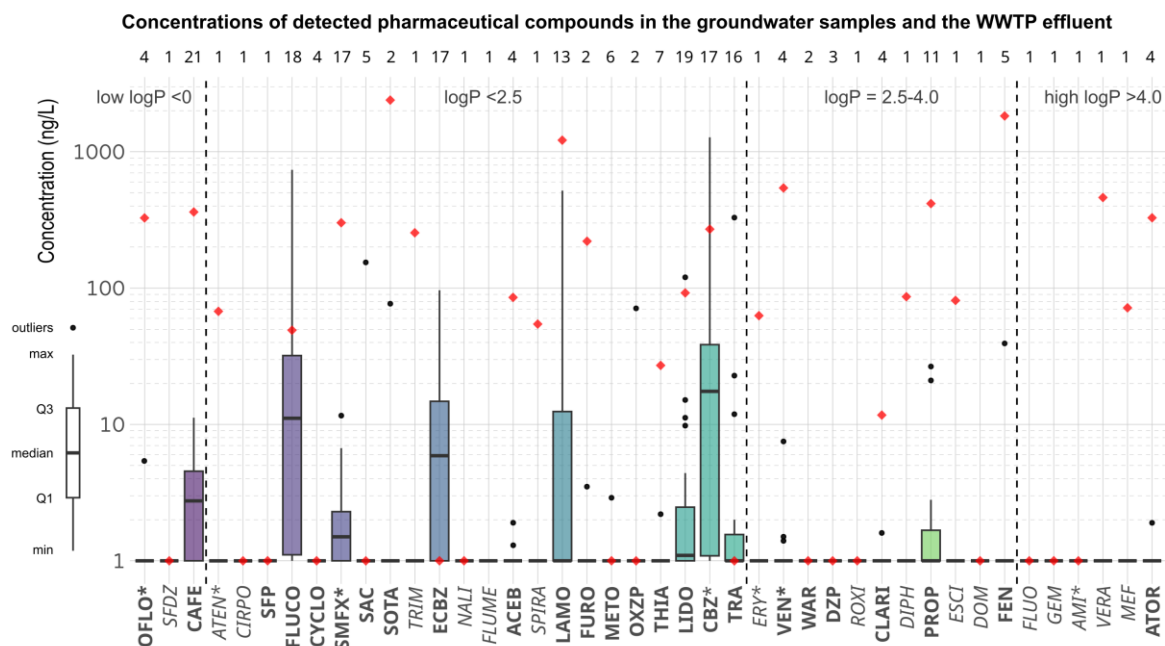


Figure 3 - Concentrations of detected pharmaceutical compounds in groundwater samples (boxplots) and WWTP effluent (red diamonds), classified according to their partition coefficient (logP). The numbers of detections in the groundwater and the effluent are indicated at the top of the graph. Pharmaceutical compounds written in bold are found in groundwater, those written in italic are only detected in the WWTP effluent, and those identified with "*" have a corresponding internal standard (ISTD). The full list of abbreviations is available in Supplementary Materials.

4.4. Boron isotopes and concentrations

The boron concentrations of groundwater samples have an average value of $57 \mu\text{g.L}^{-1}$, with a maximum concentration of $152 \mu\text{g.L}^{-1}$ at the piezometer P4. Boron isotopic signature $\delta^{11}\text{B}$ varies significantly from 4.7 to 33.6‰ (median=23.8‰). The three most B concentrated samples (points P2, P1 and P4, respectively, with increasing boron concentrations) are also the ones with the lowest isotopic signatures (**Figure 4A**). These samples are located near the infiltration point and close to a septic tank (**Figure 1B**).

The WWTP effluent composite sample has a boron concentration of $125 \mu\text{g.L}^{-1}$ and a $\delta^{11}\text{B}$ isotopic signature of 9.4‰. This value is consistent with those found in other studies (Vengosh et al., 1994; Seiler, 2005; Chalk, 2020).

Table 2 - Data for organic tracers (carbamazepine (CBZ) and epoxy-carbamazepine (ECBZ)), REE (neodymium, gadolinium, dysprosium), gadolinium anomaly (Gd/Gd*), boron concentrations and $\delta^{11}\text{B}$. Samples were analysed in 2021, except for the WWTP composite sample analysed in 2022. “ND” not detected, “MQL” method quantification limit, “-” not analysed.

	CBZ (ng.L ⁻¹)	ECBZ (ng.L ⁻¹)	Nd	Gd (ng.L ⁻¹)	Dy	Gd/Gd*	B ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	B RSD (%)	$\delta^{11}\text{B}$ (‰ vs NBS951)	2SD $\delta^{11}\text{B}$ (%)
Water supply										
WS1	17.8	ND	3.4	3.3	1.1	3.5	67.2	4.7	22.02	0.25
WS2	36.4	15.0	5.4	9.5	1.2	8.6	49.9	1.6	23.93	0.25
WS3	14.0	7.9	25.6	11.9	4.5	2.6	48.4	2.5	28.24	0.25
WS4	ND	ND	4.7	1.2	1.4	1.0	25.1	2.1	23.81	0.25
Villafranchian aquifer										
P1	420.0	34.6	0.6	535.1	0.9	871.9	140.1	1.9	7.73	0.25
P2	242.1	21.9	0.2	67.6	0.2	432.8	109.2	2.6	11.38	0.25
P3	22.7	<MQL	2.0	26.7	0.8	41.3	46.2	2.6	27.90	0.25
P4	532.1	39.4	<MQL	84.0	<MQL	-	152.2	2.3	4.65	0.25
P5	38.1	8.4	17.1	12.3	3.2	3.8	48.3	1.5	25.21	0.25
P6	-	-	18.6	5.1	3.8	1.4	26.9	3.4	18.62	0.25
P7	-	-	14.1	13.0	3.5	4.1	42.8	4.7	33.57	0.25
P8	ND	ND	12.7	2.5	4.0	0.7	20.6	1.7	33.42	0.25
P9	24.4	<MQL	7.1	8.8	2.0	5	28.1	2.7	24.25	0.25
P10	9.9	13.0	6.6	7.0	1.8	4.4	18.6	4.5	26.46	0.25
P11	ND	ND	4.5	2.4	1.3	2.1	27.3	2.8	18.9	0.25
Cretaceous karst aquifer										
P12	ND	ND	<MQL	0.47	<MQL	-	31.0	2.0	19.47	0.25
P13	ND	ND	3.6	6.6	0.9	8.2	86.5	3.4	19.14	0.25
Urban effluent										
WWTP effluent (2021)	525.6	106.5	-	-	-	-	-	-	-	-
WWTP composite sample	264.9	75.2	-	-	-	-	124.5	4.6	9.44	0.41

4.5. Gadolinium

The gadolinium anomaly Gd/Gd* in groundwater ranges from 0.7 for P8 up to 872 for P1 (median value of 4.2). Gd anomalies above 1.4-1.8 indicate an anthropogenic input of Gd to the groundwater system (Rabiet et al., 2009; Louis et al., 2020). In the present study, P6, P8 and WS4 show Gd/Gd* values below 1.4 and do not seem to be impacted by the WWTP effluent based on the piezometric data (**Figure 1A**). The highest Gd/Gd* values are observed for all the groundwater samples located at the centre of the study area (**Figure 5B**), while the samples most distant from the infiltration point show lower ratios.

As Nd and Dy concentrations in P4 and P12 were below the analytical quantification limits (Table 2), the Gd/Gd* values for these samples are over-estimated. The Gd/Gd* measurement

can be problematic if one of the elements used for the interpolation is anomalous itself (Bau and Dulski, 1996; Lawrence and Kamber, 2006; Kulaksız and Bau, 2011). Therefore, P4 and P12 were not included in the discussion about Gd/Gd*.

The composite WWTP effluent sample was only analysed for Gd concentration, therefore no Gd/Gd* anomaly could be calculated for this sample.

5. Discussion:

5.1. Identification of a WWTP effluent plume

5.1.1. Geochemical evidence for the WWTP effluent infiltration into the aquifer

Samples collected near the assumed infiltration point show a relatively high EC compared to EC of groundwater in the same formation and at the same depth. These samples are marked by high Cl⁻ concentrations above the Cl_{ref} of 1.1 mmol.L⁻¹ (Table 1).

From the Br/Cl molar ratio vs chloride concentration diagram (**Figure 2**), an average Br/Cl ratio of 1.90 for the non-impacted Villafranchian groundwater can be defined, consistent with the Br/Cl ratio of rainwater in the south of France and its seasonal variations (Ladouche et al., 2009). The karst Br/Cl is similar to the Villafranchian ratios and fits also within the range of the regional rainwater Br/Cl variations. The samples WS2 of 2021 and P13 have a higher Br/Cl ratio than the other groundwater samples. This could indicate another source of Br, such as anthropogenic contribution of particulate matter and halogens to the atmosphere, or the use of Br-based fertilizers (Alcalá and Custodio, 2008). The Br/Cl increase could also be attributed to the release of gaseous bromide in the atmosphere, linked to forest-burning during summer (Ladouche et al., 2009). Sample P13 is located less than 10 m from a private swimming pool. Depending on the disinfection type (chlorinated or brominated), swimming pools emptying could be a local source of Br within the aquifer, as brominated swimming pool waters should have higher Br/Cl ratios (Richardson et al., 2010).

The treated urban effluent seems to form a coherent endmember, with a depleted Br/Cl ratio of 0.34 and high chloride concentration. The Br/Cl molar ratios of the groundwater samples suggest a mixing trend between the non-impacted Villafranchian groundwater and urban effluents. This suggests an infiltration of the WWTP effluent into the aquifer, with a sufficiently large volume to impact the groundwater chemistry. Samples below the seawater Br/Cl ratio (1.57) can be considered as impacted by the WWTP effluent, as no other source of depleted Br/Cl ratio has been identified in the area.

Considering an average Br/Cl ratio of 1.90 for the non-impacted Villafranchian aquifer and a Br/Cl ratio of 0.34 for the WWTP effluent, the proportion of effluent in the mix can be calculated (Vengosh and Pankratov, 1998). For the samples P1, P2, P3 and P4, the urban endmember contributes to respectively 67%, 32%, 14% and 58% of the water. Sample P1, closest to the supposed infiltration zone, has the highest contribution of WWTP effluent. As expected, the urban effluent fraction decreases with increasing distance from the infiltration point towards P2. This observation appears to be consistent with the piezometric map showing a main groundwater flow direction towards the SE (**Figure 1A** and **6**). The increase in WWTP effluent contribution at P4 suggests a second groundwater flow direction, towards the NW. Although P3 is close to the infiltration point, it is not located within the main groundwater flow, and therefore less influenced by the WWTP effluent. The contaminant transport and the shape of the plume seems to be related to the water table high identified on the piezometric maps.

5.1.2. Use and limitation of boron isotopes

While the study area is only 7 km², the $\delta^{11}\text{B}$ isotopic signature of groundwater samples highlights a significant variability. The local karst aquifer isotopic signature at 19.0 ‰ can be defined from the samples P11, P12 and P13 (**Figure 4**), in good agreement with the carbonate $\delta^{11}\text{B}$ endmember defined in another study of groundwaters in SW France (Négrel et al., 2012). Sample P8, located at the southern border of the area, hence disconnected from the karst aquifer, represents the Villafranchian endmember with a $\delta^{11}\text{B}$ of 33.4‰. More important rainfall contribution could explain the higher $\delta^{11}\text{B}$ signature of the Villafranchian, as coastal precipitations $\delta^{11}\text{B}$ signature is influenced by seawater (Millot et al., 2010). Most of the samples show an isotopic signature comprised between the karst and Villafranchian signatures (19 ‰ and 33.4‰), suggesting that the alluvial aquifer waters are naturally influenced by lateral recharge from the karst aquifer. However, samples P3, P5, P7, WS1, WS2 and WS3 have slightly higher boron concentrations than P8. This may suggest another source of boron, linked to the use of fertilizers (Widory et al., 2005), or a mixing with an enriched source of boron, such as urban effluents (Cary et al., 2013).

Some of the groundwater samples, such as P1 and P4, have a slightly lower $\delta^{11}\text{B}$ isotopic signatures compared to the WWTP and are identified as impacted by the WWTP effluent with the Br/Cl ratio. This may suggest a variability in the isotopic signature of the effluent depending on the amount and origin of B-containing products (Guinoiseau et al., 2018), or a dilution of the WWTP $\delta^{11}\text{B}$ signature by rainwaters during rainy periods. Downstream of the WWTP outlet, low $\delta^{11}\text{B}$ signatures indicate a clear impact of WWTP effluent for P1, P2 and P4. Although P3, P7 and P9 do not have a significantly low $\delta^{11}\text{B}$ signature, they plot on mixing

trend between pristine groundwater and the urban effluent end member on the Br/Cl plot. This suggests two mixing lines on the $1/B$ - $\delta^{11}B$ plot (**Figure 4A**): the first one, from P7 to the WWTP effluent, and the second one from P8 and the WWTP effluent. Based on these mixing lines, WS1, WS2, WS3 and P5 could be impacted by the WWTP effluent.

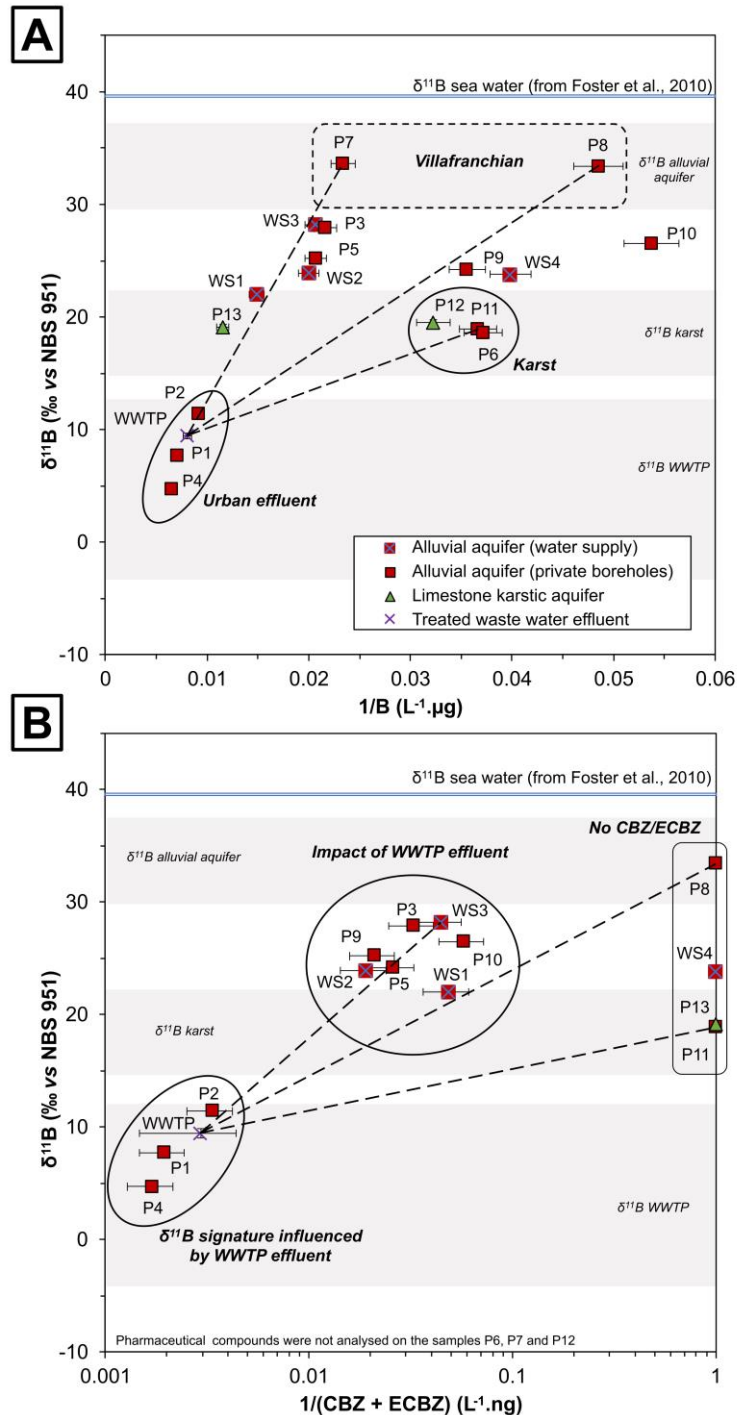


Figure 4 - [A] Variations of boron isotopic signatures $\delta^{11}B$ (‰ vs NBS951) and $1/B$ concentrations ($L/\mu g$) [B] Comparison of boron isotopic signatures $\delta^{11}B$ (‰ vs NBS951) and $1/(\text{carbamazepine} + \text{epoxy-carbamazepine})$ concentrations (L/ng) for groundwater and urban effluents samples. Boron isotopic signatures for WWTP from Chalk, 2020.

The impact of the urban effluent end member on the boron isotopic signature appears to diminish rapidly as the distance from the infiltration point increases. Only P1, P2 and P4 show a clear impact of the WWTP effluent. This could be due to the gradual dilution of the plume of contaminants with the groundwaters, in the absence of a real contrast in B concentration between pristine groundwaters and WWTP effluents (only 5 times more B concentrated in average). Boron concentrations may suggest that P5, WS1, WS2 and WS3 are impacted by WWTP effluent, but more evidence is needed to confirm this observation. In this case study, while $\delta^{11}\text{B}$ clearly highlights the occurrence of a WWTP plume, it does not seem sensitive enough on its own to delimit the plume extent.

5.1.3. Combination with organic tracers

Within the most detected pharmaceutical compounds in groundwater (i.e., CAFE, LIDO, CBZ, ECBZ, FLUCO, SFMX, TRA and LAMO), CBZ and its metabolite ECBZ, are very persistent in the environment, thus being good tracers of anthropogenic sources (Clara et al., 2004). CBZ+ECBZ concentrations and $\delta^{11}\text{B}$ are presented in **Figure 4B**. P1 and P2, samples closest to the infiltration point, have the lowest $\delta^{11}\text{B}$ signatures and the highest concentrations of CBZ+ECBZ, pinpointing the impact of the WWTP effluent. Although WS1, WS2, WS3, P3, P5, P9, and P10 do not have particularly low $\delta^{11}\text{B}$ signatures, the presence of significant carbamazepine concentrations (i.e., $\sim 30 \text{ ng.L}^{-1}$) highlights the influence of the urban end member on these samples. Note that the lack of sensitivity of $\delta^{11}\text{B}$ alone in tracing the extent of the plume is linked to the low variability of B concentrations, over barely one order of magnitude, whereas CBZ+ECBZ concentrations vary over 3 orders of magnitude (**Figure 4A and 4B**). While WS1, WS2 and WS3 were not considered as impacted by the effluent on the Br/Cl model, the presence of pharmaceutical compounds clearly highlights the extent of the plume to these points. P4 also has higher concentrations of CBZ compared to other groundwater samples located closer to the infiltration area, such as P1, and have higher total CECs concentrations than the observed WWTP effluent itself. These observations, combined with the boron concentrations, suggests either a variability in the B and CBZ concentrations of the WWTP effluent, or a local source of contaminants such as septic tanks. Indeed, sample P4 is a borehole in a private property that has on-site sanitation in the directed vicinity (<10 m) of the borehole, which could be a point source for pharmaceutical compounds in this section of the aquifer. Due to accessibility constraints, this septic tank effluent could not be sampled. Nevertheless, the discharge rate of a single septic tank is negligible with respect to that of the WWTP at the global scale, but its impact on the groundwater could nonetheless be detected locally with the CECs.

5.2.4. Gadolinium as a conservative tracer

All samples showing Br/Cl, $\delta^{11}\text{B}$ or CBZ+ECBZ contamination have Gd/Gd* values higher than 1.8, indicating mixing with WWTP effluent. By coupling Gd and Cl⁻ concentrations, a mixing trend can be observed between the WWTP effluent and the non-impacted alluvial endmembers (**Figure 5**). This mixing trend suggests that Gd has a conservative behaviour in the aquifer. It should be noted that P4 is aligned with the mixing trend between the non-impacted alluvial endmember and the WWTP effluent.

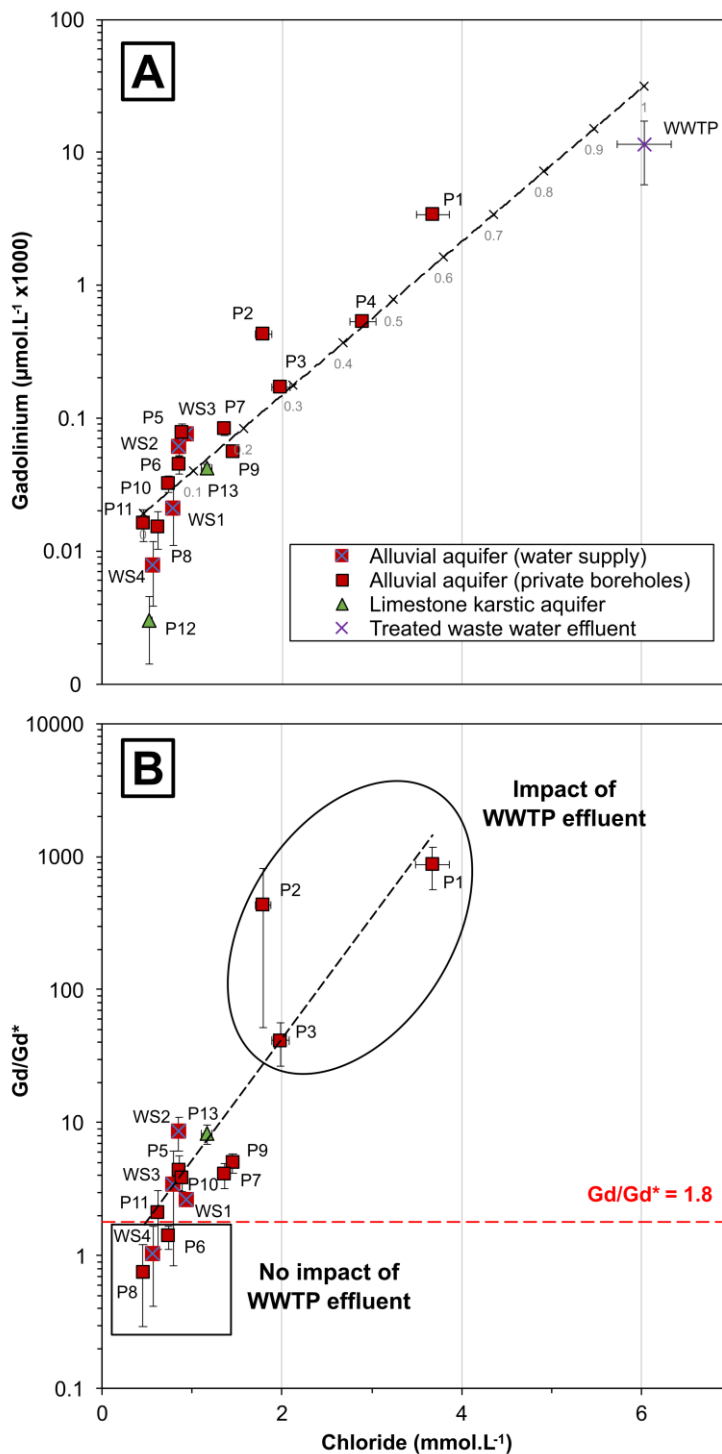


Figure 5 – [A] Correlation between gadolinium and chloride concentrations and derived mixing fractions, [B] Gd/Gd* anomaly for groundwater samples. P4 and the WWTP effluent are not included.

Overall, $\delta^{11}\text{B}$, Gd and CBZ are complementary to assess the spatial extent of the WWTP plume. Gd and Gd/Gd* show a large range of concentrations and can be considered as a reliable tracer of WWTP effluent. Based on the Cl-Gd relationship, the contributions of the WWTP effluent for P1, P2, P3 and P4 are respectively: 70%, 42%, 29% and 45%. These results are similar to those obtained with the Br/Cl ratio.

5.3. Critical assessment of the different tracers

Based on the Br/Cl ratio alone, an influence of urban effluent infiltration in groundwater is observed. P1, the closest to the infiltration point, is the most impacted by the WWTP effluent signature, followed by P4, P3 and P2. While efficient, this tracer alone does not have sufficient resolution to highlight impacted wells with a Br/Cl value above 1.5 (**Figure 2**).

Although phosphates can be a tracer of urban effluents (Huang et al., 2020), the absence of significant concentrations in groundwater makes them unsuitable for this study area.

The boron concentrations and isotopic signatures provide complementary information to the Br/Cl ratio. They confirm the occurrence of WWTP effluent mixing within the aquifer. However, this tracer also does not have sufficient resolution to delimit the extent of the plume, due to the lack of real contrast in the context of this study between the B concentrations of WWTP effluent and of the non-impacted alluvial aquifer. Only points closest to the infiltration point show a signature towards the WWTP endmember. Locally, boron concentrations and $\delta^{11}\text{B}$ can be modified. The proximity of the P4 with a septic tank could be the reason for the slightly higher boron concentrations and a lower $\delta^{11}\text{B}$ signature. Without further data, $\delta^{11}\text{B}$ alone cannot be used to characterize the plume. In particular, the variability of the $\delta^{11}\text{B}$ signature of the WWTPs should be considered (Vengosh et al., 1994; Seiler, 2005), and the fact that this signature can change through time (Guinoiseau et al., 2018), depending on the anthropic B sources and uses.

The pharmaceutical tracers, in particular CBZ and ECBZ, seem more reliable for assessing the plume extent. By pairing CBZ concentration and $\delta^{11}\text{B}$, it is now possible to identify impacted samples which had not been identified as being impacted by the WWTP effluent with the Br/Cl. Nevertheless, the use of pharmaceutical tracers also has limits. Although patients taking CBZ are prescribed a daily dose, and it is a persistent molecule, average effluent concentrations may have inter-annual variability. Pharmaceutical tracers are also sensitive to point source contamination, such as septic tanks, both of which must be taken into account during the interpretation.

In the study area, the origin of excess Gd is due to WWTP effluent. Although septic tanks can have a local influence on groundwater (e.g. sample P4), gadolinium can be used to minimise these sources of local contamination when delimiting the WWTP plume. Pairing the Gd, Gd/Gd* and Cl⁻ concentrations shows that Gd could be used as a conservative tracer for assessing plume extent in groundwater. Gd needs to be paired with other tracers, according to the local hydrogeological context, to provide better evidence of mixing processes. The origin of Gd in WWTP is linked to the presence of magnetic resonance imaging facilities, which are not present in every urban area, limiting its use as tracer of anthropogenic effluents for small towns and villages.

Each of the tracers used in this study has its specificities and limitations, as they indicate different types of anthropic effluents to the groundwaters, but their combination efficiently increases the resolution of the anthropogenic plume impact and extend as well as its origins.

The WWTP plume shape and extent have been defined based on the multi-tracer approach (**Figure 6A**). Here, the following criteria for water being impacted by WWTP effluent were used: Br/Cl<1.6, $\delta^{11}\text{B}$ <12‰, detection of carbamazepine, and Gd/Gd*>1.8. Samples P1, P2 and P4 meet all the criteria, while $\delta^{11}\text{B}$ did not reveal the plume signature on P3 and P9. Finally, WS1, WS2, WS3, P5 and P10 were considered part of the plume based on organic tracers only. Thus, the shape and extent of the plume was more precisely defined when all tracers were combined. The WWTP plume shape is consistent with the piezometry (**Figure 1A and 6**), following the main NE-SW flow. A second direction, with an E-W orientation, extends towards WS2 and WS3. From WS3 to P9, the plume is 3 km long, and appears to extend outside the study area towards the SW.

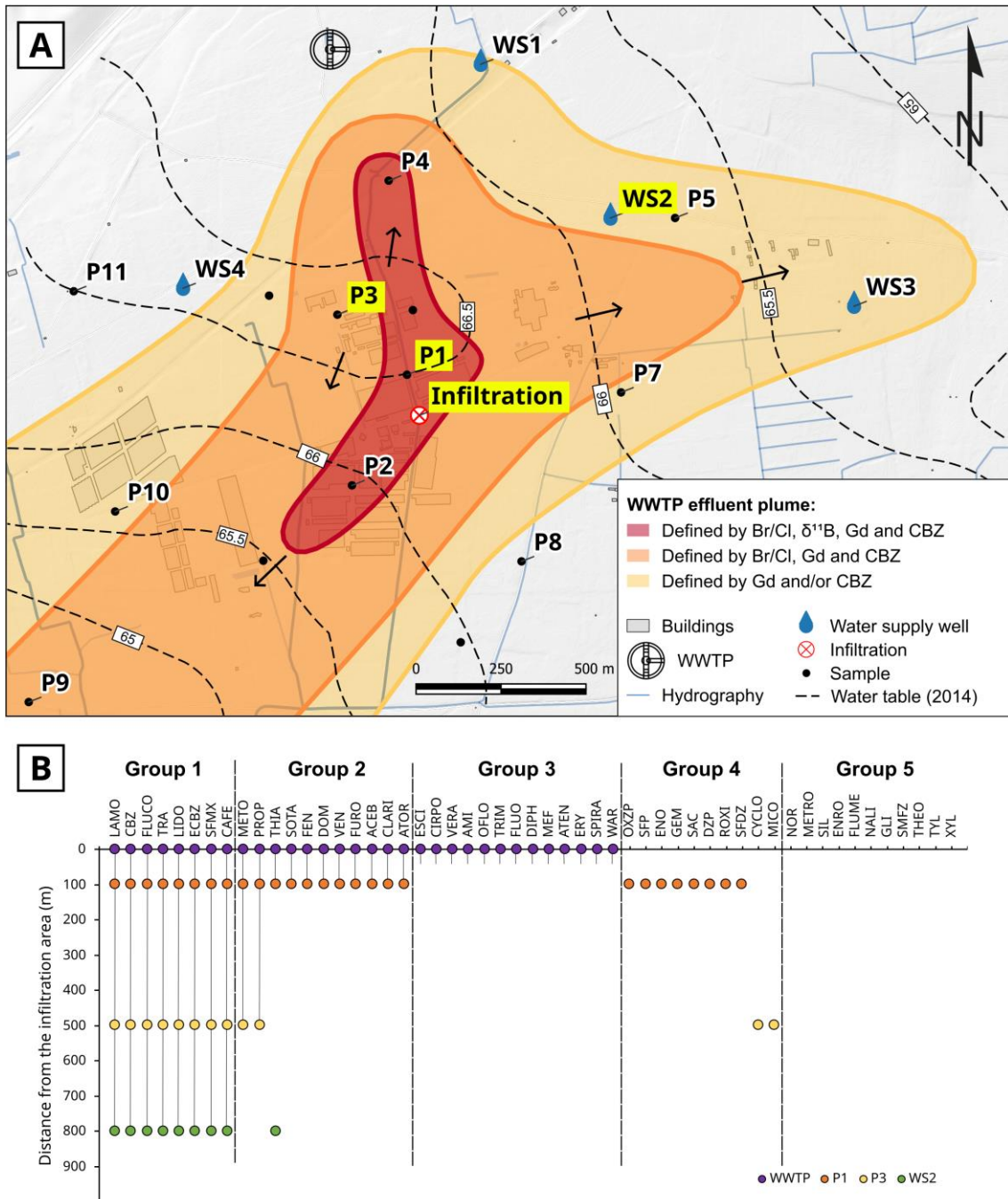


Figure 6 - [A] Plume spatial extent based on the multi-tracer approach. The areas depend on the number of tracers which were used to detect the WWTP effluent plume [B] Evolution of the detected pharmaceutical compounds along the plume transect. Selected samples are highlighted on the map.

5.4. Degradation of the pharmaceutical compounds along the plume

The occurrence of pharmaceutical compounds along the plume also provides information on their degradation in the environment. Several mechanisms can affect pharmaceutical residues during their travel time in surface water or their transfer through the unsaturated zone. These processes include sorption (and desorption) on organic or mineral particulate phases, hydrolysis, biodegradation, and UV photodegradation (only in surface water) (Khan et al., 2020; Bavumiragira et al., 2022). Depending on the intensity of these processes and their properties, pharmaceutical compounds can be mineralized, partially degraded, or not degraded at all. The presence or absence of pharmaceutical compounds was compared to the WWTP effluent, P1, P3 and WS2 samples (**Figure 6B**). These samples are considered to be representative of the evolution of the plume with distance from the infiltration point.

Based on this approach, five groups of pharmaceutical compounds were defined:

- Group 1 are compounds detected in both the effluent and all 3 selected groundwater samples. It includes carbamazepine, epoxy-carbamazepine, caffeine, lamotrigine, fluconazole, tramadol, lidocaine, and sulfamethoxazole. Most of these compounds were already reported in previous studies as potential tracers for the evaluation of wastewater impact on groundwater (Cary et al., 2013; McCance et al., 2018, 2020).
- Group 2 are compounds detected in the effluent and P1. This group includes metoprolol, propranolol, thiabendazole, sotalol, fenofibric acid, domperidone, venlafaxine, furosemide, acebutolol, sulfapyridine, clarithromycin and atorvastatin. These compounds are only found close to the infiltration area, suggesting rapid attenuation within the soil/aquifer system.
- Group 3 are compounds only detected in the WWTP effluent and are not found in groundwater. These compounds show a total attenuation in their migration through the unsaturated zone, suggesting mechanisms such as sorption or biodegradation (Kodešová et al., 2016; Gworek et al., 2021).
- Group 4 are compounds detected in groundwater samples close to the infiltration area, but not detected in the WWTP effluent. This could be due to variable concentrations of these pharmaceutical compounds in the effluent, that could for example be due to a variable number of people under treatment, with a delayed environmental remanence. Note that WWTP effluents and groundwaters were not sampled at the same date.
- Group 5 are compounds that were not detected in this study, in either the effluent or groundwater. These compounds may be absent from the WWTP influent or be degraded by the WWTP.

By highlighting these groups, emphasis can be placed on group 1 and 2 for the use of pharmaceutical compounds as co-tracers to delineate WWTP plume, in addition to conventional geochemical and isotopic tracers.

6. Conclusion

The present multi-tracer approach based on geochemical, isotopic, and organic data appears to be a reliable method to study the infiltration of WWTP effluent in groundwater.

Conventional analyses such as electrical conductivity, chloride concentrations and Br/Cl ratio are sufficient to detect the presence of a plume due to the strong urban influence near the infiltration point. However, these tracers become less efficient as the plume fades away with increasing distance from the infiltration point. This limitation can be overcome by using complementary tracers such as $\delta^{11}\text{B}$, contaminants of emerging concern (CECs) such as carbamazepine (CBZ), or REE such as gadolinium (Gd).

In the study area, the influence of the plume is still visible up to 1.5 km downstream, both in Gd and CBZ concentrations. By coupling $\delta^{11}\text{B}$ and CBZ, some samples that were not detected with conventional tracers are revealed to be impacted by the WWTP plume. Among these points are two drinking water supply wells, both showing signs of contamination. However, pharmaceutical compounds concentrations may be impacted by degradation or by mixing with point-source contamination, such as septic tanks. Organic tracers are also unreliable on their own and should therefore be combined with geochemical or isotopic tracers.

Gadolinium proved to be a conservative and reliable tracer for the detection of WWTP effluent plume. Gd shows a good correlation with chloride content and resulted in similar mixing proportions to the ones calculated with CBZ or boron. Other recent studies have reported that Gd is a strong indicator of surface-groundwater interactions and more reliable than most organic tracers (Boester and Rde, 2020).

The attenuation study of pharmaceutical compounds along the plume could also provide valuable insights into the transfer and fate of CECs within groundwater, while providing efficient tools for monitoring contamination in the sub-surface environment.

Points à retenir de l'article :

Dans cet article, la présence d'un panache d'effluent d'eau usée traitée dans la nappe a pu être mise en évidence à l'aide de l'approche multi-traceurs :

- Des traceurs spécifiques à l'identification d'effluents urbains ont été sélectionnés afin de focaliser l'étude sur la STEU. Ces traceurs sont le rapport molaire Br/Cl, les concentrations élémentaires en chlorures et bore, la signature en $\delta^{11}\text{B}$, les résidus pharmaceutiques et la concentration en gadolinium.
- Chaque traceur géochimique et isotopique permet de mettre en évidence un mélange entre l'eau de la nappe et les effluents de la STEU. Cependant, une atténuation rapide du signal, liée à la dilution progressive avec l'eau de la nappe, réduit la résolution et l'efficacité des certains traceurs. Par exemple, dans le cas de cette étude, la signature en $\delta^{11}\text{B}$ seule ne permet pas d'identifier l'étendue spatiale du panache.
- L'ajout des traceurs organiques permet de palier les problèmes des traceurs géochimiques et isotopiques. L'étendue spatiale du panache peut être contrainte précisément grâce à l'occurrence de résidus pharmaceutiques issus de la STEU dans les forages.
- Plusieurs molécules ont été identifiées sur la majorité des forages : la carbamazépine (et son métabolite époxy-carbamazépine), la caféine, la lamotrigine, le fluconazole, le tramadol, la lidocaine et le sulfaméthoxazole.
- Certaines molécules n'ont été retrouvées qu'à proximité directe du point d'infiltration, à savoir le métoprolol, le propranolol, le thiabendazole, le sotalol, l'acide fénofibrique, la dompéridone, la venlafaxine, le furosémide, l'acébutolol, la sulfapyridine, la clarithromycine and l'atorvastatine. D'autres n'ont été retrouvées que dans l'effluent et pas dans la nappe, indiquant une atténuation avant infiltration ou lors du transfert dans la zone non saturée (photo-dégradation, sorption, biodégradation, etc.).

Chaque pharmaceutique possède des propriétés propres (coefficient de partition hydrophile/lipophile, poids moléculaire, la charge, biodisponibilité, etc.). L'étude de ces molécules et des métabolites associés permettrait une meilleure connaissance du devenir des contaminants émergents dans l'environnement, ainsi qu'une meilleure compréhension de leur transfert au sein des aquifères.

6.2 Transfert et dégradation des molécules organiques le long du panache

6.2.1 Le gadolinium comme traceur du suivi des résidus pharmaceutiques

L'étude du panache de contaminants sur le secteur de Pazac a permis de mettre en évidence la présence d'une anomalie en gadolinium (Gd) sur certains points d'eau souterraine.

Afin d'observer cette anomalie, les concentrations en terres rares ont été normalisées par rapport au European Average Shale (EAS). Ce standard est recommandé pour normaliser les terres rares dans les études environnementales en Europe (Bau et al., 2018). Les profils des terres rares normalisés sont présentés en **Figure 6.7**. Les forages P1, P2, P3, P4 et l'effluent de station d'épuration montrent un pic de gadolinium sur le profil de terres rares (**Figure 6.7, A**). L'anomalie en gadolinium Gd/Gd^* calculée pour ces points est supérieure à 100 (**Tableau 2, article 1**). Cette anomalie ne peut être expliquée que par un apport extérieur de Gd, via l'effluent de station d'épuration. Ces points d'eau souterraine sont localisés à proximité immédiate de la zone d'infiltration identifiée sur le secteur d'étude. Les captages WS2 et WS3, ainsi que les points P5, P7, P9, P10 et P13 montrent également une anomalie positive en Gd (**Figure 6.7, B**). La valeur de Gd/Gd^* est supérieure à 1.4. Bien qu'elles ne soient pas aussi significatives que pour les précédents forages, ces anomalies pourraient indiquer une contribution de l'effluent de la STEU. Enfin, les captages WS1 et la WS4, ainsi que les forages P6, P8, P11 et P12, ne présentent pas d'anomalie en Gd (**Figure 6.7, C**). WS1, WS4 et P11 sont implantés sous couvertures de colluvions et influencés par une recharge latérale par le karst. Le point P8 est en bordure sud de la zone d'étude et est alimenté par des écoulements en provenance des Costières au sud. Le point P6, localisé à l'est, est le point le plus distant et le forage le plus profond dans le Villafranchien ($p= 25$ m). Le panache ne semble pas s'étendre aussi loin et se serait suffisamment atténué pour ne plus avoir de signal avec le Gd.

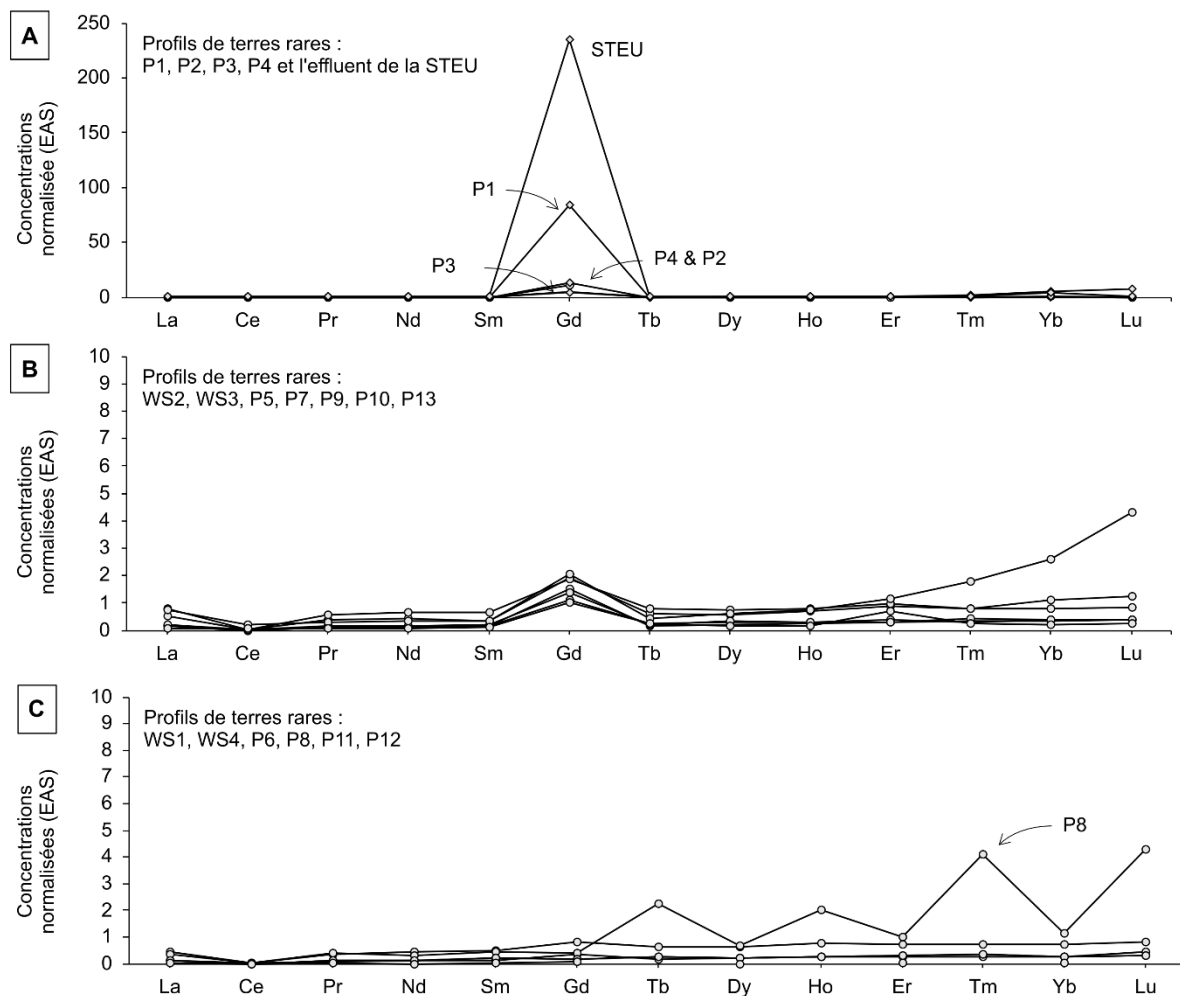


Figure 6.7 - Profils normalisés des terres sur les eaux souterraines et l'effluents de station d'épuration. [A] Échantillons montrant une forte anomalie positive en Gd, [B] Échantillons montrant une faible anomalie positive en Gd, [C] Échantillons ne montrant pas d'anomalie en Gd. Les valeurs en Eu ne sont pas présentées sur les profils car elles présentent une anomalie positive probablement liée à des interférents de Ba.

La corrélation entre les concentrations en Gd et celles en chlorures souligne le caractère conservatif du gadolinium (**Figure 5, article 1**). La limite d'utilisation du gadolinium réside dans les faibles concentrations analysées (de l'ordre de la dizaine de ppt en moyenne), ce qui le rend particulièrement sensible lorsque l'on s'éloigne trop de la source anthropique.

Il a été montré dans le **Chapitre 4** que les teneurs en Cl^- supérieures au Cl_{ref} sont majoritairement imputables à l'infiltration d'effluent d'eaux usées traitées dans la nappe. Cependant, la présence d'activités agricoles peut aussi exercer des influences locales sur les teneurs en chlorures de la nappe, par l'épandage d'effluents agro-industriels traité avec du chlore ou des produits chlorés (**Chapitre 4, section 4.1.2b**). L'utilisation des chlorures seuls est limitée pour étudier le transfert et devenir des résidus pharmaceutiques le long du panache.

C'est pourquoi il paraît envisageable d'utiliser le Gd, ayant pour seule origine la station d'épuration.

6.2.2 Transfert des molécules depuis le point d'infiltration vers la nappe

L'étude des molécules organiques permet de mieux comprendre l'évolution et l'atténuation des pharmaceutiques dans les eaux souterraines. L'effluent de la STEU s'infiltré à proximité du forage P1. Ce dernier est implanté à proximité immédiate du valat dans lequel s'écoule l'effluent, à 150 m du point d'infiltration observé sur le terrain. Depuis, il s'agit d'un forage d'une profondeur supérieure à 10 m, en activité, et pouvant pomper jusqu'à 20 m³/h. Le forage P1 semble donc être le point d'observation optimal pour étudier le transfert des pharmaceutiques venant de s'infiltrer dans la nappe.

Lors de pluies ou orages intenses, les eaux de ruissellement sont évacuées vers le sud, en direction du Buffalon. Le valat est intégralement en eau durant quelques mois dans l'année (d'octobre à janvier). Le reste du temps, le valat est alimenté uniquement par les effluents de la STEU et la partie au sud du site agro-industriel est à sec. Il est donc supposé que 100% de l'effluent s'infiltré entre le point de rejet de la STEU et la perte identifiée sur le terrain.

6.2.2a Mécanismes d'atténuation des molécules dans l'eau de surface

Plusieurs processus sont susceptibles d'affecter les molécules organiques présentes dans l'effluent avant leur détection dans l'eau souterraine (**Figure 6.8**). Dans un premier temps, l'effluent va parcourir 800 m avant de s'infiltrer vers la nappe. Plusieurs mécanismes peuvent affecter les résidus pharmaceutiques dans les eaux de surface, parmi lesquels on retrouve : la sorption (et désorption) sur les phases particulières organiques ou minérales, la photo-dégradation par les UV, l'hydrolyse et la biodégradation (Bavumiragira et al., 2022; Khan et al., 2020). Selon l'intensité de ces processus et les propriétés des molécules, les pharmaceutiques peuvent être minéralisés, se dégrader partiellement ou ne pas subir de dégradation.

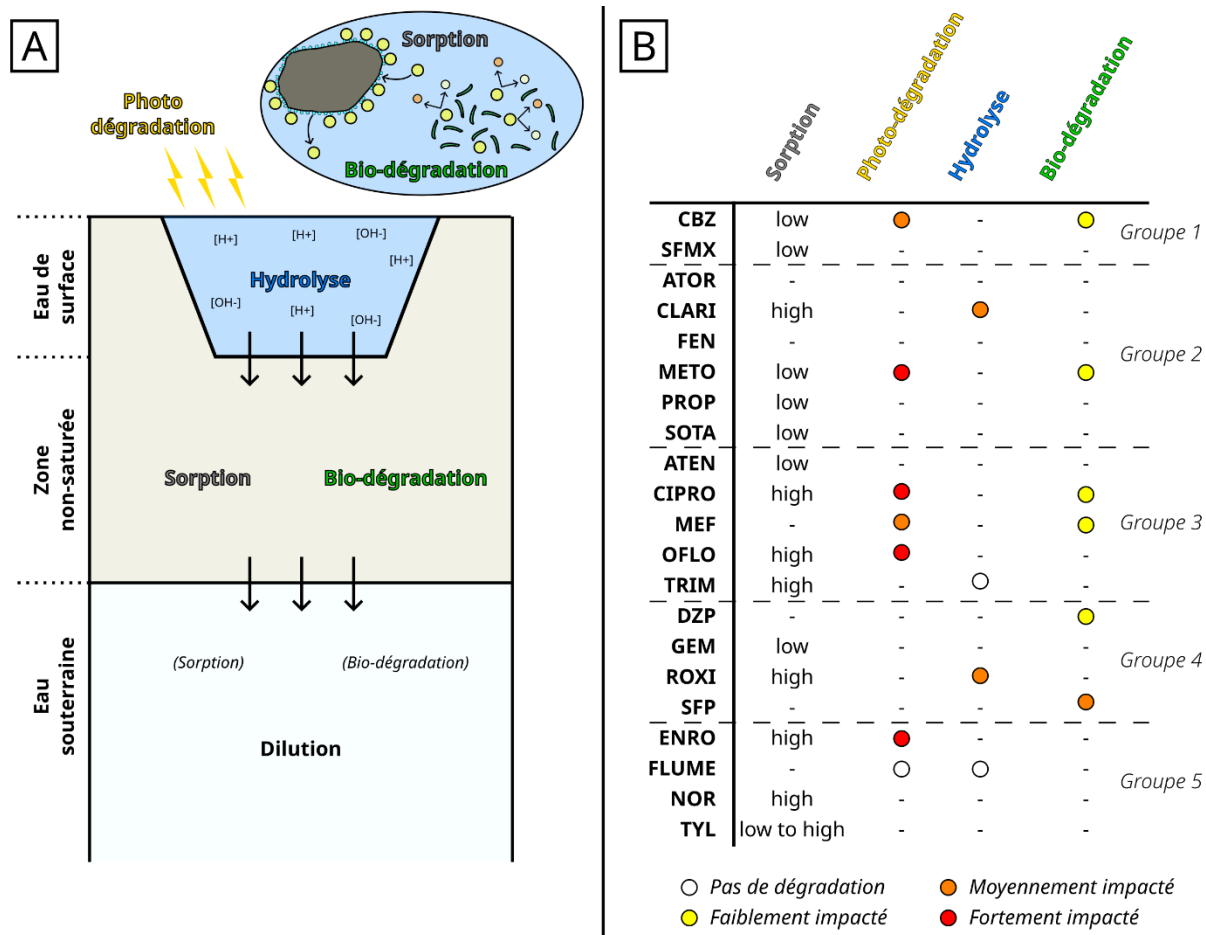


Figure 6.8 - [A] Représentation des principaux mécanismes de dégradation des molécules pharmaceutiques lors du transfert depuis les eaux de surface vers la nappe, [B] Exemples de mécanismes de dégradation de molécules présentes sur le secteur d'étude. L'intensité de la dégradation (nulle, faible, intermédiaire ou forte) est définie par rapport à la demi-vie des molécules déterminée dans la littérature. Les molécules fortement impactées ont une demi-vie inférieure à 1 jour, celles moyennement impactées ont une demi-vie inférieure à 1 semaine, et celles faiblement impactées ont une demi-vie supérieure à 1 semaine.

Le mécanisme de sorption est un mécanisme majeur d'atténuation dans l'eau de surface (Ledieu et al., 2021). La sorption entre la phase solide (sédiments, sol, colloïdes et particules en suspension) et les molécules pharmaceutiques va dépendre de paramètres comme l'affinité de la molécule (hydrophile ou lipophile), la capacité d'échange cationique, les réactions de surface ou la possibilité pour la molécule de former des ponts hydrogène (Bavumiragira et al., 2022). Le coefficient K_d correspond au rapport de concentration d'une molécule entre la phase solide et la phase liquide à l'équilibre (Franco and Trapp, 2008). Le coefficient K_{oc} correspond au rapport de concentration d'une molécule en fonction de la teneur en carbone organique présent dans le milieu. Par exemple, parmi les 54 molécules étudiées sur le secteur d'étude, les régulateurs lipidiques (ATOR, FEN, GEM) et certains β bloquants (ATEN, METO, PROP, SOTA) possèdent de faibles valeurs de K_d et sont donc moins sensibles aux processus de sorption. À l'inverse, la plupart des antibiotiques (CIPRO, CLARI, ENRO, NOR, OFLO, TRIM) ont un K_d important, suggérant des mécanismes de sorption avec la phase solide.

Bien que le temps de séjour de l'effluent dans le valat soit faible (de plusieurs heures à quelques jours), il est suffisant pour que la photo-dégradation puisse dégrader certaines molécules. De plus, la faible profondeur du cours d'eau (<1 m) permet une pénétration d'une partie des UV. La photo-dégradation des molécules peut se faire soit de manière directe, par absorption d'énergie solaire venant rompre des liaisons covalentes (Wilkinson et al., 2017), soit de manière indirecte, par réactions induites via d'autres espèces chimiques photosensibles, comme les nitrates, nitrites et matière organique (Vione et al., 2014). La demi-vie des molécules soumises à la photo-dégradation peut varier de quelques minutes pour les plus sensibles (ex. ~20 min pour la CIPRO, (Ge et al., 2010) à plusieurs jours, voire semaines pour les plus résistantes (ex : 84/2100h pour la CBZ, Yamamoto et al., 2009).

L'hydrolyse est un processus de dégradation abiotique des molécules organiques, fortement corrélé au pH de l'eau via la présence d'ions $[H^+]$ et de groupement hydroxyles $[OH^-]$ (Bavumiragira et al., 2022).

Cependant, toutes les molécules ne sont pas sujettes à l'hydrolyse et certaines ne semblent présenter aucune atténuation au pH des eaux naturelles (ex : aucune dégradation notable de la FLUME et de la TYL n'a été observé à pH 7 dans de l'eau distillée par Pouliquen et al., 2007 et Loftin et al., 2008).

La présence de nutriments dans l'effluent permet une prolifération de plantes et micro-organismes pouvant être responsables de biodégradation ou bioaccumulation des pharmaceutiques. La dégradation des pharmaceutiques par l'activité microbienne joue un rôle majeur (Gworek et al., 2021) car elle peut permettre une métabolisation partielle ou complète des molécules. D'autres paramètres, comme le potentiel RedOx, peuvent exercer une influence sur la cinétique de dégradation des molécules (Baran et al., 2006; Boxall et al., 2004). Les plantes peuvent également participer à l'atténuation des pharmaceutiques par le processus de bioaccumulation (Calderón-Preciado et al., 2011; Keerthan et al., 2021). La demi-vie des molécules subissant de la biodégradation peut s'étendre de quelques heures (CIPRO, METO, SFP - Bavumiragira et al., 2022), à plusieurs semaines (MEF, CBZ, DZP - Löffler et al., 2005; Yamamoto et al., 2009).

Parmi les molécules classées dans les groupes 2 et 3 (i.e., uniquement présentes dans l'effluent ou à proximité directe du point d'infiltration), plusieurs sont susceptibles d'être affectées par un ou plusieurs mécanismes de dégradation : CIPRO, OFLO, TRIM et CLARI.

6.2.2b Atténuation des molécules lors de leur transfert par la zone non saturée

L'effluent s'infiltré vers la nappe, emportant avec lui un cortège de molécules ayant déjà subi une dégradation partielle, totale ou nulle. Le processus de transfert peut être scindé en deux zones distinctes : la zone d'atténuation de la zone non-saturée, à l'interface entre le valat et la nappe, et la zone d'atténuation au sein de l'aquifère en zone saturée.

Le mécanisme de sorption est l'un des processus dominants lors de la migration des pharmaceutiques dans le sol et va jouer un rôle sur la biodégradation (Gworek et al., 2021). L'intensité de la rétention va dépendre du type de sol et des propriétés des molécules. Les sols plus développés, et donc plus riches en matière organique et bactéries, permettent une meilleure dégradation des molécules (Kodešová et al., 2016). Parmi le panel de molécules testées dans la littérature, la CBZ et la CLARI présentent la plus grande persistance dans les sols non drainés, suivi par des molécules ayant des demi-vies plus faibles comme le TRIM, le METO, le SFMX et l'ATEN (Kodešová et al., 2016).

La nature de la molécule va également jouer un rôle sur sa capacité de sorption dans le sol. Le TRIM a tendance à avoir un coefficient de sorption moyen à fort, réduisant sa demi-vie, tandis que celui du SFMX est négligeable, et il va en conséquence être lessivé vers la nappe (Lin and Gan, 2011). Il en va de même pour la CBZ et le GEM, dont l'adsorption est considérée négligeable et ils vont donc être lessivés (Yu et al., 2013). Les pharmaceutiques CBZ, LAMO, METO, SFMX et SIL sont résistants à la dégradation dans les sols et peuvent s'y accumuler (Grossberger et al., 2014). La CBZ, la CLARI et le METO sont retrouvés dans les groupes 1 et 2.

Une fois les molécules transférées à la nappe, la cinétique de leur dégradation et d'adsorption diminue (Yang et al., 2017). Au sein de l'aquifère, les bactéries sont moins nombreuses et diversifiées que dans les sols ou les eaux de surface (Lapworth et al., 2012). Pour la zone d'étude, le potentiel RedOx des eaux souterraines (moyenne = 349 mV) est plus faible que celui des eaux de surface (moyenne = 449 mV), ralentissant la cinétique de dégradation des molécules (Johnson et al., 1998; Lapworth et al., 2012). Parmi les molécules étudiées, la CLARI est l'une des seules molécules se dégradant plus rapidement en condition anaérobie (Burke et al., 2014), ce qui pourrait expliquer son absence dans les points éloignés de la zone d'infiltration. Pour les molécules persistantes, l'atténuation dans la nappe se fera très probablement par dilution à mesure que l'on s'éloigne de la source.

6.2.2c Comparaison entre l'effluent de STEU et les eaux souterraines

La comparaison entre l'effluent de STEU et le point P1 permet de mettre en évidence ces processus d'atténuation lors du transfert. Les concentrations en éléments majeurs, mineurs et traces, ainsi que celles des résidus pharmaceutiques ont été comparées pour ces deux échantillons (**Figure 6.9**). Un coefficient d'atténuation peut alors être défini pour chaque paramètre. Les droites de ratio sont représentées sur le graphique. Lors d'un transfert conservatif, la concentration de l'effluent composite de la STEU et le même que celui du point P1. Le paramètre devrait donc se trouver sur la droite 1:1 ($[STEU]$ vs $[P1]$). Une déviation de cette droite 1:1 indique un gain ou une perte pour l'élément donné. Les ratios 2:1, 10:1, 100:1 et 1000:1 représentés indiquent que l'effluent est 2, 10, 100 et 1000 fois plus chargé que l'eau souterraine. À l'inverse, les ratios 1:2, 1:10, 1:100 et 1:1000 indiquent que l'eau souterraine est 2, 10, 100 ou 1000 fois plus chargée que l'effluent.

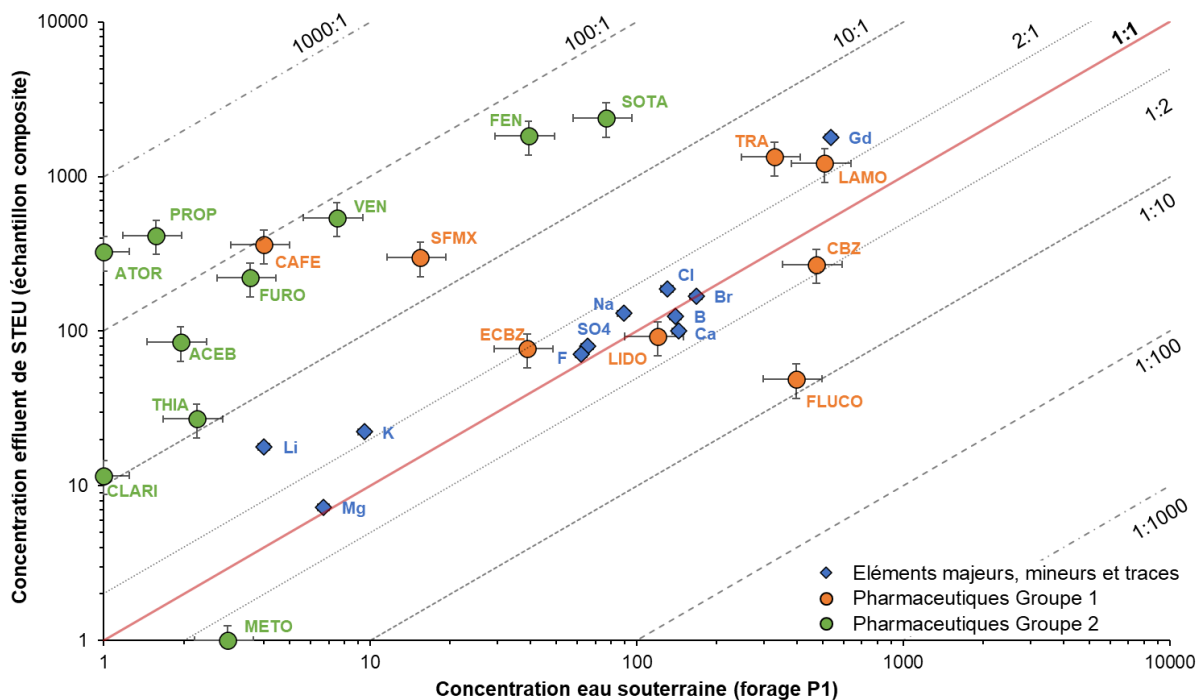


Figure 6.9 - Comparaison des paramètres entre l'effluent de la STEU et le forage P1. La droite du rapport 1:1 est représentée en rouge. Les points situés sur cette droite possèdent la même concentration dans l'effluent et P1. Les ratio 2:1, 10:1, 100:1 et 1000:1 sont également représentés. Les concentrations en Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- et SO_4^{2-} sont en mg.L^{-1} , les concentrations en B^{3+} , Br^- , Li^+ , F^- sont en $\mu\text{g.L}^{-1}$, et les concentrations des résidus pharmaceutiques et Gd^{3+} sont en ng.L^{-1} . La définition des groupes 1 et 2 des pharmaceutiques est donnée en discussion de l'article 1.

Les éléments majeurs, mineurs et traces, Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Br^- , F^- et B, sont proches de la droite 1:1, traduisant un transfert avec une atténuation négligeable pour ces paramètres. Les concentrations en K^+ , Gd^{3+} et Li^+ sont respectivement 2,3, 3,4 et 4,5 fois plus importantes dans la STEU que dans l'eau souterraine. Ces éléments possèdent des charges positives, pouvant interagir avec les complexes argilo-humiques présents dans le sol et subir de la sorption.

N'étant pas métabolisé par le corps humain et peu dégradé par les STEU, le Gd est principalement rejeté dans l'effluent sous forme chélatée (Ebrahimi and Barbieri, 2019). Dans le chélate, l'atome central de Gd^{3+} est lié au complexe chélate grâce à plusieurs liaisons métal-ligand. Cette forme liée est une forme biologiquement stable. Si ces liaisons métal-ligand sont rompues, le Gd^{3+} se dissocie et se retrouve sous forme libre. Lors d'essais sur colonnes, il a été démontré que le chélate de Gd est stable et mobile dans un sol saturé, tandis que le Gd^{3+} est peu mobile à cause de sa charge entraînant l'adsorption (Menahem et al., 2016). La comparaison entre l'effluent et le P1 montre une atténuation significative de 3,4. Cette atténuation pourrait suggérer une dégradation partielle des chélates lors du transfert, relarguant ainsi du Gd^{3+} qui sera alors adsorbé.

Les concentrations en Gd de l'effluent et du P1 sont respectivement de 1,80 et 0,54 ppb. Ces valeurs peuvent également être comparées à l'extraction à l'EUP réalisée sur le sol du valat de la STEU par la procédure détaillée en chapitre 4. La valeur de Gd de l'extraction du sol de la STEU, de 1,49 ppb, est analogue à celle de l'effluent. Cela pourrait suggérer que la dégradation dans l'eau de surface est minimale et que la biodégradation dans le sol joue un rôle important sur le transfert du Gd.

La concentration en molécules pharmaceutiques des groupes 1 et 2 est comparée entre l'effluent et l'eau souterraine (en orange et vert, **Figure 6.9**). Dans l'ensemble, l'effluent est plus chargé en pharmaceutiques que l'eau souterraine. Les concentrations dans l'eau souterraine sont supérieures à 10 ng.L^{-1} , à l'exception de la CAFE (3 ng.L^{-1}). Pour les molécules du groupe 1, le coefficient d'atténuation est inférieur à 10:1, sauf pour le SFMX et la CAFE. Cette dernière est la plus atténuée du groupe 1, avec 100 fois plus de caféine dans l'effluent que dans l'eau souterraine. Bien que présente à de fortes concentrations dans l'eau de surface, la molécule de caféine se dégrade rapidement dans l'environnement et présente des limites d'utilisation dans l'eau souterraine (Bradley et al., 2007; Knee et al., 2010). La CBZ, ECBZ et LIDO sont les molécules les plus proches de la droite 1:1, suggérant une atténuation négligeable lors du transfert. Le FLUCO et CBZ sont plus enrichies dans l'eau souterraine que dans l'effluent. Cette différence pourrait s'expliquer par la variabilité temporelle des concentrations en résidus médicamenteux dans l'effluent et une rémanence dans l'environnement. Les concentrations de la plupart des molécules pharmaceutiques de l'effluent ont un caractère aléatoire, dépendant du nombre de personnes sous traitement. Les pharmaceutiques ne nécessitant pas un traitement chronique (ex : le FLUCO), peuvent donc avoir une concentration plus faible dans l'effluent que dans l'eau souterraine à certains moments de l'année.

Les molécules du groupe 2 présentent des coefficients d'atténuation plus forts que les molécules du groupe 1 (jusqu'à 200 fois plus concentrées dans l'effluent que dans la nappe). Les concentrations sont également plus faibles dans l'eau souterraine ($<10 \text{ ng.L}^{-1}$, à l'exception du SOTA et FEN). Elles semblent en conséquence plus sensibles aux processus de dégradations dans l'eau de surface et le sol. Les molécules du groupe 2 ne sont pas retrouvées à mesure que l'on s'éloigne du point d'infiltration.

6.2.3 Devenir des molécules le long du panache

Une fois passés les mécanismes de dégradation lors de leur infiltration depuis la zone non-saturée vers la zone saturée, les molécules pharmaceutiques restantes vont migrer au sein de la nappe. Le suivi des molécules le long du panache permet de rendre compte du devenir des pharmaceutiques dans l'eau souterraine, au sein d'un aquifère avec des conditions géologiques et physico-chimiques homogènes.

L'évolution des concentrations en pharmaceutiques en fonction du Gd montre une relation entre les deux paramètres (**Figure 6.10, A**). Le fond géochimique utilisé pour le graphique a été défini à partir des forages ne montrant pas de pic de Gd sur les profils de terres rares. Les forages P8,

P11, WS1 et WS4 sont en bordure du dôme piézométrique identifié au centre de la zone d'étude et possèdent les concentrations faibles en Gd. Les forages P5, P9, P10, WS2 et WS3 semblent former un groupe cohérent, avec des concentrations en Gd légèrement supérieures au fond géochimique et des teneurs en pharmaceutiques totaux inférieures à 100 ng.L⁻¹.

Ces deux paramètres peuvent être comparés à la distance par rapport au point d'infiltration (**Figure 6.10, B**). L'atténuation du signal de la STEU dans l'eau souterraine semble se faire de manière progressive, suivant une tendance de type puissance ($R^2=0,96$). Sur base du Gd, le processus dominant correspondrait à la dilution progressive des contaminants par la nappe.

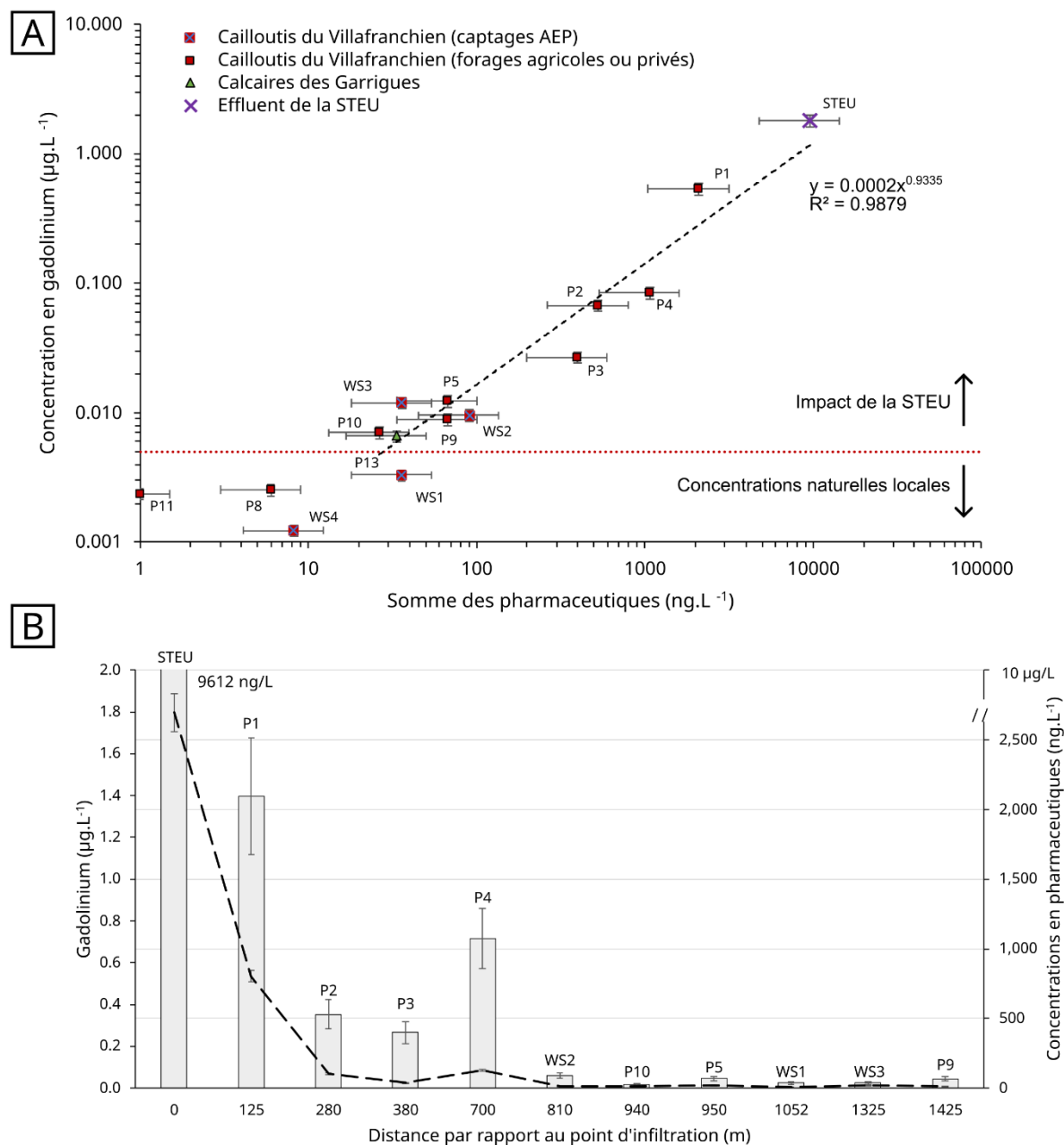


Figure 6.10 - [A] Évolution des concentrations pharmaceutiques en fonction des concentrations en gadolinium, [B] Diagramme en barres des concentrations en pharmaceutiques et profil d'évolution du gadolinium (courbe en tirets) en fonction de la distance au point d'infiltration.

L'évolution des concentrations en molécules pharmaceutiques du Groupe 1 en fonction de la distance à la source est présentée en **Figure 6.11**. Ces graphiques ne comportent que les échantillons d'eau souterraine, et n'incluent pas l'effluent de la STEU, afin d'observer l'évolution des pharmaceutiques dans la nappe.

À mesure que l'on s'éloigne du point d'infiltration, les concentrations diminuent rapidement dans la nappe. Le signal de la carbamazépine est divisé par 10 entre le P1 et WS2 (600 m entre les deux points). Tous les points ne s'alignent pas sur une droite de mélange et pourraient donc suggérer des processus de dégradation des composés lors de leur migration.

Afin d'étudier plus en détail ces processus de dégradation, des investigations complémentaires sont nécessaires, avec l'analyse des métabolites de certains pharmaceutiques et des prélèvements à différentes périodes de l'année.

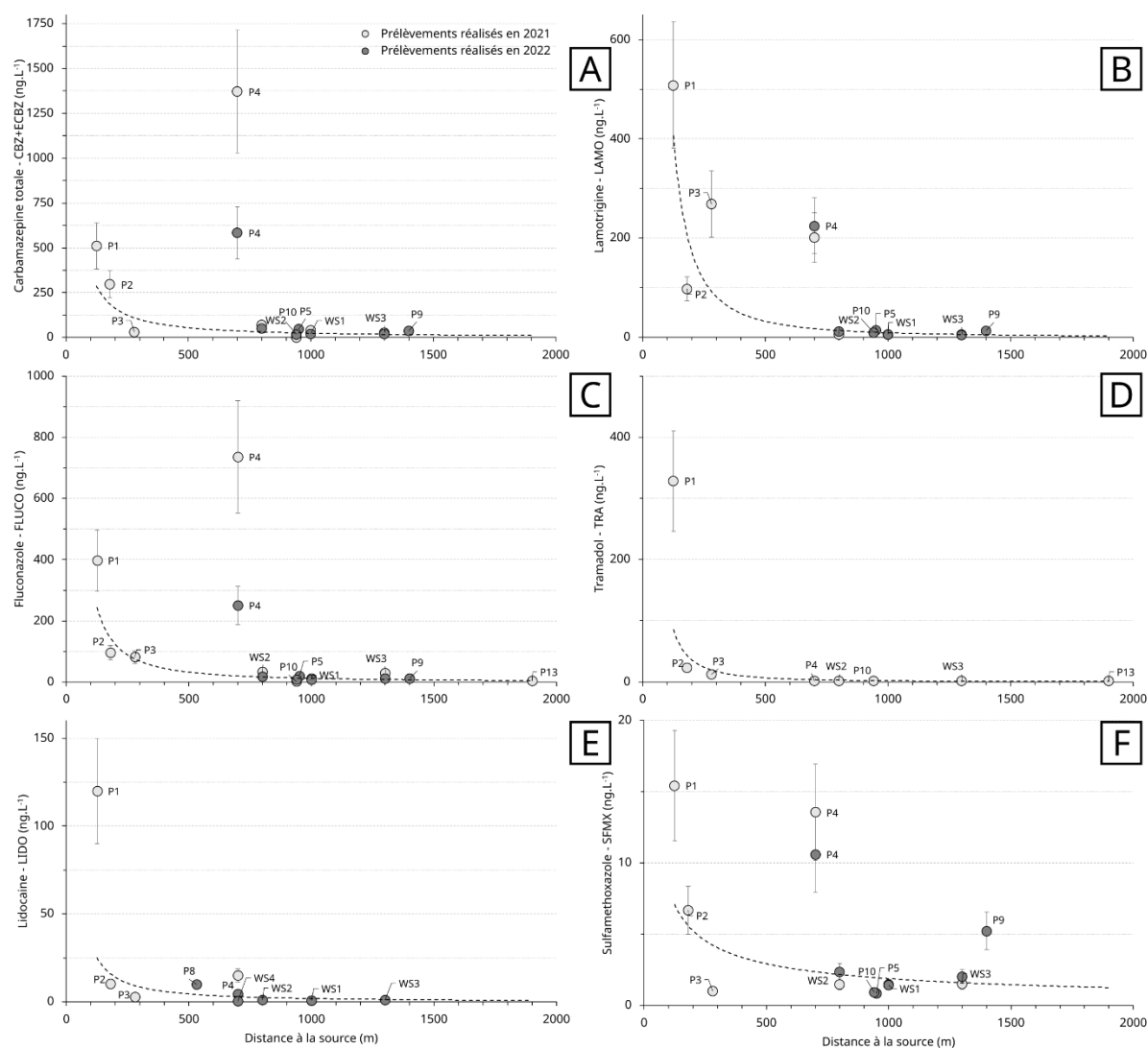


Figure 6.11 - Évolution des concentrations pharmaceutiques du groupe 1 en fonction de la distance à la source : [A] carbamazépine + époxy-carbamazépine, [B] lamotrigine, [C] fluconazole, [D] tramadol, [E] lidocaine, [F] sulfaméthoxazole.

Des variations de 2021 à 2022 sont observables. Les concentrations pour WS1, WS2, WS3 et P8 sont similaires. À l'inverse, P4 présente des concentrations plus élevées en 2021 qu'en 2022 pour la CBZ et le FLUCO (respectivement +788 et +486 ng.L⁻¹ entre les deux années), témoignant d'une dynamique influençant les concentrations en pharmaceutiques dans la nappe. Ces différences ne sont cependant pas visibles à mesure que l'on s'éloigne de la zone d'infiltration. Plusieurs hypothèses peuvent être soulevées :

- La proximité du forage P4 avec une fosse septique a été discutée précédemment dans l'article, pouvant expliquer l'excès en certains pharmaceutiques.
- Le point P4 se trouve à proximité immédiate du valat dans lequel se rejette l'effluent (d<25 m). Il est envisageable que le fond du valat ne soit pas parfaitement étanche sur tout le long du transect et qu'une partie de l'effluent s'infiltré avant le point d'infiltration principal. Le point P4 ne serait alors pas situé à 700 m du point d'infiltration théorique.
- La variation des concentrations du point P4 de 2021 à 2022 pourrait suggérer une variabilité des concentrations des rejets de la STEU ou d'un impact plus fort de la fosse septique à proximité du forage P4. La STEU a une capacité nominale de 1500 équivalent habitants et rejette 150 m³ d'effluent traité par jours (moyenne de 2011 à 2022). Ce débit peut varier en fonction des saisons et de la pluviométrie. En 2021, le débit moyen était de 135 m³/jours en juin, contre 208 m³/jours en octobre avec les précipitations automnales. De plus, le nombre d'habitants et la charge pharmacologique quantitative et qualitative fluctue d'une saison à une autre. Il est supposé que la population du village augmente l'été avec le tourisme et que cette augmentation soit une source de pharmaceutiques. L'effluent pourrait donc être plus concentré en pharmaceutiques à certaines périodes de l'année, selon le débit et le nombre d'habitants. Cette contamination aléatoire pourrait entraîner des variabilités inter et intra-saisonniers des contaminants dans la nappe et serait visible sur les forages les plus proches de la zone d'infiltration. Les forages à proximité immédiate de la STEU seraient donc plus sensibles aux variations de concentrations de l'effluent.

L'ensemble des données suggère que la dilution semble être le processus dominant une fois que les pharmaceutiques ont migré dans la nappe. Les concentrations en pharmaceutiques dépendront alors de la distance par rapport à la source et de la concentration initiale dans l'effluent de la STEU.

6.3 Perspectives et recherches complémentaires

Dans le but d'améliorer la gestion des eaux souterraines, il est nécessaire de mieux comprendre la variabilité spatiale et temporelle du transfert des molécules pharmaceutiques dans la nappe. Pour cela, plusieurs actions peuvent être menées :

- L'analyse journalière de l'effluent à différentes périodes de l'année permettrait d'évaluer la charge de pharmaceutiques pouvant s'infiltrer vers la nappe. Il serait ainsi possible de rendre compte de la variabilité de la source pour modéliser les transferts.
- En couplant l'analyse de l'effluent à celui des forages à proximité immédiate de la zone d'infiltration, les connaissances sur les capacités d'atténuation des sols pourraient être améliorées. La biodégradation des pharmaceutiques nécessite une approche pluridisciplinaire, en incluant notamment des pharmaciens.
- Un suivi journalier des pharmaceutiques dans les eaux souterraines pourrait rendre compte de la dynamique de migration des molécules dans la nappe. L'évolution des concentrations des pharmaceutiques rend compte de variations dans les apports de la source ou dans les conditions physico-chimiques de la nappe (pH, RedOx).
- La dynamique de dégradation des molécules pourrait être améliorée en ajoutant l'étude des métabolites et produits de dégradation des pharmaceutiques. À partir des taux de dégradation des molécules (demi-vie), il serait à terme possible de les utiliser comme outils de datation de la composante récente des masses d'eau.

En fonction des résultats de l'amélioration des connaissances, des actions ciblées pourront être entreprises :

- Afin d'améliorer la qualité de l'effluent de sortie vis-à-vis des pharmaceutiques, de nouveaux procédés de traitement pourraient être mis en place au sein de la station d'épuration (bioréacteurs à membrane MBR, photo dégradation par UV, etc.). Cependant, cette solution ne semble pas réalisable du fait du coût important de telles installations pour une commune de petite taille.
- Une alternative consisterait à mettre en place une zone de rejet végétalisée dans laquelle le temps de séjour de l'effluent permettrait la mise en place de la dégradation des molécules (biodégradation, photo-dégradation, etc.). Il a été montré que le sol possède une capacité d'atténuation importante des molécules organiques. Une réinfiltration des eaux usées traitées, à une distance suffisamment éloignée des captages AEP, pourrait favoriser l'atténuation des pharmaceutiques restants avant que ceux-ci ne soient dilués dans la nappe.
- Un dernier plan d'action consisterait à imperméabiliser le valat dans lequel se rejette l'effluent actuel, afin de forcer celui-ci à se rejeter dans la rivière la plus proche (Buffalon), située à 2 km en aval du rejet de la STEU.

Synthèse du chapitre 6

Dans ce chapitre, l'approche par multi-traçage géochimique, isotopique et organique a permis de mettre en évidence l'étendue spatiale d'un panache de contaminants organiques dans une nappe alluviale. Les principaux résultats sont les suivants :

- La combinaison des traceurs géochimiques (chlorures, Br/Cl), isotopiques (concentrations en bore et $\delta^{11}\text{B}$) et organiques (résidus pharmaceutiques et concentrations en gadolinium) montrent une influence des effluents de la STEU sur la nappe (**Figure 6.12**).
- Selon la combinaison de traceurs choisie, la résolution spatiale du panache peut être améliorée. Les traceurs géochimiques sont suffisants pour détecter la présence d'un panache en raison de la forte influence urbaine à proximité du point d'infiltration. Cependant, ces traceurs deviennent moins efficaces lorsque le panache s'estompe avec l'augmentation de la distance au point d'infiltration. Cette limitation peut être surmontée grâce à des traceurs complémentaires tels que le $\delta^{11}\text{B}$, le gadolinium (Gd), ou des pharmaceutiques tels que la carbamazépine (CBZ).
- À partir de l'étendue spatiale du panache et de la carte piézométrique, il est possible de suivre l'évolution des pharmaceutiques lors de leur transfert au sein de l'aquifère. Les pharmaceutiques peuvent être classés en différents groupes, allant de 1 à 5. Le groupe 1 correspond aux molécules détectées sur l'ensemble des points (effluent et eau souterraine). Le groupe 2 comporte les molécules retrouvées dans l'effluent et les points à proximité immédiate de la zone d'infiltration. Les molécules exclusivement retrouvées dans l'effluent sont dans le groupe 3, tandis que les molécules exclusivement retrouvées dans l'eau souterraine sont dans le groupe 4. Les molécules n'ayant pas été détectées sont dans le groupe 5.
- Les molécules des groupes 1 et 2 semblent montrer un intérêt à être transposées à d'autres secteurs d'études afin de servir de traceur pour délimiter les contaminations urbaines dans les aquifères.
- Le transfert des pharmaceutiques depuis l'intrant de surface vers la nappe indique une atténuation significative de l'ensemble des molécules lors de leur séjour dans l'eau de surface ou lors de transfert au travers de la zone non saturée. Une fois dans la nappe, la dilution semble être le processus majoritaire.

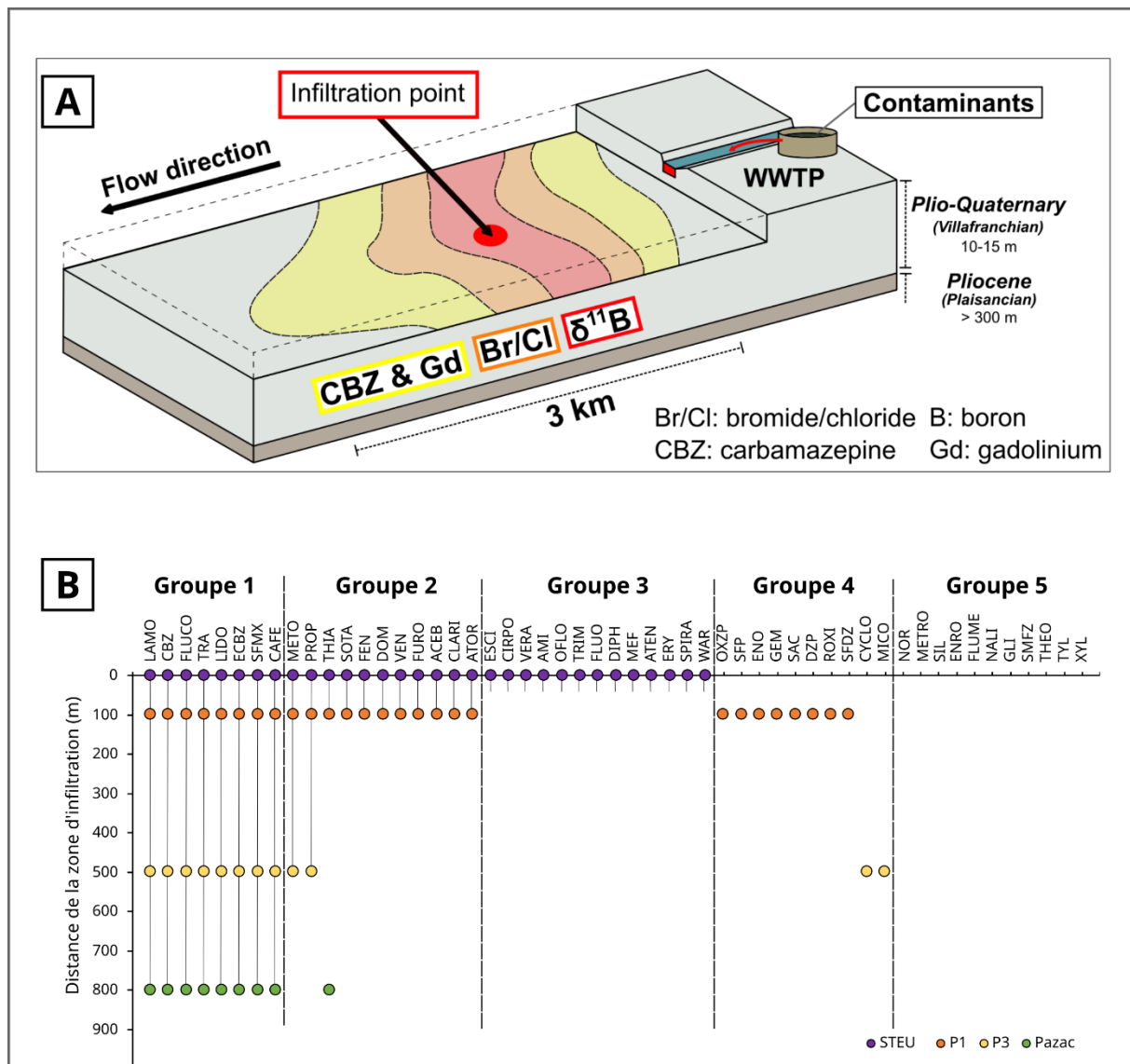


Figure 6.12 - Synthèse des investigations sur le panache de contaminants émergents lié à l'infiltration d'effluents d'eaux usées traitées dans la nappe [A] Schéma conceptuel du secteur d'étude avec les différents traceurs utilisés pour l'étude du panache de contaminants. La signature de l'effluent urbain est définie par la présence de contaminants émergents, de chlorures, de bore, de gadolinium et de carbamazépine. La zone d'infiltration de l'effluent (point rouge) est localisée à proximité du point d'eau souterraine P1. Les zones rouges, oranges et jaunes correspondent aux traceurs permettant d'identifier la présence du panache. [B] Classification des molécules organiques en différents groupes selon leur présence ou absence sur les différents forages et selon la distance à la source (correspondance des acronymes en **Annexe 2**).

Chapitre 7

Opérationnalité de l'approche multi-traceurs

L'objectif de ce dernier chapitre est de tester la transposabilité de l'approche holistique mise en place sur le secteur de Lédenon dans les **chapitres 4 à 6** à un autre site d'étude. La zone de captage prioritaire de Générac a été identifiée (cf. **Chapitre 3**). Une augmentation des teneurs en nitrates est observée au captage depuis 2013, avec un dépassement de la norme de potabilité des 50 mg.L⁻¹ en 2022. La zone de Générac se caractérise par la présence de deux aquifères distincts (cailloutis du Villafranchien et sables de l'Astien) dont la contribution relative à l'alimentation du captage est mal contrainte. L'approche multi-traceurs présentée a donc pour double objectif de mieux contraindre le mode de fonctionnement général de la zone d'alimentation et de déterminer l'origine probable de la source de contamination en nitrates. La première partie du chapitre est consacrée à cette étude du fonctionnement du captage de la fontaine de Générac.

Dans la seconde partie du chapitre, l'ensemble des résultats des travaux de thèse sont synthétisés afin d'évaluer l'opérationnalité de l'approche multi-traceurs. Cette partie, également destinée aux gestionnaires et acteurs de la ressource en eau, introduit plusieurs outils visant à transposer cette approche à d'autres zones de captages. Pour cela, la pertinence des traceurs est évaluée selon les sources de contaminations étudiées (contamination agricole diffuse, agricole locale, urbaine diffuse ou urbaine locale). Des arbres décisionnels sont proposés afin d'orienter le nombre de prélèvements et le choix des traceurs selon le contexte local. Enfin, des exemples de dimensionnement d'études sont proposés. Ces outils sont issus d'une approche empirique, sur base des résultats obtenus sur Lédenon et Générac, et devront être sujets à critiques et améliorations.

L'objectif de ce chapitre est de mettre en perspective l'ensemble des résultats obtenus et de proposer un ensemble d'outils permettant l'applicabilité de l'approche multi-traceurs à plus large échelle.

Table des matières du chapitre

7.1 Application de l'approche multi-traceurs au captage prioritaire de Générac.....	250
7.1.1 Introduction.....	250
7.1.2 Contexte de la zone d'étude.....	251
7.1.2a Caractéristiques hydrogéologiques.....	251
7.1.2b Sources de contaminations.....	253
7.1.3 Méthodologie de prélèvement.....	255
7.1.3a Matrices analysées.....	255
7.1.3b Choix des traceurs.....	256
7.1.3c Analyse des sédiments.....	258
7.1.4 Résultats.....	259
7.1.4a Éléments majeurs.....	259
7.1.4b Composés azotés et isotopes des nitrates $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$	261
7.1.4c Bore et signature isotopique en $\delta^{11}\text{B}$	263
7.1.4d Isotopes stables de la molécule d'eau $\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$	265
7.1.4e Analyse des molécules organiques.....	266
7.1.5 Discussions.....	269
7.1.5a Contribution des aquifères à l'alimentation du captage.....	269
7.1.5b Origine des nitrates sur le captage.....	271
7.1.6 Conclusion.....	273
7.2 Applicabilité de l'approche multi-traceurs.....	274
7.2.1 Évaluation de la pertinence des traceurs.....	274
7.2.2 Outils d'aide à la décision.....	277
7.2.2a Choix des traceurs selon le contexte local.....	277
7.2.2b Dimensionnement de l'étude.....	282
Perspectives et recherches complémentaires.....	287
Synthèse du chapitre 7.....	288

7.1 Application de l'approche multi-traceurs au captage prioritaire de Générac

7.1.1 Introduction

Comme vu précédemment, les masses d'eaux souterraines représentent un enjeu majeur d'approvisionnement des populations en eau potable (UNESCO, 2022). Ces ressources sont cependant soumises à de fortes pressions anthropiques pouvant entraîner des pollutions diffuses, comme les nitrates et les pesticides (Ward et al., 2018; Burri et al., 2019; Li et al., 2021). De nombreuses études concernant l'origine des contaminants dans les eaux souterraines sont réalisées à l'échelle du bassin hydrogéologique (Sacchi et al., 2013; Matiatos, 2016; Lasagna and De Luca, 2019; Kruk et al., 2020; Nyilitya et al., 2020). Cependant, la problématique de la pollution à l'échelle des petits captages de villages requiert une compréhension locale du fonctionnement et des sources de pressions présentes sur l'aire d'alimentation de captage (Biddau et al., 2019; Šrajbek et al., 2022). Ces captages, souvent situés dans des zones agricoles, possèdent généralement des connaissances limitées sur le fonctionnement de la ressource à l'échelle locale (origine de l'eau, mécanismes de recharges, etc.). Étant donné le contexte fréquemment rural dans lequel sont implantés ces captages, les habitations ne sont pas nécessairement raccordées au système d'assainissement collectif des eaux usées (près de 7 millions d'habitants concernés par l'assainissement non-collectif au 1^{er} janvier 2022, d'après les services Eau France). Aussi, en plus des sources de contamination agricoles, d'autres sources de contaminants, tels les effluents de fosses septiques, sont susceptibles d'affecter la qualité des eaux souterraines (Aravena et al., 1993; Katz et al., 2011; Mester et al., 2023).

L'objet de cette première partie du chapitre consiste en l'étude d'un captage situé dans le Gard, à la limite entre la nappe de la Vistrenque et la nappe des Costières. Le captage, dit "Fontaine de Générac", alimente les communes de Générac et Beauvoisin, soit près de 8 500 habitants, et est l'unique ressource en eau facilement exploitable par la commune. À partir des de 2013, une augmentation progressive des concentrations en NO_3^- a été observée sur le captage, jusqu'à des dépassements de la norme des 50 mg.L^{-1} en 2022 (54 mg.L^{-1} au 22/11/2022). Le captage a été classé "prioritaire" vis-à-vis de la problématique nitrates lors de la révision du SDAGE de 2022. Ce captage est un exemple représentatif des problématiques de pollutions azotés en milieu rural.

Afin d'orienter la mise en place de plans d'actions visant à restaurer la qualité des masses d'eaux souterraines, cette étude par multi-traçage géochimique, isotopique et organique a été réalisée sur le secteur de Générac. Cette zone a la particularité de présenter deux aquifères distincts, à savoir les cailloutis du Villafranchien (nappe de la Vistrenque) et les sables de l'Astien (nappe des Costières). La relation entre ces deux entités reste cependant encore mal comprise. Afin de comprendre l'origine des nitrates, une première partie consistera en la compréhension du fonctionnement de la zone d'alimentation de captages. Une fois la contribution des différents

aquifères identifiée, les sources de nitrates seront discutées pour contribuer à déterminer l'origine de la pollution sur le captage.

7.1.2 Contexte de la zone d'étude

7.1.2a Caractéristiques hydrogéologiques

Pour rappel, la nappe de la Vistrenque est une nappe alluviale composée de cailloutis, imbriqués dans une matrice argileuse, correspondant à l'ancien lit du Rhône déposés au Plio-Quaternaire (Ménillet and Palloc, 1973). Les cailloutis du Villafranchien forment un aquifère exploité sur l'ensemble de la nappe pour l'AEP, l'agriculture et l'industrie. Le substratum de cette nappe correspond aux argiles du Plaisancien, déposés lors de la transgression marine au Pliocène. Les sables de l'Astien ont été déposés au-dessus des argiles du Plaisancien au Pliocène, puis fortement érodés lors du dépôt des cailloutis du Villafranchien.

La nappe de la Vistrenque est bordée dans sa partie nord-ouest par les calcaires des Garrigues, mis en contact via la faille de Nîmes (Benedicto et al., 1996). La bordure sud-est de la nappe est bordée par le plateau des Costières (**Figure 7.1, A**, localisation de Générac sur la **Figure 3.10**). Ce bombement correspond à une surrection progressive au Quaternaire, accompagnée par un affaissement progressif de la plaine de la Vistrenque. Cette structuration est héritée de mouvements tectoniques liés au contrecoup de l'orogénèse alpine (Séranne et al., 1995). La surrection du plateau des Costières a permis la mise à l'affleurement du Pliocène et la mise en contact des sables de l'Astien localement avec le Villafranchien (**Figure 7.1, B**). La surrection du plateau des Costières a également engendré la formation d'un réseau de failles d'orientation N010.

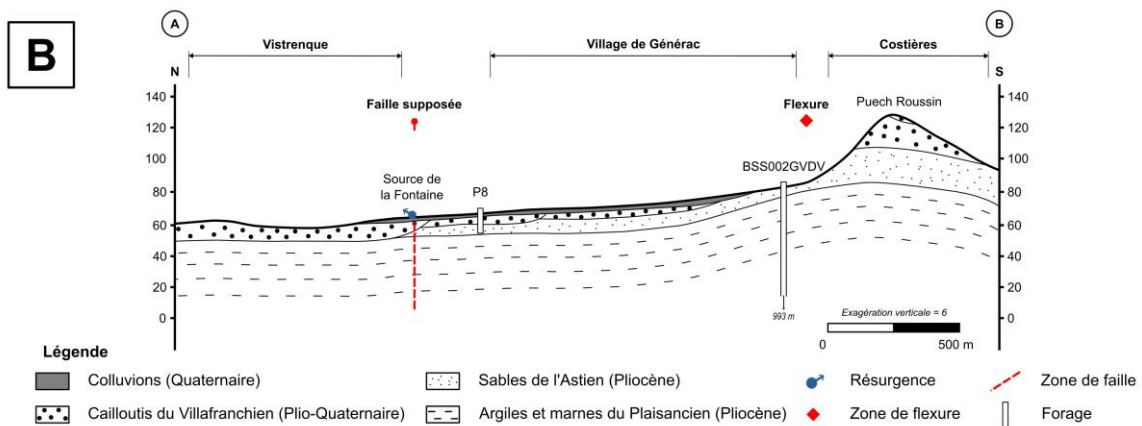
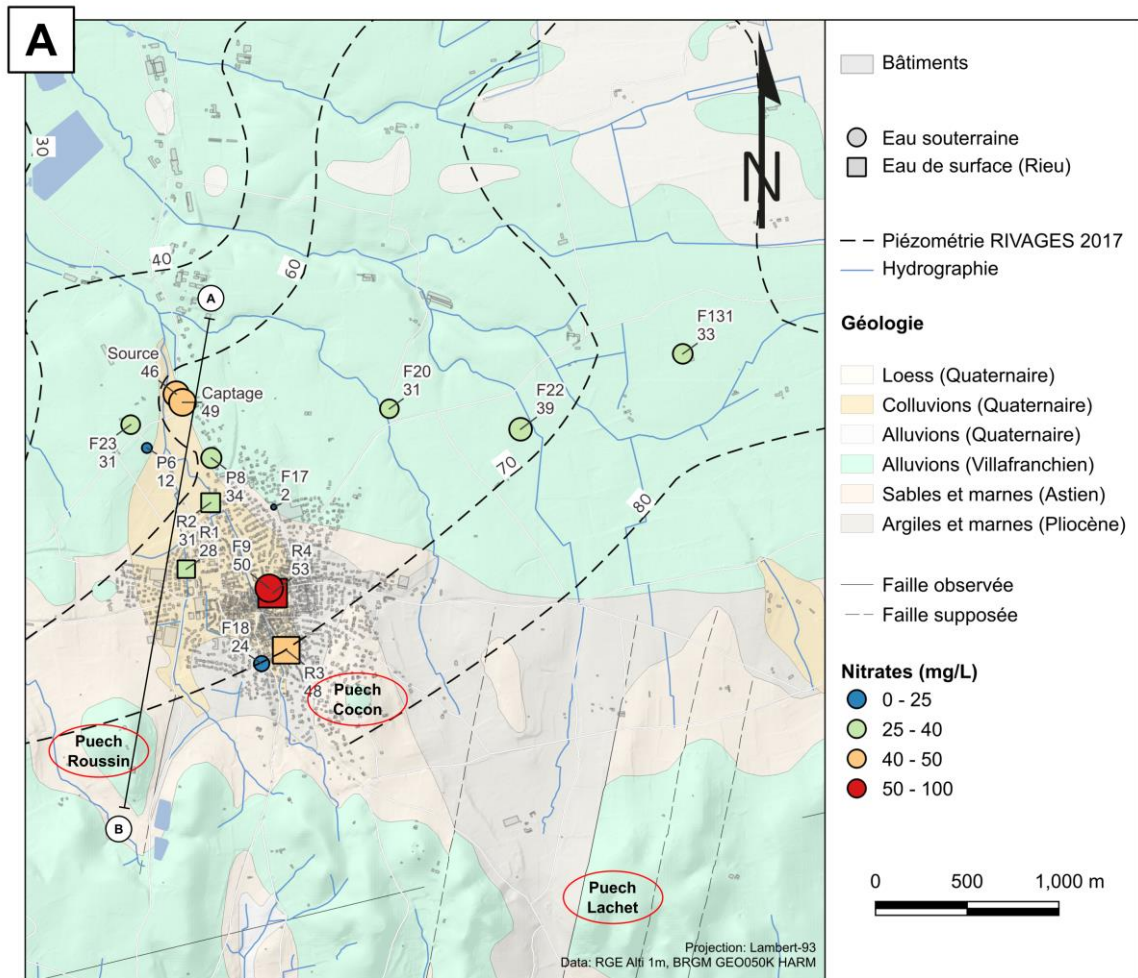


Figure 7.1 - Carte hydrogéologique de la zone d'étude, [A] Variation des concentrations en nitrates sur les points de prélèvements d'eau de surface et d'eau souterraine, sur fond de carte géologique (données piézométriques moyennes d'après le rapport Rivages Environnement, 2016). Les puechs Roussin, Cocon et Lachet sont reportés en rouge sur la carte. Ces puechs correspondent aux zones où ont été effectués les prélèvements de sédiments, [B] Coupe géologique nord-sud montrant la relation entre l'Astien et le Villafranchien. Localisation de la coupe sur la carte (A).

Le captage AEP est implanté dans les alluvions du Villafranchien sous couverture de colluvions récentes, au nord des Costières (**Figures 7.1 et 7.2**), au niveau d'une ancienne source naturelle. Des études géophysiques ont mis en évidence une faille d'orientation N010, probablement à l'origine de cette résurgence (BERGA SUD, 2016). Lors d'une étude visant à définir l'AAC du captage, une carte piézométrique a été établie dans des études préalables (**Figure 7.1, A**, (BERGA SUD, 2016; Rivages Environnement, 2016). Les isopièzes suggèrent une direction principale des écoulements souterrains en provenance de l'est vers l'ouest, à laquelle s'ajoute un apport en provenance du sud (Costières).

7.1.2b Sources de contaminations

La partie nord de la zone d'étude correspond à une zone agricole, dont les activités dominantes sont la viticulture et l'arboriculture (**Figure 7.2**). La majorité des parcelles non cultivées servent de prairies pour le pâturage des animaux d'élevage (équidés et taureaux). Dans la partie est de la zone d'étude, certaines parcelles ont été reconverties en pâturages lors des 30 dernières années. Au sud du captage, sur les plateaux des Costières, la densité de parcelles cultivées est moins importante en raison d'une topographie plus marquée. Les Costières sont dominées par des zones boisées, localement entrecoupées de parcelles viticoles. À noter enfin que l'ensemble du secteur d'étude (Vistrenque et Costières) est caractérisé par une irrigation utilisant l'eau du BRL (eau importée du Rhône).

À proximité immédiate du captage se trouve une parcelle arboricole et une parcelle viticole, situées à une distance inférieure à 100 m, implantées en 2013. La date d'implantation semble coïncider avec le début de l'augmentation des teneurs en nitrates observées au captage, à partir de 2015. Cette observation pourrait suggérer un apport de nitrates localement, pouvant affecter la qualité des eaux souterraines.

Plusieurs sources potentielles de contaminations d'origine urbaine ont été identifiées. Tout d'abord, le réseau de collection des eaux usées en provenance du village passe une première fois en gravitaire à proximité du captage (**Figure 7.2**), avant que les effluents ne soient refoulés en surpression vers la station d'épuration du village voisin de Beauvoisin. À la suite de ruptures identifiées de la canalisation d'eaux usées, le réseau d'assainissement peut représenter une source locale d'azote et de contaminants émergents vers la nappe.

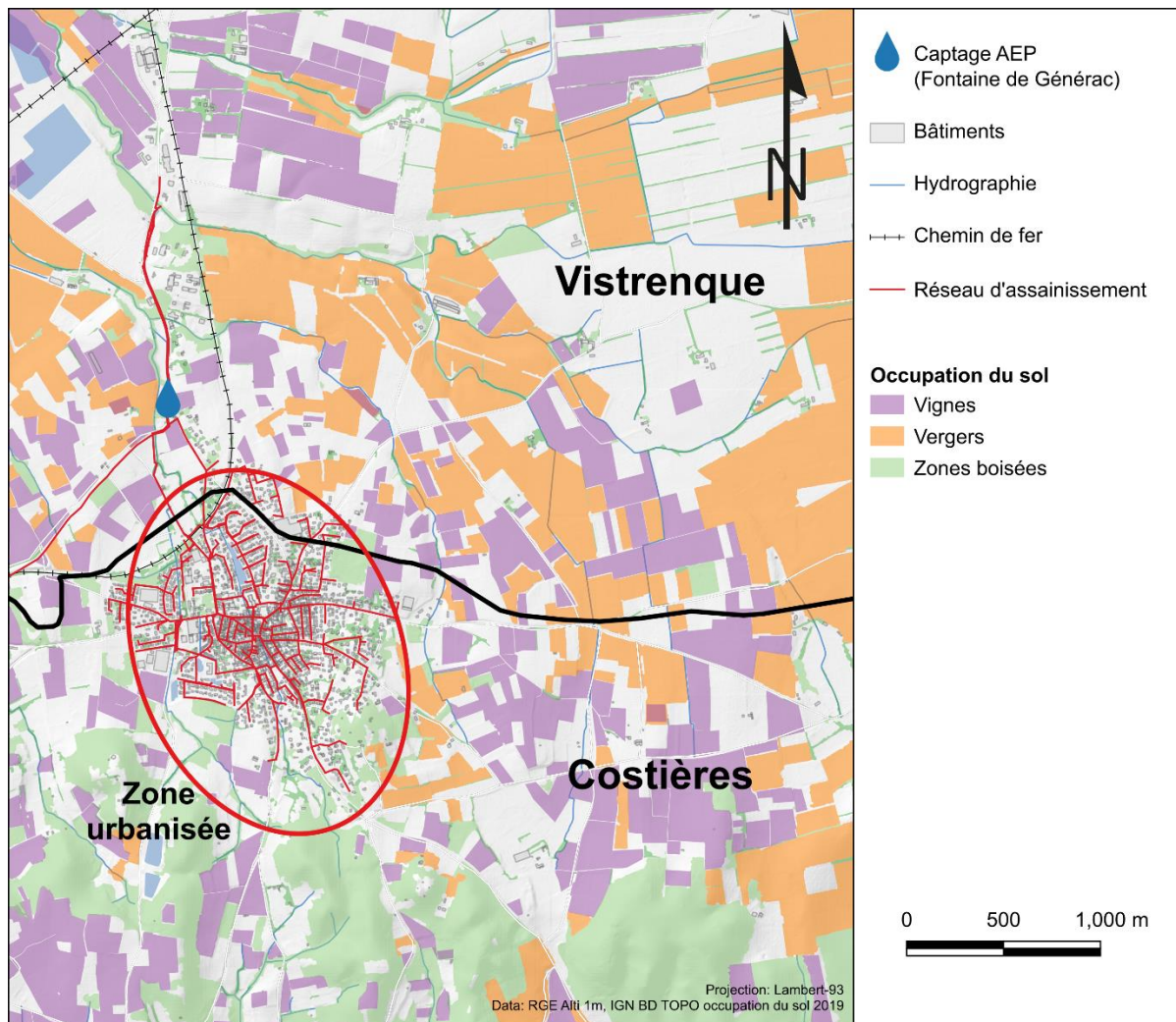


Figure 7.2 - Carte d'occupation du sol sur le secteur d'étude. Le réseau d'assainissement de Générac est indiqué en rouge sur la carte. La limite entre la nappe de la Vistrenque et le plateau des Costières est représenté par la ligne noire au centre de la carte.

En résumé, plusieurs sources de contamination en nitrates sont envisagées sur le secteur d'étude :

- une pollution locale en provenance des parcelles agricoles à proximité directe du captage ; une pollution diffuse en provenance la zone agricole à l'Est du captage ;
- une pollution locale liée à effluents urbains, via le réseau d'assainissement passant à proximité du captage ;
- une pollution depuis les eaux de surface (Rieu) en provenance du village par échanges nappe-rivière ou par ruissellement. Ce cours d'eau peut être une source de contaminants via les raccordements sauvages au réseau pluvial ou le ruissellement.

7.1.3 Méthodologie de prélèvement

7.1.3a Matrices analysées

Deux campagnes de prélèvement ont été effectuées. Une première campagne de reconnaissance a été réalisée en janvier 2022, avec le prélèvement d'échantillons de la Source de la Fontaine (SF) et du captage AEP. Les points SF et AEP correspondent à l'eau du captage, le premier étant prélevé au niveau de la source historique, le second étant prélevé directement au forage. La seconde campagne de prélèvements a été réalisée en septembre 2022 sur 10 points d'eau souterraine, 1 échantillon d'eau d'irrigation, 1 échantillon d'eau usée et 4 échantillons d'eau de surface (**Figure 7.1, Annexe 6**). Les points d'eau souterraine ont été sélectionnés afin d'être représentatifs des aquifères présents sur le site d'étude et des logs géologiques disponibles (présence du Villafranchien seul, présence de l'Astien seul, présence du Villafranchien et de l'Astien sur la même coupe de forage).

Les échantillons d'eau souterraine ont ainsi été prélevés dans les deux formations aquifères, par les différents forages et piézomètres sont les suivants :

- Aquifère des cailloutis du Villafranchien
 - Captages d'Alimentation en Eau Potable (AEP) : SF (Source de la Fontaine) et AEP ;
 - Forages agricoles ou privés : F20, F22, F23 et F131
- Aquifère des sables de l'Astien
 - Forages agricoles ou privés : P6, P8 et F17
 - Puits dans le village : F9 et F18

La profondeur des forages sur le secteur d'étude s'étend de 6,5 m (F9) à 20 m (F20), avec une profondeur moyenne de 15 m (**Annexe 6**). Le captage AEP est un ouvrage peu profond de 8,3 m.

En plus de l'échantillon prélevé au captage AEP, la source de la Fontaine a été collectée à plusieurs périodes sur l'année 2022. L'eau de la source est supposée avoir la même origine que celle de l'eau du captage AEP. Au total, 6 échantillons ont été prélevés en hautes-eaux (janvier 2022) et 6 échantillons ont été prélevés en basses-eaux (septembre 2022).

Les échantillons d'eau de surface correspondent à des prélèvements dans le cours d'eau local, dit "le Rieu". Ce cours d'eau, en provenance des Costières, est aujourd'hui canalisé sous le village (points R3 et R4, **Figure 7.1**) avant de ressortir au niveau au nord du village (points R1 et R2, **Figure 7.1**).

L'échantillon d'eau d'irrigation, en provenance du canal « Bas Rhône Languedoc » (BRL), a été prélevé directement à une buse dans une exploitation agricole située à proximité du point F131 (**Figure 7.1**). L'échantillon d'eau usée a été prélevé directement dans le réseau de collecte des eaux usées à proximité du point F9.

Le prélèvement des échantillons a été fait suivant le protocole décrit en **section 2.2.1, Chapitre 2**.

7.1.3b Choix des traceurs

Le choix des traceurs retenus pour cette étude doit permettre de répondre aux questions de l'origine des eaux souterraines de l'aquifère alimentant le captage, ainsi que de l'origine des nitrates responsables de la pollution observée. Les traceurs retenus sont représentés en **Figure 7.3**.

La définition de l'origine des masses d'eau sur le captage nécessite de contraindre les mécanismes de recharge directe par les précipitations locales ou indirectes par l'irrigation ou l'infiltration d'eau usée. Pour cela, les isotopes stables de la molécule d'eau $\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$ seront utilisés pour discriminer la signature de l'eau des précipitations de celle de l'eau importée du Rhône (Sassine et al., 2015; Jean-Baptiste et al., 2020). La présence de résidus pharmaceutiques dans les eaux souterraines permettra de déceler l'éventuelle présence d'eaux usées en provenance de la surface ou des ruptures de canalisation du réseau d'assainissement.

La distinction entre la nappe du Villafranchien et de l'Astien nécessitera l'utilisation des éléments majeurs comme traceurs (**Chapitre 3, Figure 3.8**). Grâce à leurs différences lithologiques, les variations de concentrations élémentaires en bore et la composition isotopique en bore $\delta^{11}\text{B}$ pourraient également contribuer à faire la distinction entre le Villafranchien et l'Astien.

Une fois la caractérisation du fonctionnement de l'aquifère effectuée, l'origine agricole ou urbaine des nitrates pourra être identifiée dans un second temps à partir de traceurs complémentaires. Les nitrates d'origine agricole pourront être identifiés à partir des isotopes stables de l'azote $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ et la présence de pesticides. En parallèle, les résidus pharmaceutiques, ainsi que la signature isotopique en $\delta^{11}\text{B}$ permettront de discriminer les éventuels nitrates issus d'une pollution urbaine.

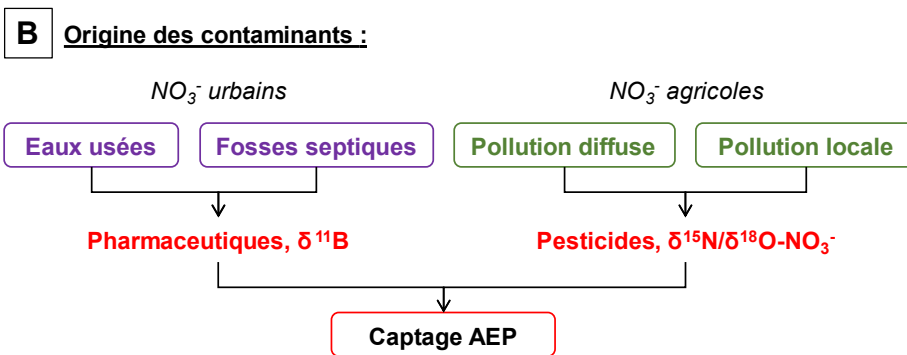
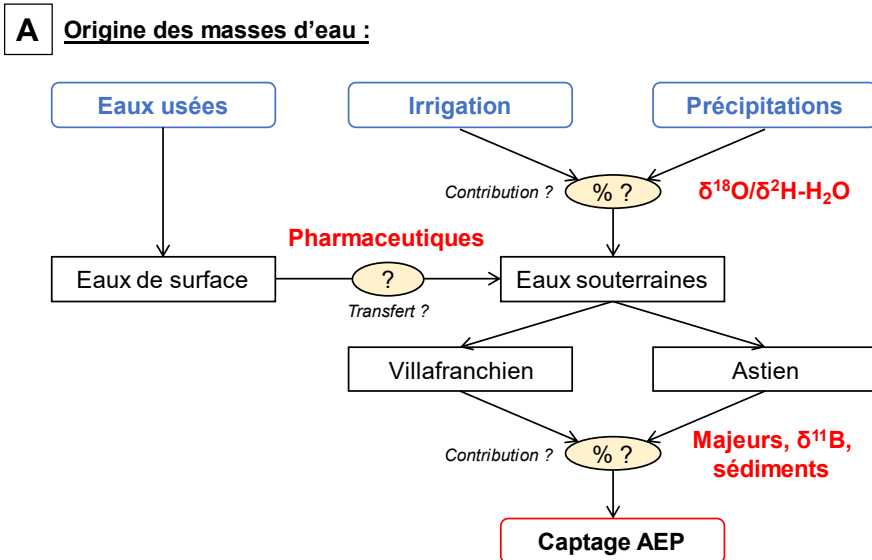


Figure 7.3 - Méthodologie pour l'identification de l'origine des masses d'eau (A) et des sources de contaminations sur le captage (B). Les traceurs sélectionnés dans le cadre de la l'étude sont indiqués en rouge.

Les analyses des échantillons ont été faites suivant les protocoles décrits dans les **sections 2.2.2 à 2.2.6 du Chapitre 2**.

Les échantillons d'eau de surface, du BRL et d'eaux usées n'ont pas pu faire l'objet d'analyses isotopiques pour des raisons d'accessibilité.

7.1.3c Analyse des sédiments

Afin d'améliorer la discrimination entre la signature de la nappe du Villafranchien et la nappe des sables de l'Astien, une approche basée sur l'étude des sédiments constituant les matrices aquifères a été adoptée. Pour cela, des échantillons de sédiments du Villafranchien, de l'Astien et du Plaisancien ont été prélevés sur des affleurements dans les Costières, sur les puechs¹ Cocon, Roussin et Lachet (localisation **Figure 7.1**). Ces zones ont été sélectionnées pour éviter toute contamination par des activités anthropiques, notamment agricoles.

Un ensemble de 8 échantillons de sédiments ont été prélevés, comprenant :

- 4 échantillons de cailloutis du Villafranchien,
- 3 échantillons de sables de l'Astien,
- 1 échantillon d'argiles du Plaisancien.

Des extractions à l'eau ont été réalisées sur les sols pour analyser les espèces chimiques en solution. Les échantillons ont été séchés à l'air libre pendant 3 jours avant d'effectuer un tamisage pour récupérer la fraction inférieure à 2 mm, suivi d'un quartage. Les extractions de sols ont été obtenus par mise à l'équilibre des sédiments avec de l'eau ultra-pure 18 M Ω , via un agitateur rotatif Heidolph REAX 20 à 15 rpm. Le mélange eau-sol est réalisé dans des tubes Falcon de 50 mL, avec un ratio sédiment-eau de 1:5. Après mélange, la solution eau-sol a été centrifugée à 8 000 rpm durant 10 min pour récupérer la phase liquide puis filtrée à 0,22 μ m. La solution obtenue a ensuite été analysée par chromatographie ionique pour obtenir les concentrations en cations et anions.

Le protocole choisi pour la mise à l'équilibre eau-sédiment diffère de celui présenté au **Chapitre 5** pour l'extraction des nitrates. Ici, l'objectif consiste à essayer d'obtenir la "signature type" du Villafranchien et de l'Astien pour pouvoir la comparer à celle des eaux souterraines. En l'absence de connaissances suffisantes sur les parcelles agricoles susceptibles de contribuer à la pollution azotée, et pour des questions d'accessibilité par les propriétaires des parcelles, les extractions des nitrates des sols présentés en **Chapitre 5** n'ont pas été réalisés.




¹ Puech : De l'occitan puèg signifiant "mont" ou "colline"




7.1.4 Résultats




7.1.4a Éléments majeurs

Les paramètres physico-chimiques ont été mesurés sur l'ensemble des eaux prélevées. Le tableau de synthèse des données est présenté ci-dessous (**Tableau 7.1**), le détail est présenté en **Annexe 6**.

Tableau 7.1 – Paramètres physico-chimiques moyens des différentes formations.

		Conductivité électrique à 25°C ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)					
		n	min	max	médiane	moyenne	écart-type
	Villafranchien	6	724	1031	829	852	99
	Astien	5	630	1258	1053	1020	213
	Eau de surface	4	950	1048	1010	1005	41

		pH					
		n	min	max	médiane	moyenne	écart-type
	Villafranchien	6	6,59	6,78	6,71	6,70	0,07
	Astien	5	6,78	7,02	6,88	6,91	0,09
	Eau de surface	4	7,06	7,57	7,39	7,35	0,20

		Eh (mV)					
		n	min	max	médiane	moyenne	écart-type
	Villafranchien	6	280	449	348	362	54
	Astien	5	154	377	298	267	83
	Eau de surface	4	207	419	339	326	90

De manière générale, les eaux du Villafranchien présentent une conductivité électrique à 25°C plus faible que celle des sables de l'Astien, avec respectivement des valeurs médianes de 855 et 1028 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Les pH mesurés dans les deux nappes d'eau sont similaires, variant de 6,6 à 7,0. Le potentiel d'oxydo-réduction semble légèrement plus élevé dans le Villafranchien (moyenne = 349 mV) que dans l'Astien (moyenne = 297 mV). Les points F17 et P6, captant tous deux la nappe astienne, possèdent les potentiels RedOx les plus bas, atteignant le seuil de dénitrification.

La composition des eaux souterraines montre un faciès de type bicarbonaté calcique, à tendance vers un faciès mixte sulfaté calcique (**Figure 7.4**). La signature des mises à l'équilibre sédiment/eau reportées dans le diagramme de Piper indiquent une différence notable entre le

Villafranchien et l'Astien. Les extractions réalisées sur la matrice villafranchienne présentent un faciès bicarbonaté calcique tandis que les extractions réalisées sur la matrice astienne montrent un faciès indifférencié. L'extraction réalisée sur les argiles du Plaisancien montre une composition analogue à celle du Villafranchien. La majorité des échantillons d'eau souterraine et d'eau de surface ont une composition comprise entre les deux pôles issus des extractions des matrices sédimentaires.

L'eau d'irrigation (BRL) présente une signature enrichie en carbonates par rapport aux autres éléments. Le BRL montre un faciès bicarbonaté calcique. L'échantillon d'eau usée brute présente lui aussi une fraction de calcium importante, mais également une fraction notable d'halogènes, le faisant tendre vers un pôle mixte. Le point F18, prélevé dans le village, s'éloigne des autres points d'eau souterraine et semble se rapprocher de la signature d'eaux usées.

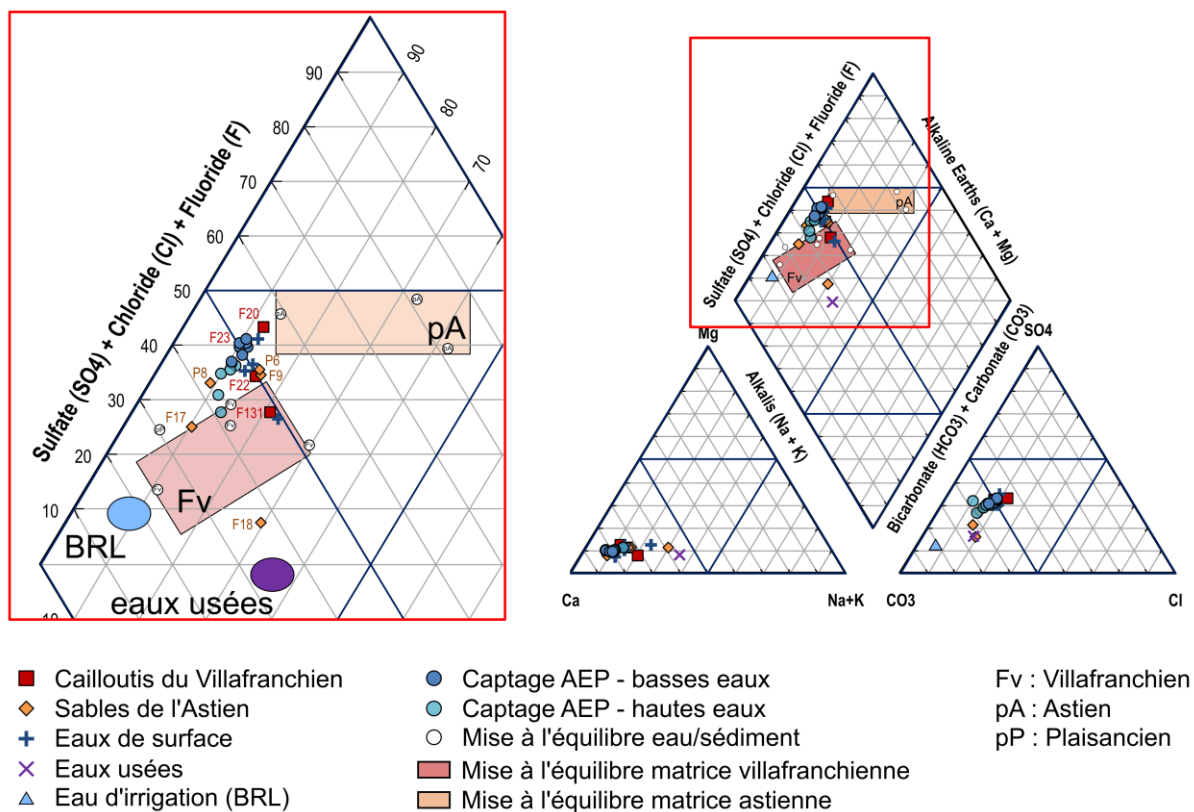


Figure 7.4 - Caractérisation des faciès géochimiques des eaux de surface et eaux souterraines. Les données de mise en solution des matrices sédimentaires sont reportées à titre de comparaison.

Le captage AEP se trouve entre la signature du Villafranchien et celle de l'Astien. En hautes-eaux, les points semblent montrer une tendance vers la signature du Villafranchien, tandis qu'en basses eaux cette tendance s'inverse et semble tendre vers de la signature de l'Astien (Figure 7.4).

7.1.4b Composés azotés et isotopes des nitrates $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$

En moyenne, les concentrations en nitrates mesurées sous les parcelles agricoles sont de l'ordre de 30 mg.L^{-1} . Le captage AEP, la source de la Fontaine et le puits F9 au centre du village sont les points présentant les teneurs en nitrates les plus élevées, proches de la norme de potabilité des 50 mg.L^{-1} (**Figure 7.1**). L'absence de nitrates sur le piézomètre F17, implanté dans l'Astien, couplée à un potentiel RedOx faible (190 mV), suggère un processus de dénitrification (**Figure 7.5**). Le point P6, à proximité de la canalisation d'eau usées en provenance du village, présente des concentrations plus faibles en nitrates par rapport aux autres forages, avec un potentiel RedOx également faible (154 mV).

La signature isotopique en $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ des eaux souterraines varie significativement, avec des valeurs comprises entre 2,7 et 22,8 ‰ en $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ et entre 2,9 et 17,3 ‰ en $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$. Le captage AEP, et les forages F9, F20 et P8 (à proximité du captage ou dans le village) montrent une signature isotopique moyenne de 3,6 ‰ en $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$, dans la gamme des valeurs en $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ locaux. L'ensemble des autres échantillons d'eau souterraine montre des valeurs en $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ enrichies par rapport aux signatures théoriques du $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ locaux (**Figure 7.5, A**). Cet enrichissement s'accompagne d'une diminution progressive des teneurs en nitrates et du potentiel RedOx (**Figure 7.5, B**).

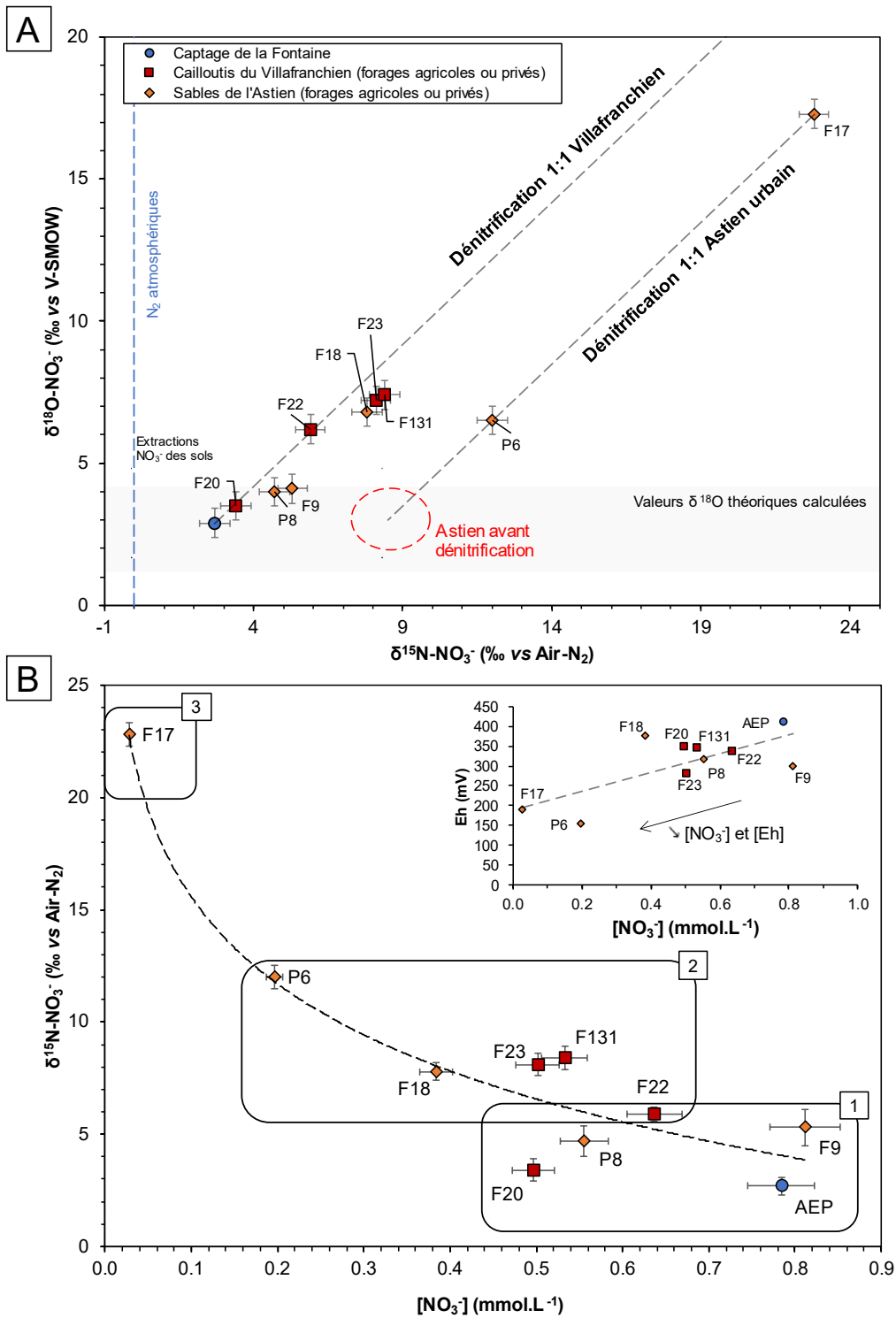


Figure 7.5 - Évolution des nitrates dans les eaux souterraines, [A] Signature isotopique en $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ des eaux souterraines. La signature des nitrates produits par les sols du **chapitre 5** sont reportés à titre de comparaison. Les droites de dénitrification 1:1 Villafranchien et 1:1 Astien urbain sont respectivement définies à partir des points F20 et P6 dont la coupe géologique confirme la nature de l'aquifère capté, [B] Évolution des concentrations en nitrates par rapport à la signature isotopique. Les échantillons en (1) ne montrent pas de dénitrification sur le graphique $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$, tandis que les autres échantillons montrent une dénitrification partielle (2) ou totale (3).

7.1.4c Bore et signature isotopique en $\delta^{11}\text{B}$

La concentration médiane en bore des eaux souterraines est de 30 ppb dans le secteur de Générac. Par comparaison, les concentrations en bore du Villafranchien agricole sont comprises entre 10 et 30 ppb dans le secteur de Lédénon. Les forages de l'Astien semblent avoir des concentrations légèrement plus importantes en bore, de l'ordre de 40 à 60 ppb (**Figure 7.6**).

La signature isotopique en $\delta^{11}\text{B}$ varie de 35 à 16 ‰. L'eau de la nappe du Villafranchien possède une signature enrichie, autour de 30 ‰ (**Figure 7.6, A**, encadré 1), en accord avec les observations faites sur le secteur amont de la nappe (Chapitre 4, partie 4.3.3). La signature isotopique en $\delta^{11}\text{B}$ de la nappe de l'Astien peut être définie à partir des points F9 et F18, implantés dans les sables de l'Astien d'après la carte géologique et les observations de terrain. La nappe de l'Astien semble avoir une signature isotopique proche de 22 ‰ (**Figure 7.6, A**, encadré 2). L'ensemble des points semble s'aligner le long d'une droite de mélange entre le Villafranchien et l'Astien, à l'exception des forages P6 et F17, implantés dans l'Astien (**Figure 7.6, A**, encadré 3). Le couplage avec un traceur conservatif, tels les chlorures, montre une tendance similaire (**Figure 7.6, B**).

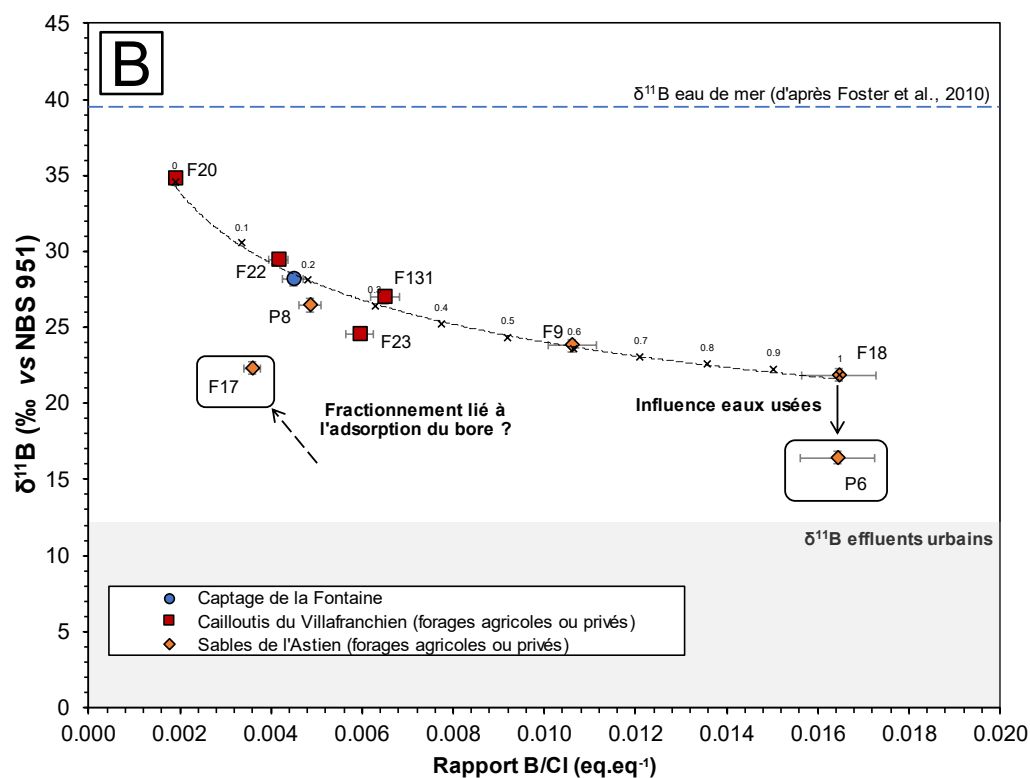
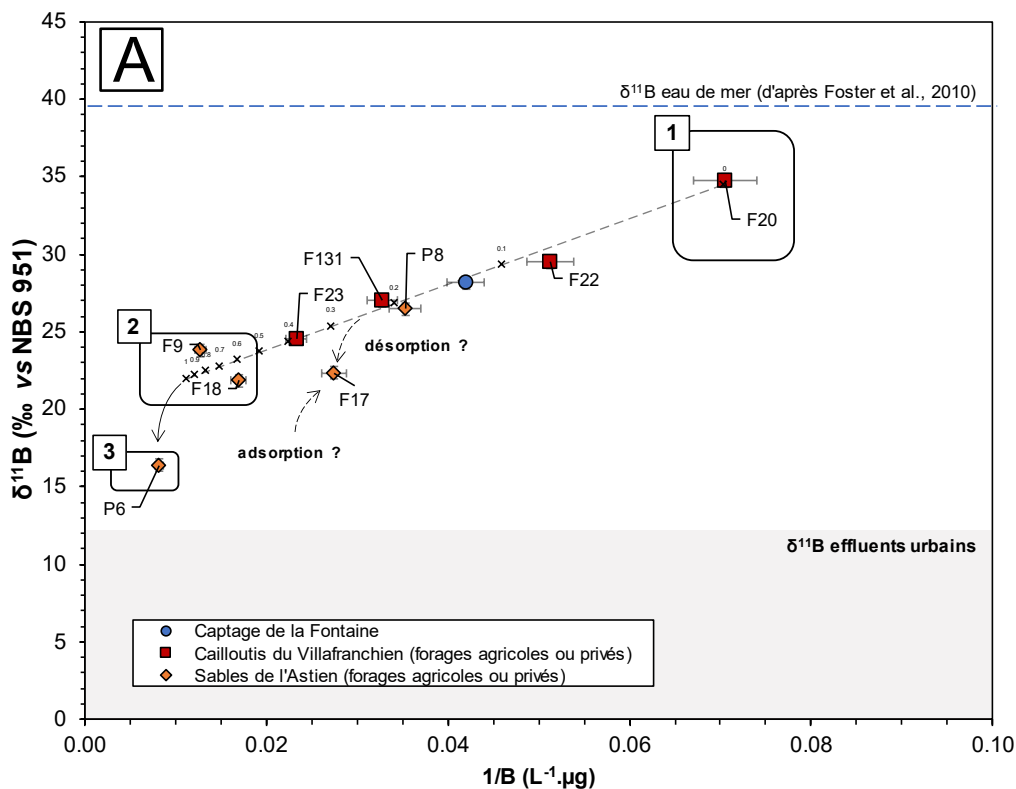


Figure 7.6 - [A] Variation de la signature isotopique en $\delta^{11}\text{B}$ en fonction de $1/\text{B}$ des eaux souterraines. La signature isotopique du Villafranchien (encadré 1) est définie à partir des données du **Chapitre 4** et celle de l'Astien (encadré 2) est estimée à partir du point F18, situé dans une zone où le Villafranchien est absent. L'encadré 3 correspond à une influence des effluents urbains. La signature isotopique des effluents urbains, d'après Chalk, 2020, est indiquée par la bande grise. Le calcul des parts de mélanges est déterminé à partir des équations présentées en 2.1.2b), **[B]** Relation observée entre la signature en $\delta^{11}\text{B}$ et le rapport B/Cl.

7.1.4d Isotopes stables de la molécule d'eau $\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$

Les teneurs mesurées en $\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$ pour l'ensemble des eaux prélevées varient de -7,5 à -5,7 ‰ vs V-SMOW en $\delta^{18}\text{O}$ et de -49,1 à -32,7 ‰ vs V-SMOW en deutérium (**Figure 7.7**). Ces valeurs sont appauvries comparées à la valeur moyenne en $\delta^{18}\text{O}$ du Villafranchien dans la nappe de la Vistrenque ($\delta^{18}\text{O}=-6,5$ vs V-SMOW, **Chapitre 3, section 3.3.4**) et à la signature de la recharge par les précipitations locales actuelles ($\delta^{18}\text{O}$ allant de -6,6 à -4,9 ‰, Ladouche et al., 2009). Seul le point F18 montre une signature enrichie par rapport à la moyenne des autres points. Les teneurs en isotopes stables de la molécule d'eau $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ sont légèrement enrichies en comparaison à la droite météorique locale. Le secteur d'étude se trouvant plus proche de la côte méditerranéenne, la signature tend à se rapprocher de la droite météorique méditerranéenne (**Figure 7.7**).

Les isotopes stables de la molécule d'eau $\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$ montrent que la signature du captage ($\delta^{18}\text{O} = -7,5$ ‰) est appauvrie en comparaison avec à la signature moyenne du Villafranchien ($\delta^{18}\text{O}_{\text{moy}} = -6,6$ ‰) ou la signature isotopique des précipitations locales ($\delta^{18}\text{O}_{\text{moy}} = -5,5$ ‰). Cela implique un mélange avec une eau ayant une signature plus faible. L'eau d'irrigation importée du Rhône via le réseau BRL et prélevée dans la zone agricole, possède une signature isotopique en $\delta^{18}\text{O}$ de -9,5 ‰.

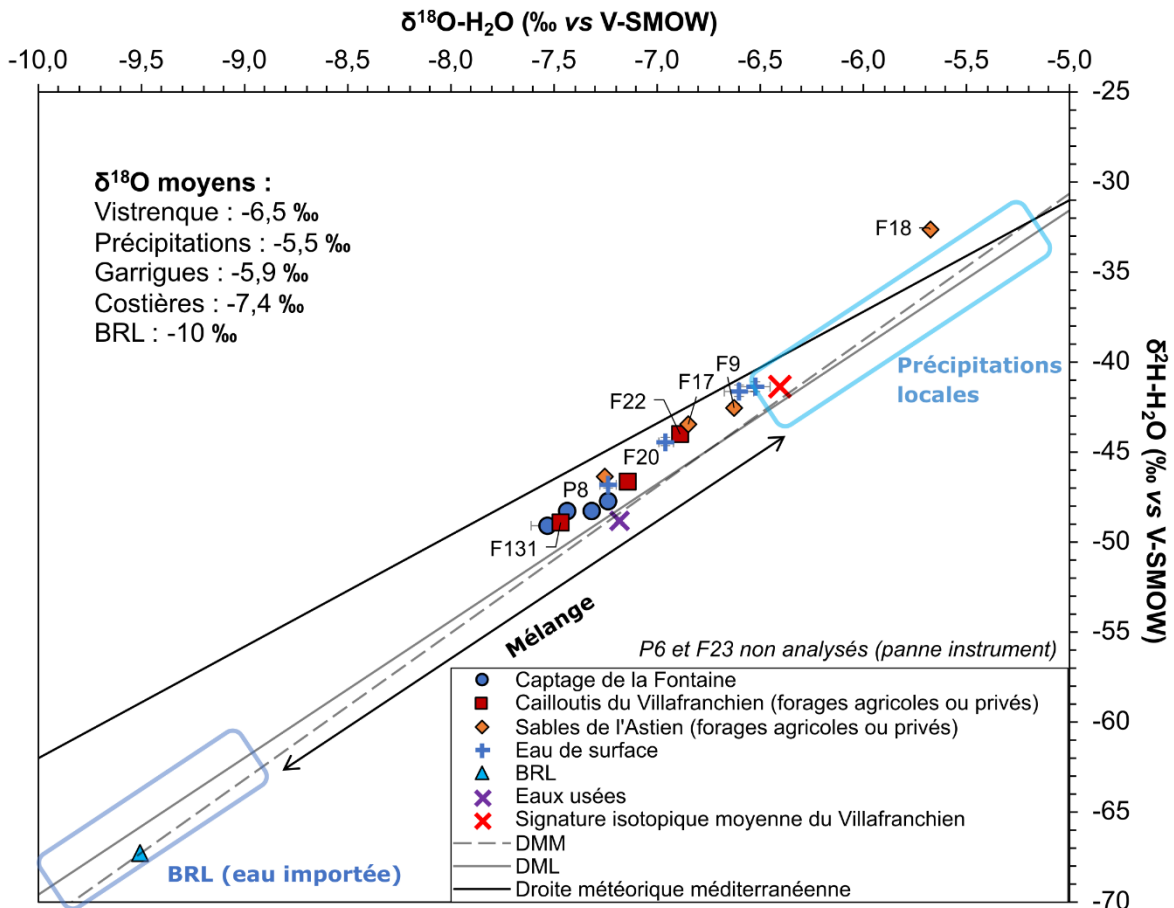


Figure 7.7 - Signature des isotopes stables de la molécule d'eau $\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$ pour les échantillons d'eau de surface et d'eau souterraine.

7.1.4e Analyse des molécules organiques

Les fréquences de détection des molécules organiques ont été analysées sur les 10 échantillons d'eaux souterraines, la source de la Fontaine et les eaux de surface R1 et R2 sont présentées en **Figure 7.8**. De la simazine, ainsi que des dérivés de l'atrazine, ont été détectés sur l'ensemble des points analysés.

Des résidus pharmaceutiques ont été détectés sur les eaux de surface et le point F9, situé au centre du village (**Tableau 7.2**). Des molécules organiques ont également été détectées au forage P6, mais avec des concentrations inférieures à la limite de quantification de la méthode (MQL). Bien que de la caféine et la saccharine soient détectées à la source de la Fontaine, aucun résidu pharmaceutique n'a été détecté sur le captage AEP.

Tableau 7.2 – Nombre de détections de molécules organiques sur les eaux souterraines et les eaux de surface (48 pharmaceutiques et 12 pesticides).

	Point de prélèvement	Nombre de molécules détectées		Somme des molécules détectées (ng.L ⁻¹)	
		<i>Pesticides</i>	<i>Pharmaceutiques</i>	<i>Pesticides</i>	<i>Pharamaceutiques</i>
1	Captage AEP	4	0	62.2	0.0
	SF	3	3	47.9	5.8
2	F20	3	2	43.2	8.2
	F22	3	1	35.4	45.6
	F23	4	0	57.5	0.0
	F131	2	1	48.5	2.8
3	F9	2	6	12.7	102.2
	F17	3	1	14.2	0.0
	F18	1	2	6.1	37.7
	P6	1	3	3.1	7.1
4	P8	5	0	74.9	0.0
	R1	2	12	11.4	210.5
	R2	3	4	12.3	102.7

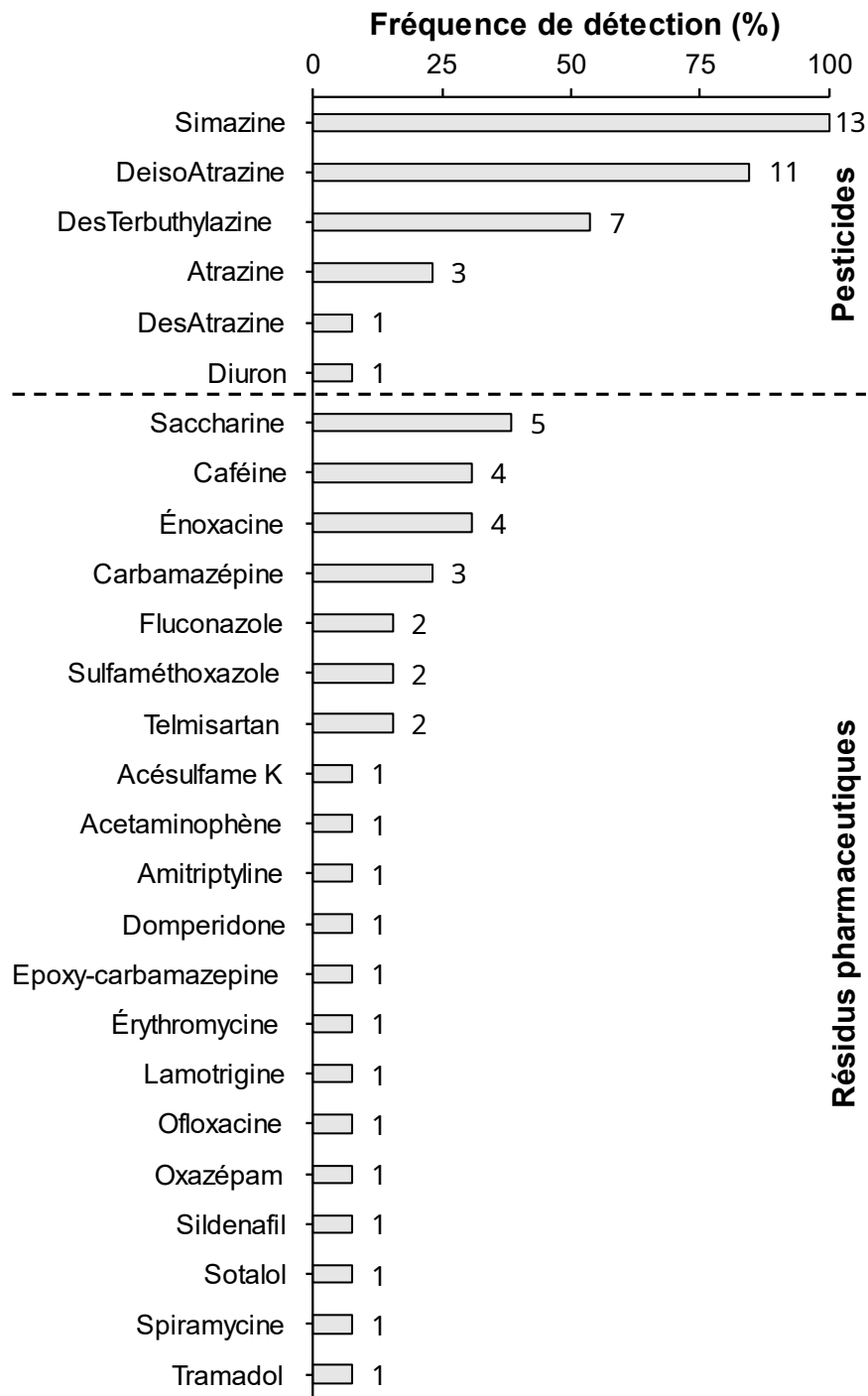


Figure 7.8 - Fréquence de détection des molécules organiques sur les eaux de surface et les eaux souterraines (nombre de détection indiqué à coté de chaque molécule, nombre total d'échantillons = 13, les points R3 et R4 n'ont pas pu être analysés).

7.1.5 Discussions

7.1.5a Contribution des aquifères à l'alimentation du captage

Les analyses des traceurs géochimiques, isotopiques et organiques sur le secteur de Générac permettent d'apporter des éclairages sur le fonctionnement hydrogéologique du secteur d'étude et sur l'origine des nitrates.

La signature élémentaire des eaux souterraines, située entre un pôle Villafranchien et un pôle Astien, laisse suggérer que localement l'eau de la nappe est issue d'un mélange entre les deux aquifères (**Figure 7.4**). La différence de signature observée sur le captage entre hautes-eaux et basses-eaux tend à montrer une alimentation dominée par la nappe du Villafranchien en hautes-eaux, couplée à une alimentation par les sables de l'Astien en provenance des Costières en basses-eaux.

Les isotopes stables de la molécule d'eau $\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$ montrent que la signature du captage AEP résulte d'un mélange d'une eau de recharge locale avec une eau ayant une signature isotopique appauvrie. L'eau d'irrigation BRL utilisée sur les parcelles agricoles semble être la seule source identifiée à ce jour sur le secteur pour expliquer cet appauvrissement en $\delta^{18}\text{O}$. En considérant un pôle Villafranchien à $\delta^{18}\text{O}_{\text{moy}} = -6.5 \text{ ‰}$ et un pôle irrigation à $\delta^{18}\text{O}_{\text{moy}} = -10 \text{ ‰}$, l'équation de mélange (6) (Equation 6, **Chapitre 2**) permet de calculer la proportion d'eau en provenance de l'irrigation alimentant les eaux souterraines. Selon ces hypothèses, le captage AEP serait alimenté d'environ 20% à 30% par l'eau d'irrigation issue du BRL.

Une relation est observée entre les concentrations en bore et la signature isotopique en $\delta^{11}\text{B}$ (**Figure 7.6**). La signature isotopique en $\delta^{11}\text{B}$ à 28,2 ‰ du captage AEP se trouve également entre le pôle Villafranchien et Astien, suggérant une double alimentation du captage (~12 % en provenance de l'Astien). La signature isotopique enrichie en $\delta^{11}\text{B}$ du Villafranchien laisse suggérer une recharge en provenance des précipitations (**Chapitre 4, section 4.3.3**). À l'inverse, la signature plus appauvrie de l'Astien pourrait suggérer une influence moindre des précipitations et un fractionnement isotopique lié à la matrice sédimentaire. Le rapport B/Cl confirme la tendance de mélange observée entre les deux pôles Astien et Villafranchien (**Figure 7.6, B**).

Le forage F17, captant la nappe des sables de l'Astien et étant totalement déconnecté du Villafranchien, s'éloigne de la tendance générale, avec une signature isotopique appauvrie en $\delta^{11}\text{B}$, mais un rapport B/Cl de $3,6 \cdot 10^{-3}$, similaire au captage AEP ou au forage F20. Cette différence observée suggère que le mélange n'est pas le processus dominant pour expliquer cette signature isotopique. Une hypothèse pour expliquer cet appauvrissement pourrait être le rôle du fractionnement isotopique lié aux mécanismes de sorption et désorption du bore sur les phases argileuses. L'adsorption du bore sur les argiles entraîne un enrichissement en $\delta^{11}\text{B}$ du bore résiduel, s'accompagnant d'une diminution des concentrations en bore (Cary et al., 2015; Kloppmann et al., 2015; Petelet-Giraud et al., 2016). Bien qu'implanté dans l'Astien, le fond du

forage F17 indique la présence d'argiles du Plaisancien. Les interactions entre l'eau du forage et le substratum argileux pourrait être à l'origine du fractionnement observé, avec un enrichissement du $\delta^{11}\text{B}$ et une diminution du rapport B/Cl. Une seconde hypothèse peut être émise pour expliquer la signature en $\delta^{11}\text{B}$ du F17. À noter, la présence d'un cimetière au droit du forage, la présence de racines dans le fond de l'ouvrage, ainsi qu'un potentiel RedOx fortement réduit. L'apport de matière organique par les cimetières (Lautz et al., 2020) ou les végétaux pourrait impacter localement la signature isotopique des eaux souterraines, venant appauvrir le $\delta^{11}\text{B}$.

La signature isotopique en $\delta^{11}\text{B}$ du point P6 s'éloigne de la droite Villafranchien-Astien (**Figure 7.6**). Cette observation, couplée à la détection de carbamazépine, époxy-carbamazépine et sulfaméthoxazole à de faibles concentrations ($c < 10 \text{ ng.L}^{-1}$), suggère l'influence d'eaux usées urbaines ayant une signature isotopique appauvrie en $\delta^{11}\text{B}$ (Chalk, 2020).

Plusieurs hypothèses peuvent être soulevées pour expliquer cette contribution des eaux usées :

- la présence du réseau d'assainissement à proximité du point P6. En cas de dégradation du réseau lié à la vétusté, une source de contamination locale en pharmaceutiques pourrait localement être observée.
- la présence du Rieu (R1 et R2), chargé en résidus pharmaceutiques (somme des pharmaceutiques quantifiés = 215 ng.L^{-1} , dont 22 ng.L^{-1} de carbamazépine). Ces concentrations impliquent de potentielles fuites dans le réseau d'assainissement dans le village ou des raccordements sauvages au réseau pluvial venant alimenter le cours d'eau. Aucun échange n'a, à ce jour, été mis en évidence entre le Rieu et la nappe.
- une contamination en provenance du village au sud. Les contaminations observées dans le Rieu et les puits F9 et F18 situés dans le village suggèrent une contamination des eaux souterraines. Une alimentation en provenance du sud pourrait alors être responsable de la contamination en provenance du village.

7.1.5b Origine des nitrates sur le captage

Le captage AEP présente une alimentation principale par le Villafranchien, couplée à une contribution de l'Astien en provenance du sud. La répartition spatiale des nitrates montre des concentrations trop faibles dans la partie villafranchienne pour expliquer la pollution au captage (**Figure 7.1**). Le couplage des isotopes stables de l'azote montre une dénitrification pour la majorité des échantillons, suivant une droite de pente 1:1, à l'exception du captage AEP et des points P8, F9 et F20 (**Figure 7.5, A**).

Trois droites de dénitrification sont observées :

- depuis le captage vers le point F22. Cette droite semble correspondre à une dénitrification de nitrates d'origine agricole. La signature du captage AEP pourrait suggérer une tendance de nitrates issus de la nitrification d'engrais synthétiques, en comparaison avec les données de sols sur le secteur de Lédénon (**Chapitre 5, section 5.5**).
- depuis les points P8 et F9, implantés dans l'Astien et dans la zone urbanisée. Les points F18, F23 et F131 se trouvent le long de cette droite. Ces points pourraient suggérer des nitrates issus d'une source légèrement enrichie en $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ comme des engrais organiques ou des effluents urbains. Aucun traceur n'indique une influence d'eaux usées humaines sur les forages P8, F23 et F131. À l'inverse, des résidus pharmaceutiques sont retrouvés aux points F9 et F18. Cette droite semble suggérer la présence de nitrates majoritairement issus de la nitrification d'engrais organiques, avec localement des apports d'eaux urbaines (ruissellement ou apport du réseau d'assainissement).
- une dernière droite entre le point P6 et F17, tous deux implantés dans l'Astien. La présence de résidus pharmaceutiques au point P6, couplée à un appauvrissement de la signature isotopique en $\delta^{11}\text{B}$ montre un impact des eaux usées. Le forage F17, fortement réduit, pourrait avoir été impacté par des nitrates issus d'effluents urbains entièrement dénitrifiés. L'absence de résidus pharmaceutiques au forage F17 suggère une dégradation des molécules organiques.

La contamination agricole peut être étudiée au travers des résidus de pesticides présents dans les eaux souterraines (**Figure 7.9**). Le couplage entre pesticides et isotopes du bore permet de mettre en évidence la vulnérabilité relative des aquifères face aux contaminations de surface. La distinction entre Villafranchien et Astien faite avec le $\delta^{11}\text{B}$ montre une différence de concentration en pesticides sur les deux aquifères. Les forages implantés dans le Villafranchien présentent des concentrations en pesticides supérieures aux forages implantés dans l'Astien (**Figure 7.9**, groupes 1 et 2), à l'exception du point P8. Ce dernier est surplombé par du Villafranchien, suggérant un échange entre les deux aquifères et un apport de pesticides par le Villafranchien. La présence de pesticides sur le captage AEP confirme sa vulnérabilité face aux contaminations de surface.

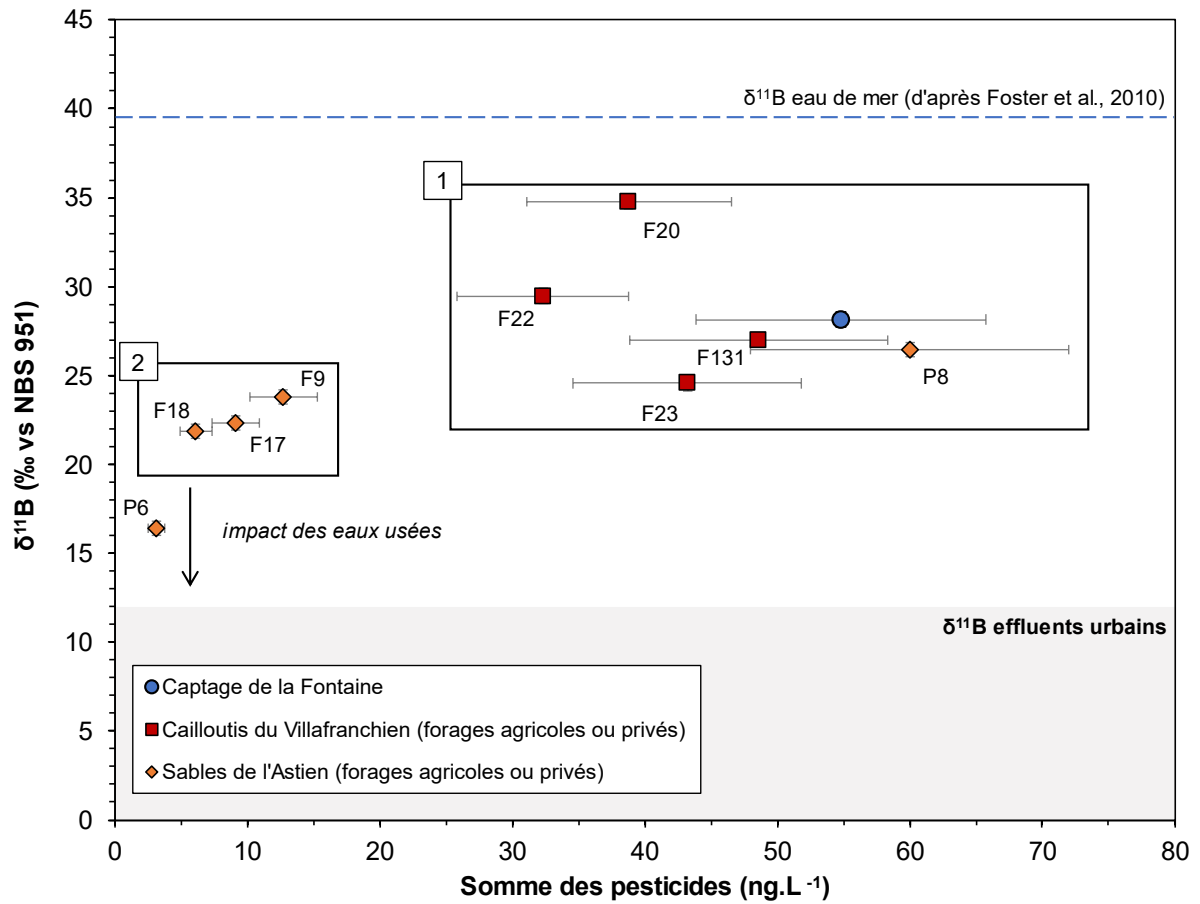


Figure 7.9 - Évolution de la signature isotopique en $\delta^{11}\text{B}$ et fonction de la somme des pesticides et produits de dégradation mesurés. Les échantillons en connexion avec l'aquifère du Villafranchien (1) présentent des concentrations les plus élevées que les échantillons de l'aquifère des sables de l'Astien (2).

7.1.6 Conclusion

L'approche par multi-traçage géochimique, isotopique et organique a permis d'apporter des éléments sur l'origine des nitrates sur le captage AEP et de mieux contraindre le modèle de fonctionnement hydrogéologique de la zone d'étude. L'apport des traceurs élémentaires et isotopiques a permis de mettre en évidence une double alimentation du captage AEP, majoritairement dominé par le Villafranchien, avec un apport variable en provenance de l'Astien.

La signature isotopique en $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ appauvrie observée au niveau du captage ne suggère pas la présence de nitrates d'origine organique. La signature enrichie en $\delta^{11}\text{B}$, ainsi que l'absence de détection de résidus pharmaceutiques au captage, excluent l'influence d'une eau usée sur l'origine des nitrates. La signature appauvrie en $\delta^{18}\text{O}\delta^2\text{H-H}_2\text{O}$ et la présence de pesticides montrent une influence agricole marquée. Le faisceau d'indices suggère que la contamination en nitrates du captage AEP est liée aux activités agricoles.

Cependant, la présence de résidus pharmaceutiques dans les eaux de surfaces et certains forages au niveau du village indique une contribution du réseau d'assainissement et une possible source de contaminants émergents dans les eaux souterraines au niveau de la zone urbanisée.

L'absence de concentrations élevées en nitrates dans la partie Est du secteur d'étude ($\sim 30 \text{ mg.L}^{-1}$), couplée à la signature de dénitrification en $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$, pourraient impliquer une contamination locale en nitrates sur le captage AEP venant se superposer à la contamination diffuse agricole.

Au travers de cette étude, ces observations aideront à mieux définir l'aire d'alimentation de captage et la définition des plans d'actions visant à restaurer la qualité de la ressource. Ces travaux mettent également en avant la pertinence de l'utilisation d'une approche multi-traceurs dans des contextes où se superposent plusieurs sources de contaminations et où les informations sur le fonctionnement hydrogéologique sont limitées.

7.2 Applicabilité de l'approche multi-traceurs

Dans cette seconde partie, l'ensemble des résultats obtenus sur les secteurs de Lédenon (**Chapitres 4, 5 et 6**) et Générac (**Chapitre 7, partie 7.1**) font l'objet d'une synthèse à visée pour les gestionnaires et acteurs des ressources en eau souterraines voulant mettre en place une étude par multi-traçage. À partir de ces données empiriques, l'élaboration d'une méthodologie pour la généralisation de l'approche multi-traceurs à d'autres captages est proposée. Cette méthodologie a pour objectif d'apporter des pistes de réflexion quant à l'élaboration d'un protocole transposable à l'ensemble des captages présentant une pollution en nitrates ou une contamination en résidus pharmaceutiques. Pour cela, la pertinence individuelle des traceurs sera évaluée selon le contexte d'étude (sources de contaminations agricoles, sources de contaminations urbaines, sources mixtes). Des outils d'aide à la décision seront ensuite proposés, sous forme d'arbre décisionnel pour la sélection des traceurs, et d'exemples de dimensionnement d'études multi-traceurs selon le contexte local.

L'ensemble des outils et interprétations réalisés dans cette seconde partie de chapitres sont basés sur des observations faites sur des captages prioritaires situés dans une nappe alluviale, sous influence d'une recharge latérale par le karst (secteur de Lédenon) ou des échanges entre aquifères (secteur de Générac, entre l'Astien et le Villafranchien). Les outils proposés ne constituent pas un état fini et seront amenés à évoluer. Une approche similaire devra être envisagée pour des captages implantés dans des aquifères karstiques, fracturés, multi-couches, etc., afin d'améliorer la méthodologie et l'adapter au contexte local.

7.2.1 Évaluation de la pertinence des traceurs

Dans le cadre de l'application de l'approche par multi-traçage géochimique, isotopique et organique à d'autres sites d'études, le choix des traceurs va dépendre du contexte local et des sources de contaminations présentes.

Plusieurs sites d'études et approches ont été étudiés dans le cadre des présents travaux de thèse. Le **Chapitre 4** se focalise sur l'identification de l'origine des nitrates sur une zone de captages prioritaires, comprenant des sources de nitrates d'origine agricole et urbaine. Le **Chapitre 5** se focalise sur le transfert des nitrates issus de parcelles agricoles vers la nappe. L'origine des contaminants émergents issus de l'infiltration d'eau usée traitée est discutée dans le **Chapitre 6**. Le **Chapitre 7** utilise l'approche multi-traceurs mise en place dans les chapitres précédent pour généraliser l'approche à une autre zone de captage.

Chaque chapitre introduit un nombre de traceurs spécifiques :

- les éléments majeurs, mineurs et traces (cf. paragraphes 3.3.1, 4.3.1.b, 4.4.1 et 7.1.4a),
- les concentrations en nitrates (cf. paragraphes 3.3.2, 3.3.3, 4.3.2, 4.4.1, 4.4.4, 7.1.4b et 7.1.5a),
- le rapport $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ (cf. paragraphe 4.6),
- le rapport Br/Cl (cf. paragraphe 3.3.1c et **article chapitre 6**),
- les isotopes stables de la molécule d'eau $\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$ (cf. paragraphes 3.3.4, 4.3.1c et 7.1.4d),
- les isotopes stables de nitrates $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ (cf. paragraphes 4.3.2, 4.4.2, 5.1, 7.1.4b et 7.1.5b),
- les isotopes du bore $\delta^{11}\text{B}$ (cf. paragraphes 4.3.3, 4.4.2, 7.1.4c, 7.1.5a et **article chapitre 6**),
- le couplage $\delta^{15}\text{N}/\delta^{11}\text{B}$ (cf. paragraphes 4.4.2 et 7.1.5b),
- la signature isotopique de l'azote des sols $\delta^{15}\text{N}$ -sols (cf. paragraphes 5.1 et 5.5),
- les concentrations en nitrates extraits des sols (cf. paragraphes 5.6.1 et 5.6.2),
- la signature isotopique en $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ des nitrates extraits des sols (cf. paragraphes 5.5 et 5.6.3),
- la signature isotopique $\delta^{11}\text{B}$ du bore extrait des sols (cf. paragraphe 5.7),
- le couplage carbamazépine - bore (cf. **article chapitre 6**),
- le gadolinium (cf. paragraphes 6.2.1, 6.2.3 et **article chapitre 6**),
- les résidus pharmaceutiques (cf. paragraphes 6.2.2, 6.2.3 et **article chapitre 6**),
- les pesticides et produits de dégradation (cf. paragraphes 4.3.4, 4.4.3, 7.1.4e),
- l'étude géochimique de la matrice sédimentaire (cf. paragraphes 7.1.4a et 7.1.5a),
- le couplage pesticides - $\delta^{11}\text{B}$ (cf. paragraphe 7.1.5b).

Les principaux traceurs décrits dans les chapitres précédents sont évalués au regard de leur pertinence (efficacité, facilité de mise en place, coût analytique, etc.) pour identifier une source de contamination agricole ou une source de contamination urbaine (**Figure 7.10**).

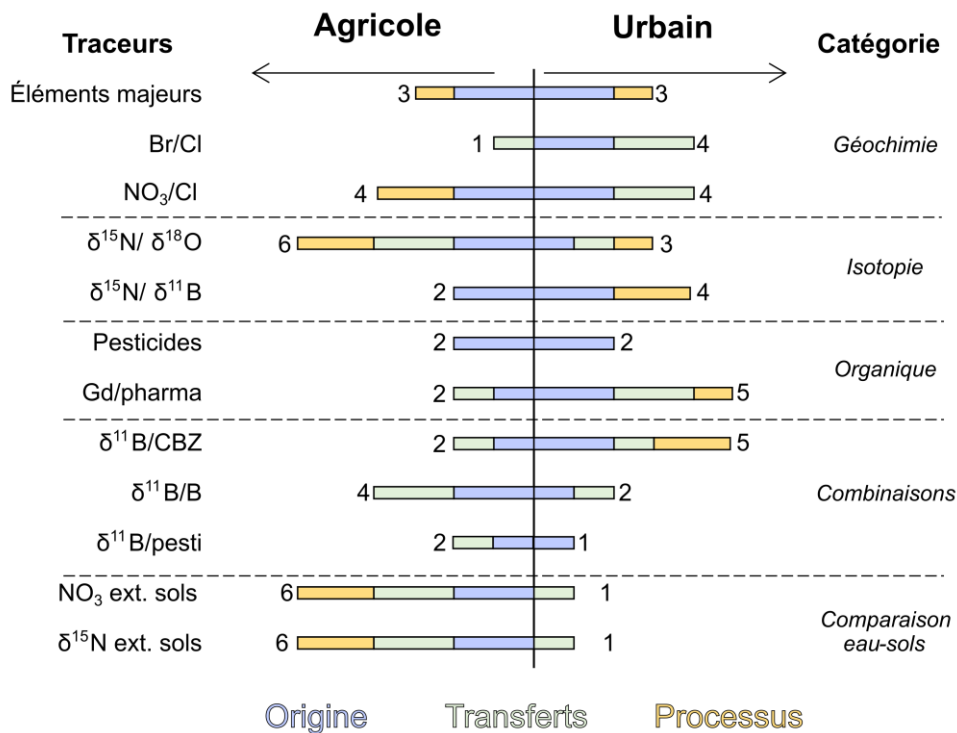


Figure 7.10 - Évaluation empirique des traceurs selon leur utilisation en contexte agricole ou urbain. Score allant de 0 (peu pertinent) à 6 (très pertinent).

L'évaluation individuelle des traceurs se fait sur la base de 3 critères :

- le traceur permet-il de remonter à l'origine des contaminants (en bleu, **Figure 7.10**) ?
- le traceur permet-il de caractériser les transferts depuis l'intrant de surface vers la nappe (en vert, **Figure 7.10**) ?
- le traceur permet-il d'identifier des processus au sein de l'aquifère susceptibles de modifier les concentrations observées des contaminants (en orange, **Figure 7.10**) ?

Ces trois critères sont appliqués dans le cadre :

- d'une source de contamination agricole diffuse (ex : parcelles agricoles, discuté dans les **Chapitres 4 et 7**),
- d'une source de contamination agricole locale (ex : agro-industrie, discuté dans les **Chapitres 4 et 5**),
- d'une source de contamination urbaine diffuse (ex : panache d'effluent de STEP, discuté dans le **Chapitre 6**),
- d'une source de contamination urbaine locale (ex : fosses septiques, discuté dans le **Chapitre 6**).

Un score est attribué à chaque traceur, selon leurs résultats aux différents critères (oui = 1, non = 0), dans le cadre d'une contamination diffuse ou d'une contamination locale. Le score final varie de 0 (peu pertinent) à 6 (très pertinent) pour une utilisation en contexte agricole et/ou urbain. Le tableau détaillant les calculs est présenté en **Annexe 10**.

Dans un contexte uniquement agricole, l'utilisation des traceurs élémentaires, des isotopes stables des nitrates, les concentrations en nitrates mobilisables par les sols et la signature isotopique des nitrates extraits des sols semblent permettre de bien contraindre l'origine et le transfert des contaminants. En l'absence de source de contaminations urbaine, les traceurs organiques montreront un intérêt limité.

Dans le cas d'une superposition de sources agricoles et urbaines de contaminants, l'utilisation de traceurs transversaux, tels le couplage $\delta^{15}\text{N}/\delta^{11}\text{B}$, le rapport $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$, ou l'utilisation des pesticides comme traceurs, semble permettre la distinction entre les différentes sources de contaminants.

L'étude d'une contamination d'origine urbaine requiert l'utilisation de traceurs spécifiques tels les résidus pharmaceutiques ou le rapport Br/Cl . Des traceurs complémentaires, tel le gadolinium, peuvent également être ajoutés afin d'affiner les observations.

7.2.2 Outils d'aide à la décision

7.2.2a Choix des traceurs selon le contexte local

Dans le cadre de l'étude de l'origine des contaminants sur une aire d'alimentation de captage, le choix des traceurs va dépendre du contexte local et de l'état des connaissances sur la zone d'intérêt. Si le sens des écoulements et les interactions entre les potentiels aquifères sont bien définis, l'objectif sera de caractériser la nature et l'origine des contaminants. À l'inverse, si le fonctionnement hydrogéologique local est mal contraint, une première étape consistera à définir les pôles géochimiques en présence, susceptibles d'être vecteurs de contaminants.

Afin de définir le nombre de points de prélèvements, les matrices à analyser et le nombre de traceurs, un essai d'arbre décisionnel a été réalisé sur base des observations faites sur Lédénon et Générac (**Figures 7.11 à 7.14**).

Cette approche est établie à partir 4 volets que sont :

- la définition du cadre géologique de l'étude (**Figure 7.11**),
- la définition du contexte hydrogéologique (**Figure 7.12**),
- l'étude des eaux de surface (**Figure 7.13**),
- l'identification des sources de contaminants (**Figure 7.14**).

Au travers de ces arbres décisionnels, l'utilisateur est en mesure de définir les actions à mettre en place pour répondre à l'origine des contaminants. Les actions sont catégorisées selon leur difficulté de mise en place et leur durée de réalisation (**vert** : pas de spécialité requise – durée inférieure à 2 mois, **orange** : demande une compétence spécifique – durée de 4 à 12 mois, **rouge** : nécessite des compétences techniques précises – durée variable).

Ces outils sont théoriquement applicables à l'étude de contaminations liées aux nitrates, aux pesticides ou aux contaminants émergents (ex : résidus pharmaceutiques). Ces arbres décisionnels peuvent être améliorés/modifiés pour des études visant des contaminants spécifiques (ex : PFAS, HAP, etc.).

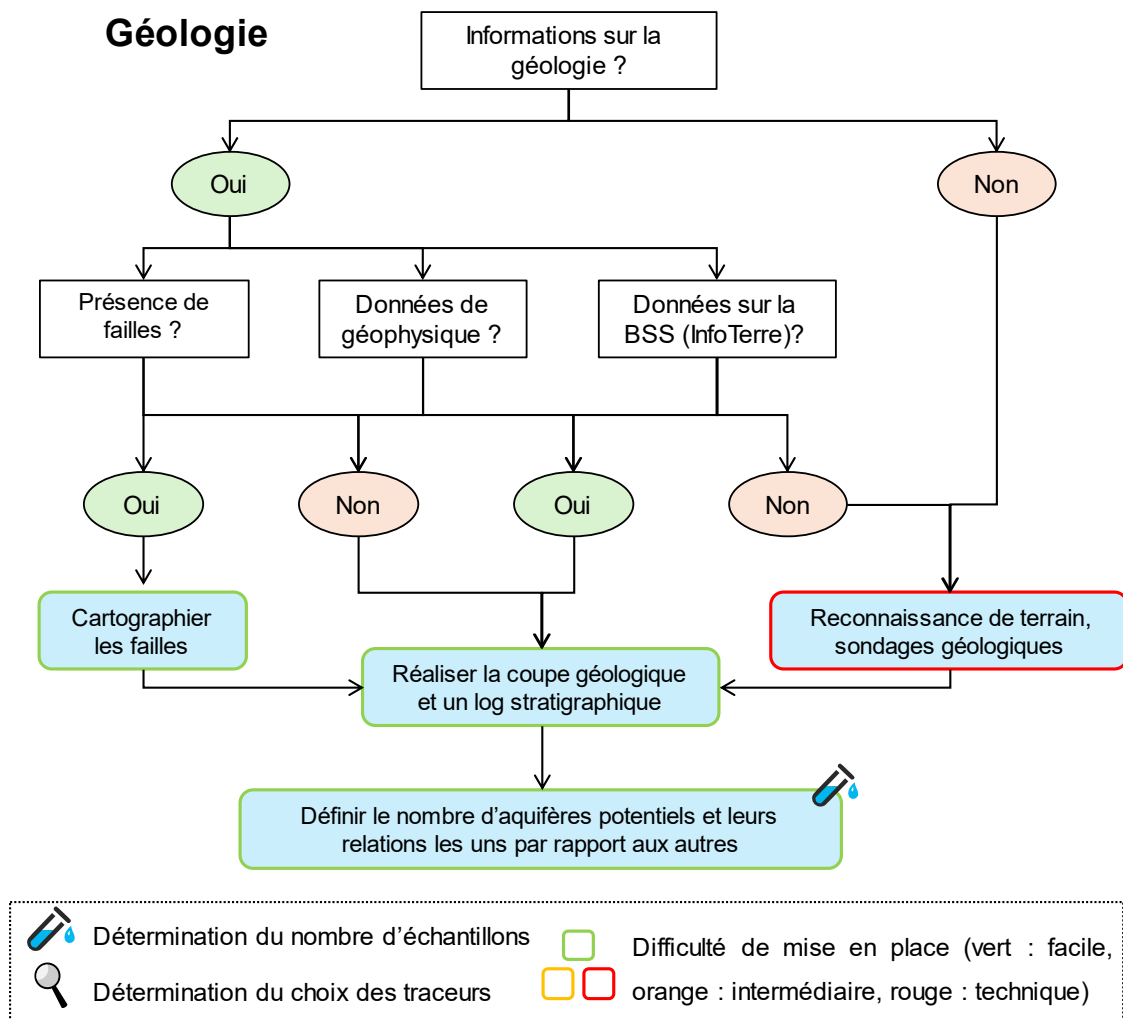


Figure 7.11 - Arbre décisionnel empirique pour la définition du cadre géologique de la zone d'étude.

Hydrogéologie

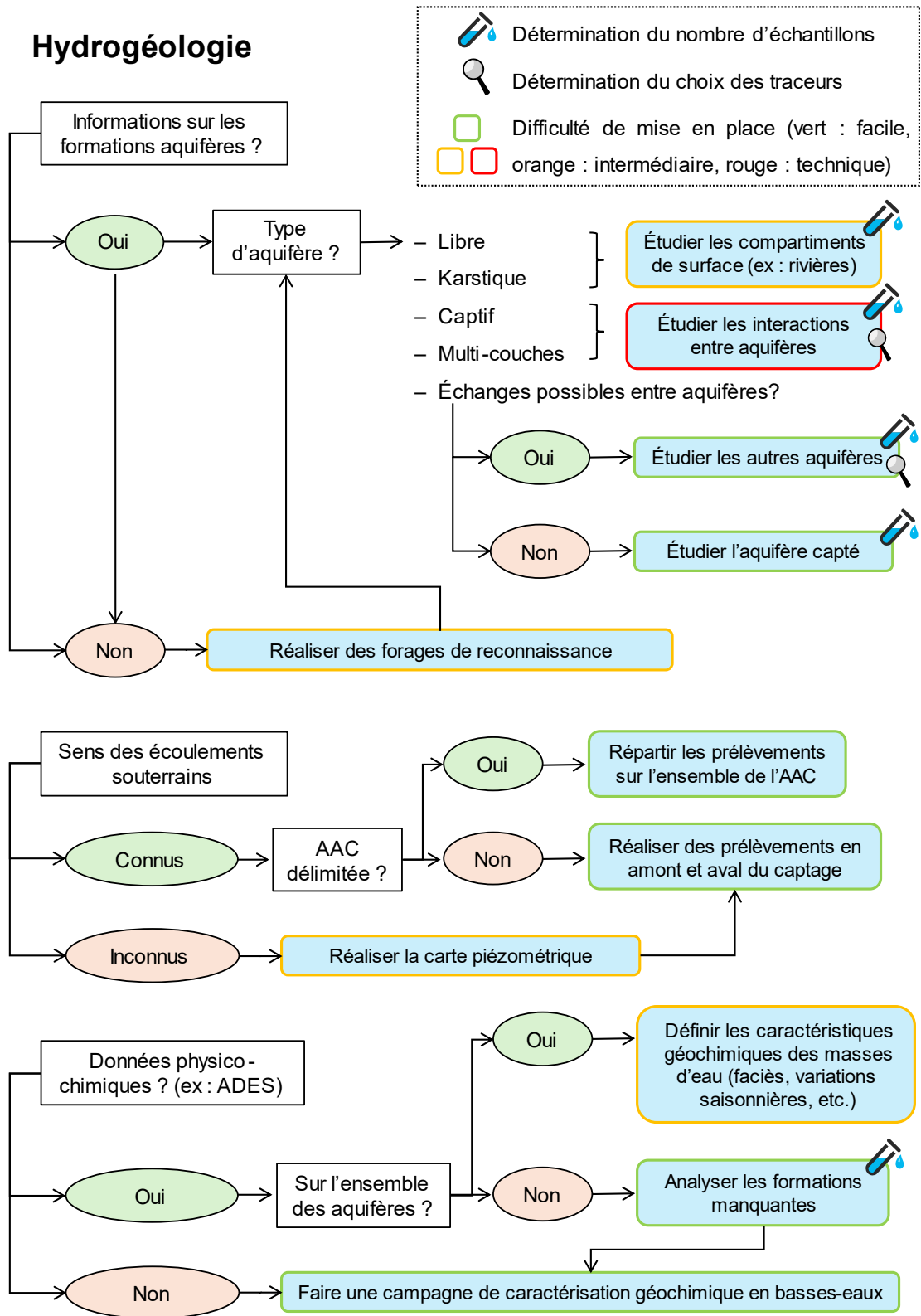


Figure 7.12 - Arbre décisionnel empirique pour la définition du contexte hydrogéologique local.

Hydrologie

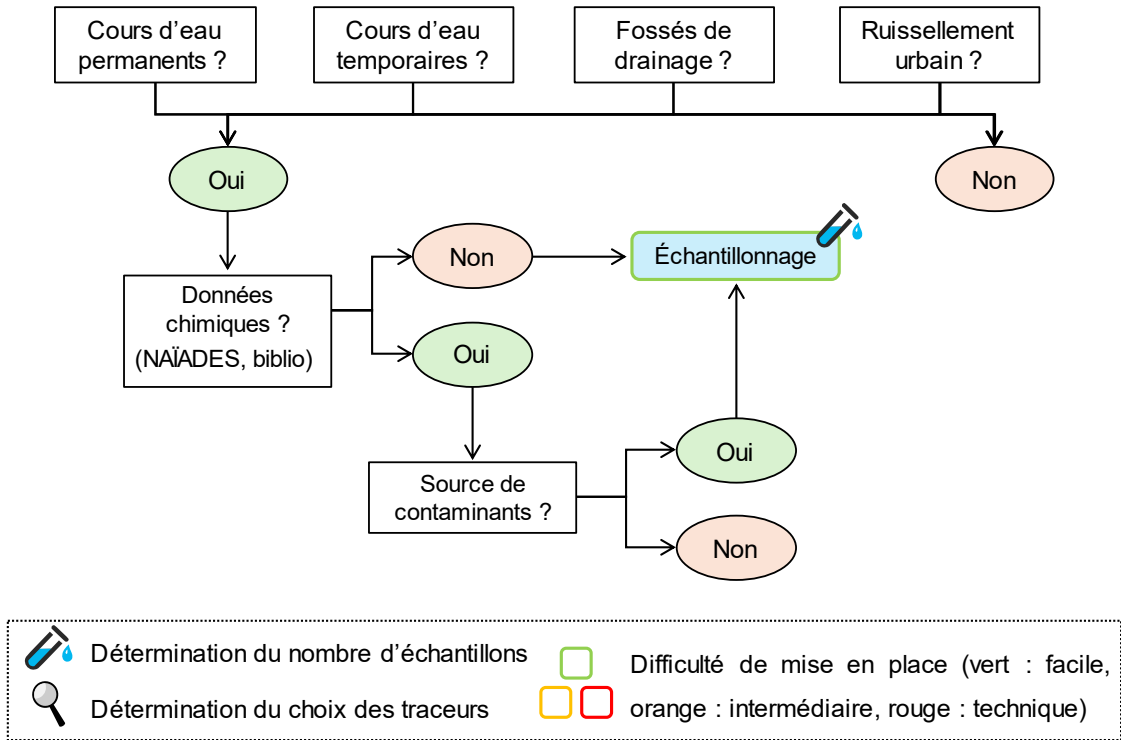


Figure 7.13 - Arbre décisionnel empirique pour l'étude des eaux de surfaces susceptibles d'être des vecteurs de contamination des eaux souterraines.

Occupation du sol

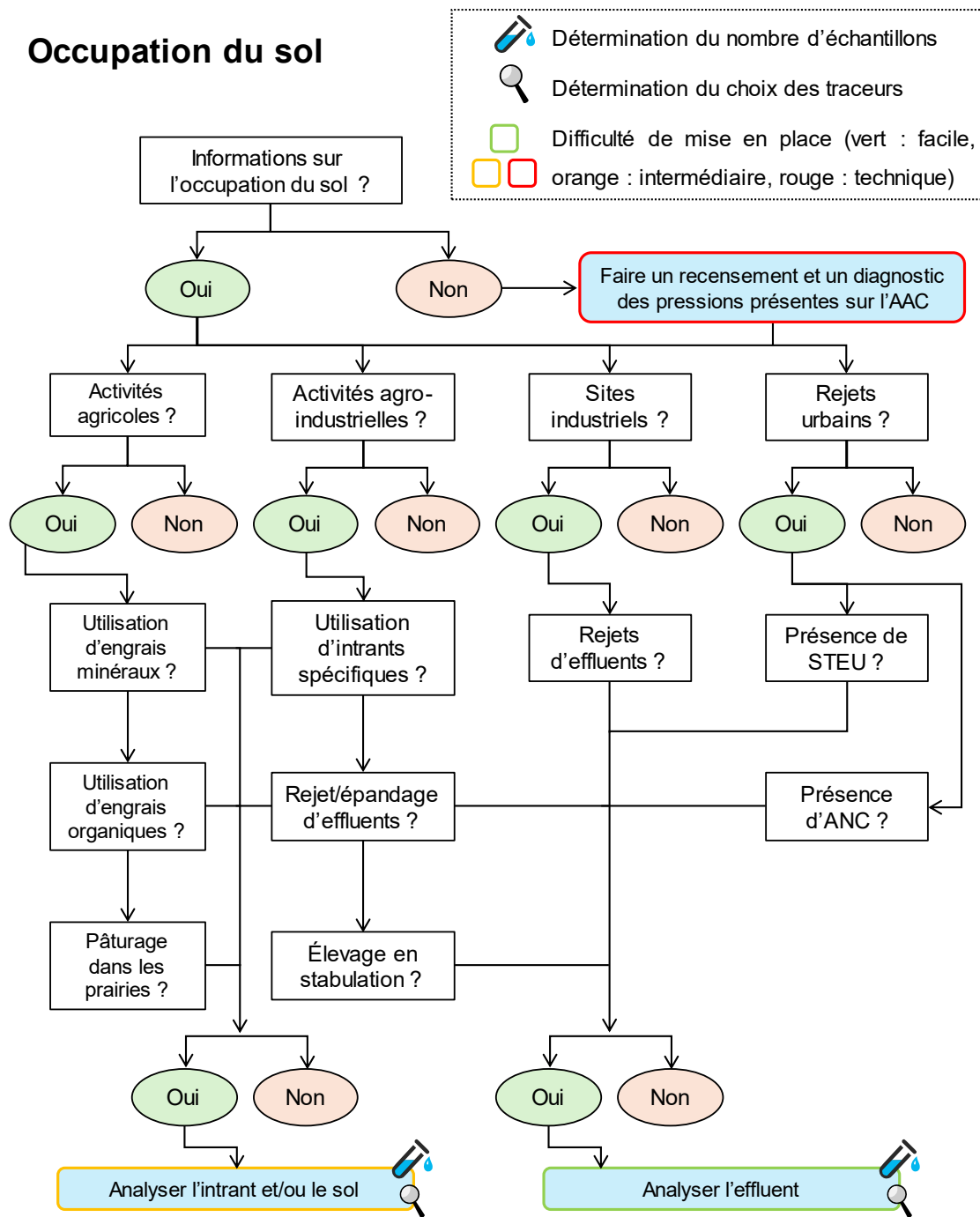


Figure 7.14 - Arbre décisionnel empirique pour l'identification des sources de contamination à investiguer.

7.2.2b Dimensionnement de l'étude

Au travers des arbres décisionnels, l'utilisateur est en mesure d'avoir un aperçu global du nombre d'échantillons et du contexte dans lequel se trouve la zone d'étude. En couplant ces informations avec les données en **Figure 7.10**, les traceurs à prioriser peuvent être déterminés selon l'objectif de l'étude. Le dimensionnement d'une étude multi-traceurs doit se faire selon les sources de contaminations identifiées.

De manière générale, la sélection des traceurs doit se faire en 3 étapes :

- la première étape consiste en l'analyse de traceurs rapides à prélever et analyser, dont le coût analytique est faible, et dont l'interprétation ne nécessite pas de spécialisation. C'est pourquoi il peut exister une base de données très importante à exploiter. Les traceurs élémentaires (éléments majeurs et mineurs) répondent à l'ensemble de ces critères. Ils peuvent également être couplés aux paramètres physico-chimiques, en particulier la conductivité électrique, afin d'établir un premier aperçu des pôles géochimiques en présence et afin de commencer à détecter d'éventuels mélanges entre eux. Un des avantages des traceurs élémentaires est la capacité d'obtenir rapidement une large quantité de données exploitables statistiquement et pouvant alimenter d'éventuels modèles hydrodynamiques ou hydrogéochimiques. Cette première étape doit idéalement être réalisée lors d'une campagne de reconnaissance en amont des études isotopiques ou organiques.
- la deuxième étape consiste en l'étude de traceurs spécifiques à la source de contamination identifiée. Il s'agit généralement de données qui n'existent que très rarement et qu'il faut produire, contrairement aux éléments majeurs et mineurs. Pour l'exemple d'un contexte agricole, les isotopes de l'azote des nitrates peuvent servir à déterminer une origine globale du type d'intrant (engrais organiques ou synthétiques). Couplées aux traceurs élémentaires, ces investigations permettent d'obtenir un aperçu global de l'origine des contaminants. Toutefois, des traceurs complémentaires ($\delta^{11}\text{B}$, pesticides, etc.) sont généralement nécessaires pour identifier avec précision l'origine des contaminants. L'interprétation des données d'isotopie requiert un niveau d'expertise élevé.
- La troisième étape consiste en l'ajout de nouveaux traceurs et la comparaison des eaux souterraines avec les sols ou les eaux de surface. Cette troisième étape requiert des compétences techniques et analytiques précises, relatives à la recherche universitaire. La troisième étape consiste à pouvoir identifier la ou les parcelles responsables de la contamination observée.

Les étapes 2 et 3 nécessitent un investissement financier et technique important. Afin de limiter ces coûts et cibler les analyses adaptées, la caractérisation géochimique de l'étape 1 est nécessaire.

Le nombre d'échantillons représentatifs de l'étude est défini par :

- le nombre d'aquifères présents (**Figures 7.11 et 7.12**),
- les relations possibles entre les différents aquifères (**Figure 7.12**),
- la présence d'eau de surface susceptible d'affecter la qualité des eaux souterraines (**Figure 7.12 et 7.13**),
- le nombre de sources de contaminations identifiées (**Figure 7.14**).

Afin de rendre compte de la variabilité des coûts analytiques associés au multi-traçage, des exemples de dimensionnement d'études sont proposés dans les **tableaux 7.3 à 7.5**. Une évaluation du coût approximatif des études y est proposée, en suivant les étapes 1 à 3 décrites précédemment. Le coût unitaire affiché peut varier selon le laboratoire et la date de l'analyse. Le coût de l'interprétation n'est également pas analysé. Les compétences requises pour l'interprétation ainsi que le niveau d'expertise requis sont indiquées afin de rendre compte du nombre de spécialistes devant intervenir dans le cadre d'une étude. Le temps d'acquisition et d'analyse des échantillons peut varier selon les traceurs et seront à intégrer dans le calendrier prévisionnel des études. Les traceurs élémentaires peuvent être prélevés facilement sur le terrain et la durée d'analyse en laboratoire est relativement courte (quelques semaines). Les traceurs isotopiques et organiques nécessitent des précautions de prélèvement ou un conditionnement de l'échantillon spécifique. La durée d'analyse en laboratoire est ainsi plus longue (quelques mois). Des traceurs particuliers, telles les extractions des nitrates des sols, requièrent des compétences relevant du cadre de la R&D ou du domaine universitaire. Ces approches exploratoires impliquent des conditions de prélèvement et d'analyses particulières, induisant une augmentation de la durée avant l'obtention de résultats. Cependant, l'apport de telles analyses permet de tracer avec précision l'origine des contaminants. Dans le cas des extractions des nitrates des sols, ce traceur peu coûteux et facile à mettre en place permet de remonter à l'échelle de la parcelle.

À noter que certains traceurs, tels les isotopes du bore ou les molécules organiques, induisent des coûts analytiques plus importants (**Tableaux 7.4 et 7.5**). Le prix de l'étude multi-traceur peut alors augmenter significativement. Dans un contexte mixte, où des sources de contaminations agricoles et urbaines se superposent, le nombre de traceurs doit être augmenté afin de discriminer les signatures des sources (**Tableau 7.5**). L'étude des contaminants émergents nécessite l'emploi de traceurs spécifiques, souvent coûteux. Il est cependant important de noter que le coût d'une étude multi-traceurs sera généralement en deçà du coût nécessaire pour traiter l'eau d'un captage. À titre d'exemple, la mise en place d'une solution curative telle une station de dénitrification peut avoisiner les 600 000€, soit un prix largement supérieur à une solution préventive que représente le multi-traçage. Cette observation est particulièrement vraie pour les petites communes avec une faible densité de population, ne dépendant que d'une seule source d'alimentation en eau potable, comme pour le cas de Générac. La mise en place de solutions curatives représenteraient un coût considérable compte tenu du nombre d'habitants impactés.

Tableau 7.3 - Évaluation du coût approximatif d'une étude multi-traceurs dans un contexte agricole.

Analyse	Coût unitaire (€)	nb. d'échantillons			fréquence annuelle	Interprétation		Coût des analyses (€)			
		min	max	moy		Compétence requises	Niveau d'expertise	min	max	moy	
Niveau 1 Majeurs et mineurs	50	10	40	20	2	Géochimie	Débutant	1000	4000	2000	
Niveau 2 $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$	60	10	40	20	2	Isotopie	Expert	1200	4800	2400	
Niveau 3 Analyse de sols	100	5	20	10	1	Recherche	Expert	500	2000	1000	
Options	Eau de surface	210	5	50	20	2	Mixte	Intermédiaire	2100	21000	8400
	$\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$	100	10	40	20	2	Isotopie	Intermédiaire	2000	8000	4000
	Pesticides	250	10	40	20	2	Organique	Intermédiaire	5000	20000	10000
	$\delta^{11}\text{B}$	350	10	40	20	1	Isotopie	Intermédiaire	3500	14000	7000

	1	1+2	1+2+3	Total (toutes options)
Coût analytique total min	1000	2200	2700	15300
max	4000	8800	10800	73800
moy	2000	4400	5400	34800

Tableau 7.4 - Évaluation du coût approximatif d'une étude multi-traceurs dans un contexte urbain.

Analyse	Coût unitaire (€)	nb. d'échantillons			fréquence annuelle	Interprétation		Coût des analyses (€)			
		min	max	moy		Compétence requises	Niveau d'expertise	min	max	moy	
Niveau 1 Majeurs et mineurs	50	10	40	20	2	Géochimie	Débutant	1000	4000	2000	
Niveau 2 $\delta^{15}\text{N}/\delta^{11}\text{B}$	400	10	40	20	2	Isotopie	Expert	8000	32000	16000	
Niveau 3 Résidus pharmaceutiques	100	5	20	10	1	Organique	Expert	500	2000	1000	
Options	Eau de surface	550	5	50	20	2	Géochimie	Intermédiaire	5500	55000	22000
	Gadolinium	30	10	40	20	2	Géochimie	Intermédiaire	600	2400	1200
	Pesticides	350	10	40	20	2	Organique	Intermédiaire	7000	28000	14000

	1	1+2	1+2+3	Total (toutes options)
Coût analytique total min	1000	9000	9500	22600
max	4000	36000	38000	123400
moy	2000	18000	19000	56200

Tableau 7.5 - Évaluation du coût approximatif d'une étude multi-traceurs dans un contexte mixte urbain-agricole.

	Analyse	Coût unitaire (€)	nb. d'échantillons			fréquence annuelle	Interprétation		Coût des analyses (€)		
			min	max	moy		Compétence requises	Niveau d'expertise	min	max	moy
Niveau 1	Majeurs et mineurs	50	10	40	20	2	Géochimie	Débutant	1000	4000	2000
Niveau 2	$\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$	60	10	40	20	2	Isotopie	Expert	1200	4800	2400
	$\delta^{11}\text{B}$	350	10	40	20	2	Isotopie	Expert	7000	28000	14000
Niveau 3	Résidus pharmaceutiques	500	10	40	20	1	Organique	Expert	5000	20000	10000
	Eau de surface	960	5	50	20	2	Mixte	Intermédiaire	9600	96000	38400
Options	Gadolinium	30	10	40	20	2	Géochimie	Intermédiaire	600	2400	1200
	Pesticides	250	10	40	20	2	Organique	Intermédiaire	5000	20000	10000

	1	1+2	1+2+3	Total (toutes options)
Coût analytique total				
min	1000	2200	14200	29400
max	4000	8800	56800	175200
moy	2000	4400	28400	78000

Les exemples d'études présentés dans les chapitres 4 à 6 comportent 21 points d'eau souterraine, 15 points d'eau de surface, 6 effluents d'eaux usées traitées et 20 parcelles agricoles. Une approche holistique y a été menée par l'application de l'ensemble des traceurs à disposition. Cette approche visait à évaluer la pertinence des couplages entre les traceurs pour remonter à l'origine des contaminants. À posteriori, les traceurs élémentaires, les isotopes de l'azote des nitrates, l'étude des eaux de surface en hiver et l'analyse de l'extraction en nitrates des sols auraient permis à eux seuls d'identifier l'origine des nitrates. Cependant, l'utilisation des isotopes du bore et le rapport Br/Cl ont permis de mettre en évidence la présence d'une infiltration d'eau usée traitée dans la nappe. Bien que ne contribuant pas à l'apport en nitrates observé sur les captages, ce panache entraîne des répercussions sur la piézométrie locale et peut représenter un vecteur de contaminants émergents.

La seconde étude sur le secteur de Générac (**Chapitre 7**) a fait l'objet d'un nombre de prélèvements et d'analyses plus restreint. Au total, 10 échantillons d'eau souterraine, 4 échantillons d'eau de surface et 8 échantillons de sols ont été prélevés. Les traceurs ont été sélectionnés au regard des observations faites sur le secteur de Lédénon, afin de limiter leur nombre et maximiser leur performance. Ce choix s'est avéré pertinent vis-à-vis de la zone d'étude. Néanmoins, bien qu'il ait été possible d'identifier une origine des nitrates sur le captage, les parcelles susceptibles d'être responsables de la contamination n'ont pas pu être prélevées faute d'autorisation par le propriétaire. Un nombre de points plus élevé, couvrant une plus grande répartition spatiale, permettrait de mieux contraindre le fonctionnement local de l'AAC de Générac, ainsi que l'origine des nitrates au captage.

Le dimensionnement d'une étude multi-traceur requiert donc une part importante de collecte et d'interprétation de données déjà existantes. La définition des objectifs et enjeux liés à l'étude doit également être précisée. Une étude visant à comprendre l'origine de l'alimentation d'un captage ne fera pas intervenir exactement les mêmes traceurs qu'une étude visant à déterminer l'origine des contaminants. Les analyses géochimiques, isotopiques et organiques viennent ainsi en appui des observations établies au préalable et permettent à terme une meilleure gestion de la ressource en eau souterraine.

Perspectives et recherches complémentaires

Le multi-traçage requiert une approche pluri-disciplinaire, comprenant des connaissances en géologie, en hydrogéologie, en géochimie élémentaire et isotopique, en chimie environnementale pour l'étude des composés organiques, ainsi que des compétences transverses liées à la gestion des eaux souterraines. Afin de pouvoir transposer cette approche au domaine public, un transfert des savoirs et des compétences doit être fait. Pour cela, le multi-traçage doit être rendu accessible et opérationnel afin de servir d'outil d'aide à la décision pour les politiques publiques en matière de gestion des ressources en eau. La réalisation d'arbres décisionnels, ou d'outils analogues, semble être une approche pertinente à développer. Les exemples d'arbres décisionnels proposés dans ce chapitre sont une base pouvant servir à une réflexion à plus grande échelle. Ils devront être améliorés au vu de l'avancée des connaissances, de nouvelles problématiques et de l'application de l'approche multi-traceurs à d'autres zones d'études ayant des configurations différentes (ex : dans un domaine karstique, en présence d'une source de contamination industrielle, etc.).

Synthèse du chapitre 7

Dans ce chapitre, l'approche multi-traceurs a été transposée sur le captage prioritaire de Générac afin de définir l'origine des nitrates. Cette zone se caractérise par l'absence de réelles contraintes sur les mécanismes d'alimentation du captage AEP (Astien ou Villafranchien), et des différentes sources de contaminations présentes (parcelles viticoles, parcelles arboricoles, réseau d'assainissement, contamination urbaine). La transposition de l'approche développée sur le secteur de Lédenon (**Chapitre 4 à 6**) au secteur de Générac a permis d'identifier l'origine des nitrates au captage. Sur base des études sur Lédenon et Générac, une synthèse de l'approche multi-traceurs est proposée, en se concentrant sur l'opérationnalité de l'approche. Les principaux résultats du chapitre sont les suivants :

- Le choix des traceurs a permis d'apporter des éléments sur la compréhension des échanges entre les différents aquifères présents sur la zone d'étude, et les contributions des différentes sources de contamination. L'utilisation couplée des traceurs isotopiques et organiques a permis de mettre en évidence une contamination d'origine agricole au captage. Cependant, la présence de résidus pharmaceutiques sur certains forages indique une contribution en provenance du village, susceptible d'être liée à des fuites dans le réseau d'assainissement ou à des raccordements sauvages.
- Des prélèvements réalisés en été et en hiver ont permis de mettre en évidence la présence d'une contribution plus importante du Villafranchien en hautes-eaux et une contribution plus importante de l'Astien en basses-eaux. Selon l'objectif fixé, l'apport d'un suivi temporel de la chimie des masses d'eau sur un nombre réduit de point peut apporter des éléments pour la compréhension de l'hydrosystème local et le transfert des contaminants.
- À partir des études menées sur les secteurs de Lédenon et Générac, une évaluation qualitative des traceurs a pu être mise en place. Chaque traceur présente un intérêt pour identifier l'origine des contaminants, leur transfert et les processus les affectant, ceci dans un contexte agricole ou urbain (**Figure 7.15**). Dans un contexte mixte où se superposent des sources de contamination urbaines et agricoles, aucun traceur ne réunit l'ensemble des critères de sensibilité suffisants pour discriminer les sources. Le couplage doit alors se faire selon le contexte local de la zone d'étude.
- La réalisation d'arbres décisionnels permet d'apporter des outils visant à une meilleure gestion des ressources en eau souterraine. Ces outils peuvent ainsi guider les gestionnaires et acteurs de la ressource en eau pour choisir les traceurs adaptés à la zone d'étude et aux objectifs fixés.
- Le multi-traçage est une approche préventive permettant d'identifier rapidement les plans d'actions à mettre en place pour restaurer la qualité des eaux souterraines en agissant à la source de la contamination. Le coût final de cette approche restera généralement moins élevé que celui d'une solution curative.

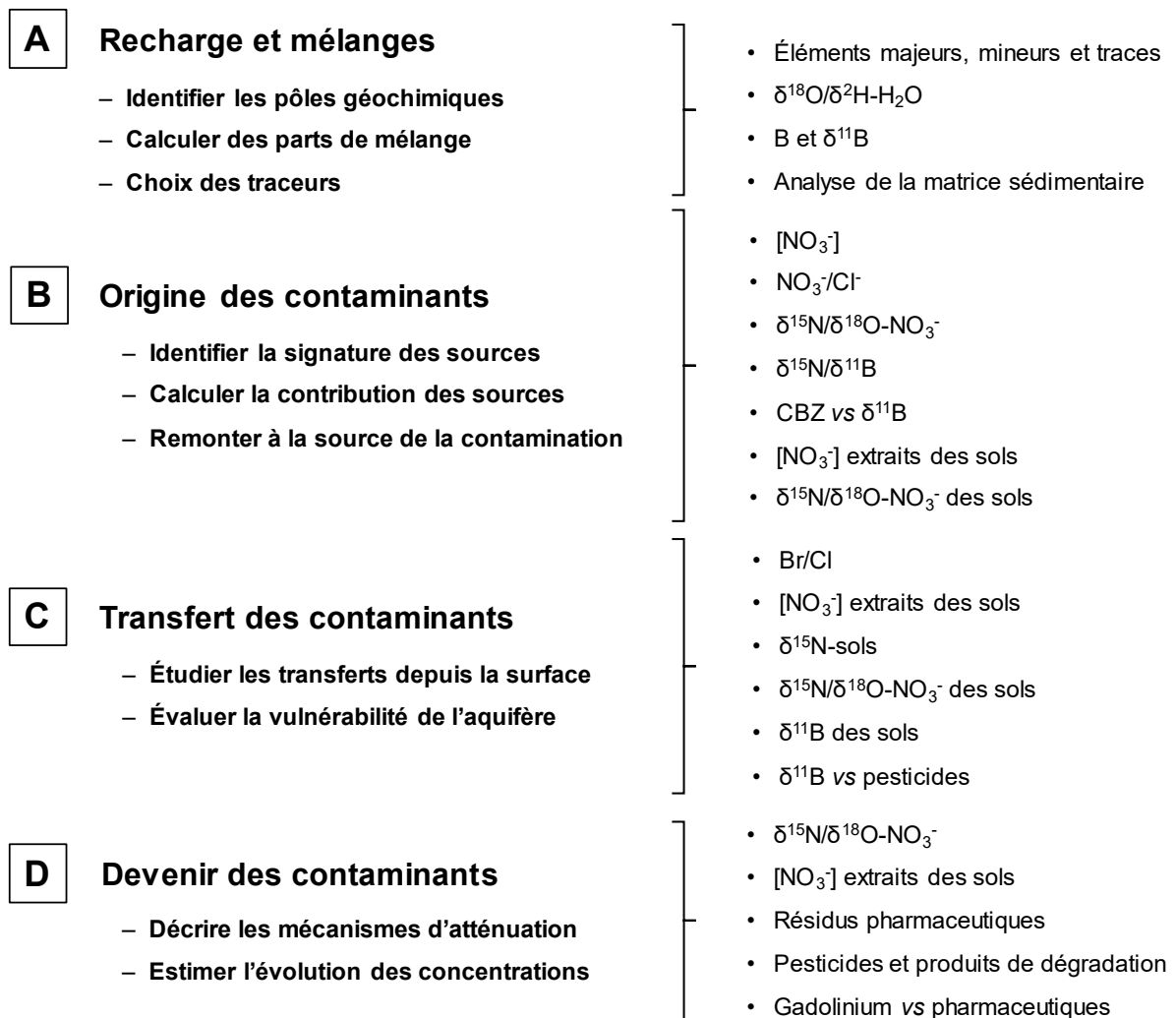


Figure 7.15 - Synthèse des traceurs utilisés dans la présente étude pour déterminer l'origine des masses d'eau (A), l'origine des contaminants (B), le transfert de ces contaminants (C) et les processus susceptibles de les affecter au sein de l'aquifère (D).

Conclusion générale

L'étude de l'origine et du transfert des nitrates et résidus pharmaceutiques dans les eaux souterraines a été réalisée par une approche de multi-traçage géochimique, isotopique et organique. Pour cela, cette méthodologie multi-traceurs a été mise en place sur les zones de captages prioritaires de Lédénon et Générac, situés sur la nappe de la Vistrenque. La superposition de sources de contaminations d'origine agricoles et urbaines ont permis de tester l'ensemble des traceurs à disposition et évaluer leur pertinence pour remonter à l'origine de la contamination observée sur les captages. Les analyses ont porté sur les traceurs naturels d'origine de l'eau (les éléments majeurs, mineurs et traces), les isotopes stables de la molécule d'eau ($\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$), les isotopes stables de l'azote des nitrates $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$, l'isotope du bore $\delta^{11}\text{B}$, le gadolinium (Gd), ainsi que sur un cortège de molécules organiques incluant pesticides et résidus médicamenteux, servant eux-mêmes de traceurs. Au travers de ces travaux, trois grandes thématiques ont été abordés, à savoir :

- l'utilisation de l'approche multi-traceurs pour définir avec précision l'origine des contaminants,
- l'étude des mécanismes de transfert des contaminants depuis la source en surface vers la nappe,
- l'évaluation de la pertinence de ces différents traceurs et la transposition de cette approche à d'autres zones d'étude.

Les zones de captages prioritaires de Lédénon et Générac ont montré les couplages de traceurs les plus pertinents, en fonction de l'étude des contaminations issues des activités agricoles ou celles issues des effluents urbains.

Dans le cas d'une contamination en nitrates d'origine agricole, les paramètres physico-chimiques et des traceurs élémentaires permettent d'identifier les principaux pôles géochimiques présents sur la zone d'étude. Les traceurs isotopiques (couplage $\delta^{15}\text{N}/\delta^{11}\text{B}$) et organiques (pesticides) sont utilisés dans un second temps pour l'identification de l'origine des nitrates et des processus les affectant au sein de l'aquifère (ex : dénitrification). Les traceurs élémentaires, isotopiques et organiques sont complémentaires, car aucun traceur ne permet à lui seul de comprendre le fonctionnement d'un hydrogéosystème dans son ensemble.

Bien que l'approche multi-traceurs a montré un intérêt pour discriminer l'origine agricole ou urbaine des nitrates, une limite porte sur la capacité à remonter à l'origine précise de la contamination (ex : parcelle). La signature isotopique en $\delta^{15}\text{N}$ des sols ne peut pas être directement comparée à celle des eaux souterraines. Pour répondre à cette problématique, l'étude des nitrates mobilisables des sols, par une mise à l'équilibre eau-sol, semble être un outil efficace pour étudier l'origine et le transfert des nitrates en zone agricole. Cette approche, mise en place sur le secteur de Lédénon, a permis d'identifier les parcelles et pratiques culturales à l'origine de la pollution azotée observée. Les sols jouent un rôle majeur dans le transfert des nitrates et constituent un stock d'azote mobilisable vers la nappe, même après l'arrêt des pratiques culturales. Cette observation doit être considérée lors de la mise en place de plans d'action sur les zones de captages prioritaires. De plus, la signature isotopique en $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}$ des

nitrate produits par mise à l'équilibre eau-sol peut être comparée à la signature isotopique des eaux souterraine. Ce faisant, les extractions des nitrates des sols représentent un traceur pertinent en contexte agricole.

Afin d'adresser le manque de données disponible dans la littérature sur la signature isotopique du bore $\delta^{11}\text{B}$ des sols, des extractions à l'eau chaude ont été menées. Les signatures isotopiques des sols observées sont cohérentes avec les types d'intrants appliqués. L'apport des extractions à l'eau chaude du bore des sols semblent être une approche prometteuse afin de mieux comprendre le transfert du bore au travers de la zone non saturée, et ainsi améliorer les interprétations lors du couplage avec d'autres traceurs, comme le $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$.

Bien que les effluents urbains ne paraissent pas contribuer à la pollution en nitrates sur les secteurs étudiés, le rejet d'effluents ou les fuites d'eaux usées posent la question de la vulnérabilité des eaux souterraines face aux contaminants émergents. L'étude des effluents urbains requiert l'utilisation de traceurs spécifiques, comme les résidus pharmaceutiques, le $\delta^{11}\text{B}$, le rapport Br/Cl ou le gadolinium. La zone de Lédenon est caractérisée par l'infiltration de l'effluent d'eau usée traitée d'une station d'épuration vers la nappe, induisant un panache de contaminants. Selon la combinaison de traceurs choisie, la résolution spatiale de ce panache peut être améliorée. Les traceurs géochimiques sont suffisants pour détecter la présence d'un panache en raison de la forte influence urbaine à proximité du point d'infiltration. Cependant, ces traceurs deviennent moins efficaces lorsque le panache s'estompe avec l'augmentation de la distance du point d'infiltration. Cette limitation peut être surmontée grâce à des traceurs complémentaires tels que le $\delta^{11}\text{B}$, le gadolinium (Gd), ou des pharmaceutiques tels que la carbamazépine (CBZ).

Les résidus pharmaceutiques sont d'excellents traceurs d'origine et de transfert des effluents urbains dans l'environnement. Grâce à leurs propriétés (solubilité, biodégradabilité, persistance, etc.), ils renseignent sur les mécanismes d'atténuation dans la zone non saturée et au sein des aquifères. En comparant l'effluent et les forages situés à distance du point d'infiltration, les molécules organiques peuvent être catégorisées en 4 groupes principaux :

- les molécules présentent dans l'effluent et sur l'ensemble de la nappe,
- les molécules présentent dans l'effluent et à proximité immédiate du point d'infiltration,
- les molécules présentent uniquement dans l'effluent,
- les molécules présentent uniquement dans la nappe.

La classification de ces molécules renseigne sur leur atténuation dans la zone non saturée et leur évolution dans la nappe. Parmi ces molécules, la carbamazépine (et son métabolite époxy-carbamazépine), la caféine, la lamotrigine, le fluconazole, le tramadol, la lidocaïne et le sulfaméthoxazole semblent pouvoir être utilisés comme traceurs des effluents urbains dans les eaux souterraines. En complément de ces molécules, le gadolinium se révèle être un candidat intéressant pour identifier les effluents de stations de traitement des eaux usées.

Au travers des différentes approches et zones d'études investiguées, une évaluation de la pertinence des différents traceurs a été réalisée. L'objectif est ainsi de pouvoir transposer l'approche par multi-traçage géochimique, isotopique et organique à d'autres zones de captages. De manière globale, le choix des traceurs dépend fortement du contexte local de la zone d'étude cible. Une première campagne de caractérisation des pôles géochimiques est nécessaire avant de contraindre l'origine des contaminants. Cette première étape s'avère fondamentale pour sélectionner les traceurs isotopiques et organiques adaptés.

En définitive, l'approche multi-traceurs représente un outil adéquat pour une gestion durable des masses d'eaux. Ce type d'approche préventive permet d'éviter la mise en place de solutions curatives, souvent beaucoup plus coûteuses, en agissant directement sur la source de contamination.

Bibliographie

Bibliographie par chapitre

Chapitre 1	297
Chapitre 2	301
Chapitre 3	306
Chapitre 4	307
Chapitre 5	309
Chapitre 6	310
Chapitre 7	315

Chapitre 1

1. Adebowale, T., Surapaneni, A., Faulkner, D., McCance, W., Wang, S., Currell, M., 2019. Delineation of contaminant sources and denitrification using isotopes of nitrate near a wastewater treatment plant in peri-urban settings. *Science of The Total Environment* 651, 2701–2711. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.146>
2. Alvarenga, P., Guerreiro, N., Simões, I., Imaginário, M.J., Palma, P., 2021. Assessment of the Environmental Impact of Acid Mine Drainage on Surface Water, Stream Sediments, and Macrophytes Using a Battery of Chemical and Ecotoxicological Indicators. *Water* 13, 1436. <https://doi.org/10.3390/w13101436>
3. Anderson, R., Bayer, P.E., Edwards, D., 2020. Climate change and the need for agricultural adaptation. *Current Opinion in Plant Biology* 56, 197–202. <https://doi.org/10.1016/j.pbi.2019.12.006>
4. ANSES, 2023. Campagne nationale de mesure de l'occurrence de composés émergents dans les eaux destinées à la consommation humaine – Pesticides et métabolites de pesticides – Résidus d'explosifs 1,4-dioxane (No. 2022- AST-0255). AGENCE NATIONALE DE SÉCURITÉ SANITAIRE de l'alimentation, de l'environnement et du travail.
5. Aravena, R., Evans, M.L., Cherry, J.A., 1993. Stable Isotopes of Oxygen and Nitrogen in Source Identification of Nitrate from Septic Systems. *Ground Water* 31, 180–186. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1993.tb01809.x>
6. Bijay-Singh, Craswell, E., 2021. Fertilizers and nitrate pollution of surface and ground water: an increasingly pervasive global problem. *SN Appl. Sci.* 3, 518. <https://doi.org/10.1007/s42452-021-04521-8>
7. Blöschl, G., Bierkens, M.F.P., Chambel, A., Cudennec, C., Destouni, G., Fiori, A., Kirchner, J.W., McDonnell, J.J., Savenije, H.H.G., Sivapalan, M., Stumpff, C., Toth, E., Volpi, E., Carr, G., Lupton, C., Salinas, J., Széles, B., Viglione, A., Aksoy, H., Allen, S.T., Amin, A., Andréassian, V., Arheimer, B., Aryal, S.K., Baker, V., Bardsley, E., Barendrecht, M.H., Bartosova, A., Batelaan, O., Berghuijs, W.R., Beven, K., Blume, T., Bogaard, T., Borges de Amorim, P., Böttcher, M.E., Boulet, G., Breinl, K., Brilly, M., Brocca, L., Buytaert, W., Castellarin, A., Castelletti, A., Chen, X., Chen, Yangbo, Chen, Yuanfang, Chiffard, P., Claps, P., Clark, M.P., Collins, A.L., Croke, B., Dathe, A., David, P.C., de Barros, F.P.J., de Rooij, G., Di Baldassarre, G., Driscoll, J.M., Duethmann, D., Dwiwedi, R., Eris, E., Farmer, W.H., Feccabrin, J., Ferguson, G., Ferrari, E., Ferraris, S., Fersch, B., Finger, D., Foglia, L., Fowler, K., Gartsman, B., Gascoïn, S., Gaume, E., Gelfan, A., Geris, J., Gharari, S., Gleeson, T., Glendell, M., Gonzalez Bevacqua, A., González-Dugo, M.P., Grimaldi, S., Gupta, A.B., Guse, B., Han, D., Hannah, D., Harpold, A., Haun, S., Heal, K., Helfricht, K., Herrnegger, M., Hipsey, M., Hlaváčiková, H., Hohmann, C., Holko, L., Hopkinson, C., Hrachowitz, M., Illangasekare, T.H., Inam, A., Innocente, C., Istanbulluoglu, E., Jarihani, B., Kalantari, Z., Kalvans, A., Khanal, S., Khatami, S., Kiesel, J., Kirkby, M., Knoben, W., Kochanek, K., Kohnová, S., Kolechikina, A., Krause, S., Kremer, D., Kreibich, H., Kunstmann, H., Lange, H., Liberato, M.L.R., Lindquist, E., Link, T., Liu, J., Loucks, D.P., Luce, C., Mahé, G., Makarieva, O., Malard, J., Mashtayeva, S., Maskey, S., Mas-Pla, J., Mavrova-Guirguinova, M., Mazzoleni, M., Mernild, S., Missier, B.D., Montanari, A., Müller-Thomy, H., Nabizadeh, A., Nardi, F., Neale, C., Nesterova, N., Nurtaev, B., Odongo, V.O., Panda, S., Pande, S., Pang, Z., Papacharalampous, G., Perrin, C., Pfister, L., Pimentel, R., Polo, M.J., Post, D., Prieto Sierra, C., Ramos, M.-H., Renner, M., Reynolds, J.E., Ridolfi, E., Rigon, R., Riva, M., Robertson, D.E., Rosso, R., Roy, T., Sá, J.H.M., Salvadori, G., Sandells, M., Schaeffli, B., Schumann, A., Scolobig, A., Seibert, J., Servat, E., Shafiei, M., Sharma, A., Sidibe, M., Sidle, R.C., Skaugen, T., Smith, H., Spiessl, S.M., Stein, L., Steinsland, I., Strasser, U., Su, B., Szolgay, J., Tarboton, D., Tauro, F., Thirel, G., Tian, F., Tong, R., Tussupova, K., Tyrallis, H., Uijlenhoet, R., van Beek, R., van der Ent, R.J., van der Ploeg, M., Van Loon, A.F., van Meerveld, I., van Nooijen, R., van Oel, P.R., Vidal, J.-P., von Freyberg, J., Vorogushyn, S., Wachniew, P., Wade, A.J., Ward, P., Westerberg, I.K., White, C., Wood, E.F., Woods, R., Xu, Z., Yilmaz, K.K., Zhang, Y., 2019. Twenty-three unsolved problems in hydrology (UPH) – a community perspective. *Hydrological Sciences Journal* 64, 1141–1158. <https://doi.org/10.1080/02626667.2019.1620507>
8. Boester, U., Rude, T.R., 2020. Utilize gadolinium as environmental tracer for surface water-groundwater interaction in Karst. *Journal of Contaminant Hydrology* 235, 103710. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2020.103710>
9. Bottrell, S.H., Thornton, S.F., Spence, M.J., Allshorn, S., Spence, K.H., 2010. Assessment of the use of fluorescent tracers in a contaminated Chalk aquifer. *QJEGH* 43, 195–206. <https://doi.org/10.1144/1470-9236/08-020>
10. Briand, C., Plagnes, V., Sebilo, M., Louvat, P., Chesnot, T., Schneider, M., Ribstein, P., Marchet, P., 2013. Combination of nitrate (N, O) and boron isotopic ratios with microbiological indicators for the determination of nitrate sources in karstic groundwater. *Environ. Chem.* 10, 365. <https://doi.org/10.1071/EN13036>
11. Briand, C., Sebilo, M., Louvat, P., Chesnot, T., Vaury, V., Schneider, M., Plagnes, V., 2017. Legacy of contaminant N sources to the NO₃⁻ signature in rivers: a combined isotopic ($\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$, $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$, $\delta^{11}\text{B}$) and microbiological investigation. *Sci Rep* 7, 41703. <https://doi.org/10.1038/srep41703>
12. Burkart, M.R., Kolpin, D.W., 1993. Hydrologic and Land-Use Factors Associated with Herbicides and Nitrate in Near-Surface Aquifers. *J of Env Quality* 22, 646–656. <https://doi.org/10.2134/jeq1993.00472425002200040002x>
13. Burri, N.M., Weatherl, R., Moeck, C., Schirmer, M., 2019. A review of threats to groundwater quality in the anthropocene. *Science of The Total Environment* 684, 136–154. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.236>
14. Buškulić, P., Parlov, J., Kovač, Z., Nakić, Z., 2023. Estimation of Nitrate Background Value in Groundwater under the Long-Term Human Impact. *Hydrology* 10, 63. <https://doi.org/10.3390/hydrology10030063>
15. Cary, L., Benabderraziq, H., Elkhatabi, J., Gourcy, L., Parmentier, M., Picot, J., Khaska, M., Laurent, A., Négrel, Ph., 2014. Tracking selenium in the Chalk aquifer of northern France: Sr isotope constraints. *Applied Geochemistry* 48, 70–82. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.07.014>
16. Cary, L., Casanova, J., Gaaloul, N., Guerrot, C., 2013. Combining boron isotopes and carbamazepine to trace sewage in salinized groundwater: A case study in Cap Bon, Tunisia. *Applied Geochemistry* 34, 126–139. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.03.004>
17. Cary, L., Portal, A., Billon, G., Parmentier, M., Alaimo, V., Bouvet-Swialkowski, A., Négrel, P., 2021. Selenium mobility in a major Chalk aquifer (Lille metropolis, northern France): Contaminants cycles driven by geology, redox processes and pumping. *Chemical Geology* 583, 120465. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120465>
18. Caschetto, M., Robertson, W., Petitta, M., Aravena, R., 2018. Partial nitrification enhances natural attenuation of nitrogen in a septic system plume. *Science of The Total Environment* 625, 801–808. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.329>
19. Chalk, P.M., 2020. Natural variations in stable boron isotopes ($\delta^{11}\text{B}$) as tracers in terrestrial ecosystems. *Isotopes in Environmental and Health Studies* 56, 335–345. <https://doi.org/10.1080/10256016.2020.1773458>
20. Chang, V.C., Zhou, W., Berndt, S.I., Andreotti, G., Yeager, M., Parks, C.G., Sandler, D.P., Rothman, N., Beane Freeman, L.E., Machiela, M.J., Hofmann, J.N., 2023. Glyphosate Use and Mosaic Loss of Chromosome Y among Male Farmers in the Agricultural Health Study. *Environ Health Perspect* 131, 127006. <https://doi.org/10.1289/EHP12834>
21. Chauveau, M., Chazot, S., Perrin, C., Bourgin, P.-Y., Sauquet, E., Vidal, J.-P., Rouchy, N., Martin, E., David, J., Norotte, T., Maugis, P., De Lacaze, X., 2013. Quels impacts des changements climatiques sur les eaux de surface en France à l'horizon 2070 ? *La Houille Blanche* 99, 5–15. <https://doi.org/10.1051/lhb/2013027>

22. Cook, P., 2020. Introduction to Isotopes and Environmental Tracers as Indicators of Groundwater Flow. The Groundwater Project. <https://doi.org/10.21083/978-1-7770541-8-2>
23. Currell, M., McCance, W., Jones, O.A.H., 2022. Novel molecular tracers for the assessment of groundwater pollution. *Current Opinion in Environmental Science & Health* 26, 100331. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2022.100331>
24. Dodds, W., Smith, V., 2016. Nitrogen, phosphorus, and eutrophication in streams. *IW* 6, 155–164. <https://doi.org/10.5268/IW-6.2.909>
25. Döll, P., Hoffmann-Dobrev, H., Portmann, F.T., Siebert, S., Eicker, A., Rodell, M., Strassberg, G., Scanlon, B.R., 2012. Impact of water withdrawals from groundwater and surface water on continental water storage variations. *Journal of Geodynamics* 59–60, 143–156. <https://doi.org/10.1016/j.jog.2011.05.001>
26. EU, 2006. Directive 2006/118/CE du Parlement européen et du Conseil du 12 décembre 2006 sur la protection des eaux souterraines contre la pollution et la détérioration.
27. EU, 2000. Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau.
28. Garzon-Vidueira, R., Rial-Otero, R., Garcia-Nocelo, M.L., Rivas-Gonzalez, E., Moure-Gonzalez, D., Fompedriña-Roca, D., Vadillo-Santos, I., Simal-Gandara, J., 2020. Identification of nitrates origin in Limia river basin and pollution-determinant factors. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 290, 106775. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2019.106775>
29. Gleeson, T., Cuthbert, M., Ferguson, G., Perrone, D., 2020. Global Groundwater Sustainability, Resources, and Systems in the Anthropocene.
30. Green, T.R., Taniguchi, M., Kooi, H., Gurdak, J.J., Allen, D.M., Hiscock, K.M., Treidel, H., Aureli, A., 2011. Beneath the surface of global change: Impacts of climate change on groundwater. *Journal of Hydrology* 405, 532–560. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2011.05.002>
31. Griebler, C., Avramov, M., 2015. Groundwater ecosystem services: a review. *Freshwater Science* 34, 355–367. <https://doi.org/10.1086/679903>
32. Holeton, C., Chambers, P.A., Grace, L., 2011. Wastewater release and its impacts on Canadian waters. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 68, 1836–1859. <https://doi.org/10.1139/f2011-096>
33. Hosono, T., Tokunaga, T., Kagabu, M., Nakata, H., Orishikida, T., Lin, I.-T., Shimada, J., 2013. The use of $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ tracers with an understanding of groundwater flow dynamics for evaluating the origins and attenuation mechanisms of nitrate pollution. *Water Research* 47, 2661–2675. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.02.020>
34. Hunter, M.C., Smith, R.G., Schipanski, M.E., Atwood, L.W., Mortensen, D.A., 2017. Agriculture in 2050: Recalibrating Targets for Sustainable Intensification. *BioScience* 67, 386–391. <https://doi.org/10.1093/biosci/bix010>
35. James, C.A., Miller-Schulze, J.P., Ultican, S., Gipe, A.D., Baker, J.E., 2016. Evaluating Contaminants of Emerging Concern as tracers of wastewater from septic systems. *Water Research* 101, 241–251. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.05.046>
36. Jasechko, S., Seybold, H., Perrone, D., Fan, Y., Shamsudduha, M., Taylor, R.G., Fallatah, O., Kirchner, J.W., 2024. Rapid groundwater decline and some cases of recovery in aquifers globally. *Nature* 625, 715–721. <https://doi.org/10.1038/s41586-023-06879-8>
37. Jiang, H., Zhang, Q., Liu, W., Zhang, J., Pan, K., Zhao, T., Xu, Z., 2021. Isotopic compositions reveal the driving forces of high nitrate level in an urban river: Implications for pollution control. *Journal of Cleaner Production* 298, 126693. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126693>
38. Kendall, C., 1998. Tracing Nitrogen Sources and Cycling in Catchments, in: *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. Elsevier, pp. 519–576. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-81546-0.50023-9>
39. Khasawneh, O.F.S., Palaniandy, P., 2021. Occurrence and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment plants. *Process Safety and Environmental Protection* 150, 532–556. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.04.045>
40. Khaska, M., Le Gal La Salle, C., Sassine, L., Cary, L., Bruguier, O., Verdoux, P., 2018. Arsenic and metallic trace elements cycling in the surface water-groundwater-soil continuum down-gradient from a reclaimed mine area: Isotopic imprints. *Journal of Hydrology* 558, 341–355. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2018.01.031>
41. Kloppmann, W., Parmentier, M., Surdyk, N., 2018. Diagnostic des sources et transferts de la pollution en nitrates par une approche isotopique sur le champ captant d'AIRO-SAINTE-VAAST (Rapport final No. BRGM/RP-68656-FR). Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM).
42. Kovalakova, P., Cizmas, L., McDonald, T.J., Marsalek, B., Feng, M., Sharma, V.K., 2020. Occurrence and toxicity of antibiotics in the aquatic environment: A review. *Chemosphere* 251, 126351. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126351>
43. Kruk, M.K., Mayer, B., Nightingale, M., Lacey, J.P., 2020. Tracing nitrate sources with a combined isotope approach ($\delta^{15}\text{NNO}_3$, $\delta^{18}\text{ONO}_3$ and $\delta^{11}\text{B}$) in a large mixed-use watershed in southern Alberta, Canada. *Science of The Total Environment* 703, 135043. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135043>
44. Kumar, C.P., 2012. Climate Change and Its Impact on Groundwater Resources. *RESEARCH INVENTY: International Journal of Engineering and Science* 1, 43–60.
45. Kumar, P., Kumar, R., Thakur, K., Mahajan, D., Brar, B., Sharma, D., Kumar, S., Sharma, A.K., 2023. Impact of Pesticides Application on Aquatic Ecosystem and Biodiversity: A Review. *Biol Bull Russ Acad Sci* 50, 1362–1375. <https://doi.org/10.1134/S1062359023601386>
46. Lamichhane, J.R., Dachbrodt-Saaydeh, S., Kudsk, P., Messéan, A., 2016. Toward a Reduced Reliance on Conventional Pesticides in European Agriculture. *Plant Disease* 100, 10–24. <https://doi.org/10.1094/PDIS-05-15-0574-FE>
47. Lapworth, D.J., Das, P., Shaw, A., Mukherjee, A., Civil, W., Petersen, J.O., Goody, D.C., Wakefield, O., Finlayson, A., Krishan, G., Sengupta, P., MacDonald, A.M., 2018. Deep urban groundwater vulnerability in India revealed through the use of emerging organic contaminants and residence time tracers. *Environmental Pollution* 240, 938–949. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.053>
48. Lasagna, M., De Luca, D.A., 2019. Evaluation of sources and fate of nitrates in the western Po plain groundwater (Italy) using nitrogen and boron isotopes. *Environ Sci Pollut Res* 26, 2089–2104. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0792-6>
49. LEMA, 2006. Loi n° 2006-1772 du 30 décembre 2006 sur l'eau et les milieux aquatiques (1).
50. Leon, M.E., Schinasi, L.H., Lebaillly, P., Beane Freeman, L.E., Nordby, K.-C., Ferro, G., Monnerneau, A., Brouwer, M., Tual, S., Baldi, I., Kjaerheim, K., Hofmann, J.N., Kristensen, P., Koutros, S., Straif, K., Kromhout, H., Schüz, J., 2019. Pesticide use and risk of non-Hodgkin lymphoid malignancies in agricultural cohorts from France, Norway and the USA: a pooled analysis from the AGRICOH consortium. *International Journal of Epidemiology* 48, 1519–1535. <https://doi.org/10.1093/ije/dyz017>
51. Lorette, G., Sebilo, M., Buquet, D., Lastennet, R., Denis, A., Peyraube, N., Charriere, V., Studer, J.-C., 2022. Tracing sources and fate of nitrate in multilayered karstic hydrogeological catchments using natural stable isotopic composition ($\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$). Application to the Toulon karst system (Dordogne, France). *Journal of Hydrology* 610, 127972. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2022.127972>

52. Martinelli, G., Dadomo, A., De Luca, D.A., Mazzola, M., Lasagna, M., Pennisi, M., Pilla, G., Sacchi, E., Saccon, P., 2018. Nitrate sources, accumulation and reduction in groundwater from Northern Italy: Insights provided by a nitrate and boron isotopic database. *Applied Geochemistry* 91, 23–35. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.01.011>
53. Matiatos, I., 2016. Nitrate source identification in groundwater of multiple land-use areas by combining isotopes and multivariate statistical analysis: A case study of Asopos basin (Central Greece). *Science of The Total Environment* 541, 802–814. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.134>
54. Mattern, S., Sebilo, M., Vanclooster, M., 2011. Identification of the nitrate contamination sources of the Brusselian sands groundwater body (Belgium) using a dual-isotope approach. *Isotopes in Environmental and Health Studies* 47, 297–315. <https://doi.org/10.1080/10256016.2011.604127>
55. McBean, E., 2019. Removal of Emerging Contaminants: The Next Water Revolution. *J ENVIRON INFORM LET* 1. <https://doi.org/10.3808/jeil.201900001>
56. McCance, W., Jones, O.A.H., Cendón, D.I., Edwards, M., Surapaneni, A., Chadalavada, S., Currell, M., 2021. Decoupling wastewater impacts from hydrogeochemical trends in impacted groundwater resources. *Science of The Total Environment* 774, 145781. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145781>
57. McCance, W., Jones, O.A.H., Cendón, D.I., Edwards, M., Surapaneni, A., Chadalavada, S., Wang, S., Currell, M., 2020. Combining environmental isotopes with Contaminants of Emerging Concern (CECs) to characterise wastewater derived impacts on groundwater quality. *Water Research* 182, 116036. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116036>
58. McCance, W., Jones, O.A.H., Edwards, M., Surapaneni, A., Chadalavada, S., Currell, M., 2018. Contaminants of Emerging Concern as novel groundwater tracers for delineating wastewater impacts in urban and peri-urban areas. *Water Research* 146, 118–133. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.09.013>
59. Mooney, D., Richards, K.G., Danaher, M., Grant, J., Gill, L., Mellander, P.-E., Coxon, C.E., 2021. An analysis of the spatio-temporal occurrence of anthelmintic veterinary drug residues in groundwater. *Science of The Total Environment* 769, 144804. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144804>
60. Morin-Crini, N., Lichtfouse, E., Liu, G., Balaram, V., Ribeiro, A.R.L., Lu, Z., Stock, F., Carmona, E., Teixeira, M.R., Picos-Corrales, L.A., Moreno-Piraján, J.C., Giraldo, L., Li, C., Pandey, A., Hocquet, D., Torri, G., Crini, G., 2022. Worldwide cases of water pollution by emerging contaminants: a review. *Environ Chem Lett*. <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01447-4>
61. Naily, W., Sudaryanto, 2018. Cl/Br Ratio to Determine Groundwater Quality. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 118, 012020. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/118/1/012020>
62. Niu, C., Zhai, T., Zhang, Q., Wang, H., Xiao, L., 2021. Research Advances in the Analysis of Nitrate Pollution Sources in a Freshwater Environment Using $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$. *IJERPH* 18, 11805. <https://doi.org/10.3390/ijerph182211805>
63. Nyilitya, B., Mureithi, S., Boeckx, P., 2020. Tracking Sources and Fate of Groundwater Nitrate in Kisumu City and Kano Plains, Kenya. *Water* 12, 401. <https://doi.org/10.3390/w12020401>
64. Puig, R., Folch, A., Menció, A., Soler, A., Mas-Pla, J., 2013. Multi-isotopic study (^{15}N , ^{34}S , ^{18}O , ^{13}C) to identify processes affecting nitrate and sulfate in response to local and regional groundwater mixing in a large-scale flow system. *Applied Geochemistry* 32, 129–141. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.10.014>
65. Robinson, C., Portier, C.J., Čavoški, A., Mesnage, R., Roger, A., Clausing, P., Whaley, P., Muilerman, H., Lyssimachou, A., 2020. Achieving a High Level of Protection from Pesticides in Europe: Problems with the Current Risk Assessment Procedure and Solutions. *Eur. j. risk regul.* 11, 450–480. <https://doi.org/10.1017/err.2020.18>
66. Sacchi, E., Acutis, M., Bartoli, M., Brenna, S., Delconte, C.A., Laini, A., Pennisi, M., 2013. Origin and fate of nitrates in groundwater from the central Po plain: Insights from isotopic investigations. *Applied Geochemistry* 34, 164–180. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.03.008>
67. Samaniego, L., Thober, S., Kumar, R., Wanders, N., Rakovec, O., Pan, M., Zink, M., Sheffield, J., Wood, E.F., Marx, A., 2018. Anthropogenic warming exacerbates European soil moisture droughts. *Nature Clim Change* 8, 421–426. <https://doi.org/10.1038/s41558-018-0138-5>
68. Samantara, M.K., Padhi, R.K., Satpathy, K.K., Sowmya, M., Kumaran, P., 2015. Groundwater nitrate contamination and use of Cl/Br ratio for source appointment. *Environ Monit Assess* 187, 50. <https://doi.org/10.1007/s10661-014-4211-x>
69. Sassine, L., Khaska, M., Ressouche, S., Simler, R., Lancelot, J., Verdoux, P., Le Gal La Salle, C., 2015. Coupling geochemical tracers and pesticides to determine recharge origins of a shallow alluvial aquifer: Case study of the Vistrenque hydrogeosystem (SE France). *Applied Geochemistry* 56, 11–22. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.02.001>
70. Sassine, L., Le Gal La Salle, C., Khaska, M., Verdoux, P., Meffre, P., Benfodda, Z., Roig, B., 2017. Spatial distribution of triazine residues in a shallow alluvial aquifer linked to groundwater residence time. *Environ Sci Pollut Res* 24, 6878–6888. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7224-x>
71. SDES, 2022. Bilan environnemental de la France - Édition 2022. Service des données et études statistiques.
72. Sérodes, J.-B., Behmel, S., Simard, S., Laflamme, O., Grondin, A., Beaulieu, C., Proulx, F., Rodriguez, M.J., 2021. Tracking domestic wastewater and road de-icing salt in a municipal drinking water reservoir: Acesulfame and chloride as co-tracers. *Water Research* 203, 117493. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117493>
73. Sgolastra, F., Medrzycki, P., Bortolotti, L., Maini, S., Porrini, C., Simon-Delso, N., Bosch, J., 2020. Bees and pesticide regulation: Lessons from the neonicotinoid experience. *Biological Conservation* 241, 108356. <https://doi.org/10.1016/j.biocon.2019.108356>
74. Siebert, S., Burke, J., Faures, J.M., Frenken, K., Hoogeveen, J., Döll, P., Portmann, F.T., 2010. Groundwater use for irrigation – a global inventory. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 14, 1863–1880. <https://doi.org/10.5194/hess-14-1863-2010>
75. Singh, S., Hariteja, N., Renuka Prasad, T.J., Raju, N.J., Ramakrishna, C., 2020. Impact assessment of faecal sludge on groundwater and river water quality in Lucknow environs, Uttar Pradesh, India. *Groundwater for Sustainable Development* 11, 100461. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2020.100461>
76. Singh, S., Kumar, V., Chauhan, A., Datta, S., Wani, A.B., Singh, N., Singh, J., 2018. Toxicity, degradation and analysis of the herbicide atrazine. *Environ Chem Lett* 16, 211–237. <https://doi.org/10.1007/s10311-017-0665-8>
77. Stein, L.Y., Klotz, M.G., 2016. The nitrogen cycle. *Current Biology* 26, R94–R98. <https://doi.org/10.1016/j.cub.2015.12.021>
78. Topping, C.J., Aldrich, A., Berny, P., 2020. Overhaul environmental risk assessment for pesticides. *Science* 367, 360–363. <https://doi.org/10.1126/science.aay1144>
79. Tournon, A., Berthe, T., Gargala, G., Fournier, M., Ratajczak, M., Servais, P., Petit, F., 2007. Assessment of faecal contamination and the relationship between pathogens and faecal bacterial indicators in an estuarine environment (Seine, France). *Marine Pollution Bulletin* 54, 1441–1450. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2007.05.009>
80. UNESCO, 2022. Rapport mondial des Nations Unies sur la mise en valeur des ressources en eau 2022 - eaux souterraines : rendre visible l'invisible. UNESCO, Paris.
81. United Nations, 2015. Transforming our world: the 2030 agenda for sustainable development (No. A/RES/70/1). United Nations.

82. US EPA, 2012. Water: Contaminant Candidate List 3. US. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
83. Utom, A.U., Werban, U., Leven, C., Müller, C., Knöller, K., Vogt, C., Dietrich, P., 2020. Groundwater nitrification and denitrification are not always strictly aerobic and anaerobic processes, respectively: an assessment of dual-nitrate isotopic and chemical evidence in a stratified alluvial aquifer. *Biogeochemistry* 147, 211–223. <https://doi.org/10.1007/s10533-020-00637-y>
84. Van Der Ploeg, R.R., Ringe, H., Machulla, G., Hermsmeyer, D., 1997. Postwar Nitrogen Use Efficiency in West German Agriculture and Groundwater Quality. *J of Env Quality* 26, 1203–1212. <https://doi.org/10.2134/jeq1997.00472425002600050003x>
85. Van Stempvoort, D.R., Roy, J.W., Grabuski, J., Brown, S.J., Bickerton, G., Sverko, E., 2013. An artificial sweetener and pharmaceutical compounds as co-tracers of urban wastewater in groundwater. *Science of The Total Environment* 461–462, 348–359. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.001>
86. Vonberg, D., Hofmann, D., Vanderborcht, J., Lelickens, A., Köppchen, S., Pütz, T., Burauel, P., Vereecken, H., 2014. Atrazine Soil Core Residue Analysis from an Agricultural Field 21 Years after Its Ban. *J. Environ. Qual.* 43, 1450–1459. <https://doi.org/10.2134/jeq2013.12.0497>
87. Ward, M., Jones, R., Brender, J., de Kok, T., Weyer, P., Nolan, B., Villanueva, C., van Breda, S., 2018. Drinking Water Nitrate and Human Health: An Updated Review. *IJERPH* 15, 1557. <https://doi.org/10.3390/ijerph15071557>
88. Weitzman, J.N., Brooks, J.R., Mayer, P.M., Rugh, W.D., Compton, J.E., 2021. Coupling the dual isotopes of water (δ 2 H and δ 18 O) and nitrate (δ 15 N and δ 18 O): a new framework for classifying current and legacy groundwater pollution. *Environ. Res. Lett.* 16, 045008. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/abdcef>
89. Widory, D., Petelet-Giraud, E., Brenot, A., Bronders, J., Tirez, K., Boeckx, P., 2013. Improving the management of nitrate pollution in water by the use of isotope monitoring: the δ 15 N, δ 18 O and δ 11 B triptych. *Isotopes in Environmental and Health Studies* 49, 29–47. <https://doi.org/10.1080/10256016.2012.666540>
90. Widory, D., Petelet-Giraud, E., Négrel, P., Ladouche, B., 2005. Tracking the Sources of Nitrate in Groundwater Using Coupled Nitrogen and Boron Isotopes: A Synthesis. *Environ. Sci. Technol.* 39, 539–548. <https://doi.org/10.1021/es0493897>
91. Xanke, J., Liesch, T., 2022. Quantification and possible causes of declining groundwater resources in the Euro-Mediterranean region from 2003 to 2020. *Hydrogeol J* 30, 379–400. <https://doi.org/10.1007/s10040-021-02448-3>
92. Xu, B., Liu, S., Zhou, J.L., Zheng, C., Weifeng, J., Chen, B., Zhang, T., Qiu, W., 2021. PFAS and their substitutes in groundwater: Occurrence, transformation and remediation. *Journal of Hazardous Materials* 412, 125159. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125159>
93. Xue, D., Botte, J., De Baets, B., Accoe, F., Nestler, A., Taylor, P., Van Cleemput, O., Berglund, M., Boeckx, P., 2009. Present limitations and future prospects of stable isotope methods for nitrate source identification in surface- and groundwater. *Water Research* 43, 1159–1170. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.12.048>
94. Yang, A.-M., Chu, P.-L., Wang, C., Lin, C.-Y., 2023. Association between urinary glyphosate levels and serum neurofilament light chain in a representative sample of US adults: NHANES 2013–2014. *J Expo Sci Environ Epidemiol.* <https://doi.org/10.1038/s41370-023-00594-2>

Chapitre 2

1. Adebowale, T., Surapaneni, A., Faulkner, D., McCance, W., Wang, S., Currell, M., 2019. Delineation of contaminant sources and denitrification using isotopes of nitrate near a wastewater treatment plant in peri-urban settings. *Science of The Total Environment* 651, 2701–2711. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.146>
2. Alcalá, F.J., Custodio, E., 2008. Using the Cl/Br ratio as a tracer to identify the origin of salinity in aquifers in Spain and Portugal. *Journal of Hydrology* 359, 189–207. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2008.06.028>
3. ANSES, 2023. Campagne nationale de mesure de l'occurrence de composés émergents dans les eaux destinées à la consommation humaine – Pesticides et métabolites de pesticides – Résidus d'explosifs 1,4-dioxane (No. 2022-AST-0255). AGENCE NATIONALE DE SÉCURITÉ SANITAIRE de l'alimentation, de l'environnement et du travail.
4. Archana, A., Li, L., Shuh-Ji, K., Thibodeau, B., Baker, D.M., 2016. Variations in nitrate isotope composition of wastewater effluents by treatment type in Hong Kong. *Marine Pollution Bulletin* 111, 143–152. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.07.019>
5. Aristilde, L., Sposito, G., 2010. Binding of ciprofloxacin by humic substances: A molecular dynamics study. *Enviro Toxic and Chemistry* 29, 90–98. <https://doi.org/10.1002/etc.19>
6. Baes, C.F., Mesmer, R.E., 1976. *The hydrolysis of cations*, A Wiley-Interscience publication. Wiley, New York.
7. Barth, S., 1998a. 11B/10B variations of dissolved boron in a freshwater–seawater mixing plume (Elbe Estuary, North Sea).
8. Barth, S., 1998b. Application of boron isotopes for tracing sources of anthropogenic contamination in groundwater. *Water Research* 32, 685–690. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00251-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00251-0)
9. Barth, S., 1993. Boron isotope variations in nature: a synthesis. *Geol Rundsch* 82. <https://doi.org/10.1007/BF00191491>
10. Bau, M., Dulski, P., 1996. Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. *Earth and Planetary Science Letters* 143, 245–255. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(96\)00127-6](https://doi.org/10.1016/0012-821X(96)00127-6)
11. Bau, M., Schmidt, K., Pack, A., Bendel, V., Kraemer, D., 2018. The European Shale: An improved data set for normalisation of rare earth element and yttrium concentrations in environmental and biological samples from Europe. *Applied Geochemistry* 90, 142–149. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.01.008>
12. Bavumiragira, J.P., Ge, J., Yin, H., 2022. Fate and transport of pharmaceuticals in water systems: A processes review. *Science of The Total Environment* 823, 153635. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153635>
13. Boester, U., Rude, T.R., 2020. Utilize gadolinium as environmental tracer for surface water-groundwater interaction in Karst. *Journal of Contaminant Hydrology* 235, 103710. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2020.103710>
14. Briand, C., Plagnes, V., Sebilo, M., Louvat, P., Chesnot, T., Schneider, M., Ribstein, P., Marchet, P., 2013. Combination of nitrate (N, O) and boron isotopic ratios with microbiological indicators for the determination of nitrate sources in karstic groundwater. *Environ. Chem.* 10, 365. <https://doi.org/10.1071/EN13036>
15. Briand, C., Sebilo, M., Louvat, P., Chesnot, T., Vaury, V., Schneider, M., Plagnes, V., 2017. Legacy of contaminant N sources to the NO₃⁻ signature in rivers: a combined isotope ($\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$, $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$, $\delta^{11}\text{B}$) and microbiological investigation. *Sci Rep* 7, 41703. <https://doi.org/10.1038/srep41703>
16. Brünjes, R., Bichler, A., Hoehn, P., Lange, F.T., Brauch, H.-J., Hofmann, T., 2016. Anthropogenic gadolinium as a transient tracer for investigating river bank filtration. *Science of The Total Environment* 571, 1432–1440. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.105>
17. Burkart, M.R., Kolpin, D.W., 1993. Hydrologic and Land-Use Factors Associated with Herbicides and Nitrate in Near-Surface Aquifers. *J of Env Quality* 22, 646–656. <https://doi.org/10.2134/jeq1993.00472425002200040002x>
18. Buškulić, P., Parlov, J., Kovač, Z., Nakić, Z., 2023. Estimation of Nitrate Background Value in Groundwater under the Long-Term Human Impact. *Hydrology* 10, 63. <https://doi.org/10.3390/hydrology10030063>
19. Cary, L., Casanova, J., Gaaloul, N., Guerrot, C., 2013. Combining boron isotopes and carbamazepine to trace sewage in saline groundwater: A case study in Cap Bon, Tunisia. *Applied Geochemistry* 34, 126–139. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.03.004>
20. Catanzaro, E.J., Champion, C.E., Garner, E.L., Marinenko, G., Sappenfield, K.M., Shields, W.R., 1970. Boric assay; isotopic, and assay standard reference materials.
21. Celle, H., Daniel, M., Mudry, J., Blavoux, B., 2000. Signal pluie et traçage par les isotopes stables en Méditerranée occidentale. Exemple de la région avignonnaise (Sud-Est de la France). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science* 331, 647–650. [https://doi.org/10.1016/S1251-8050\(00\)01469-5](https://doi.org/10.1016/S1251-8050(00)01469-5)
22. Chien, N.P., Lautz, L.K., 2018. Discriminant analysis as a decision-making tool for geochemically fingerprinting sources of groundwater salinity. *Science of The Total Environment* 618, 379–387. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.019>
23. Cook, P., 2020. Introduction to Isotopes and Environmental Tracers as Indicators of Groundwater Flow. *The Groundwater Project*. <https://doi.org/10.21083/978-1-7770541-8-2>
24. Cook, P.G., Herczeg, A.L. (Eds.), 2000. *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*. Springer US, Boston, MA. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-4557-6>
25. Craig, H., 1961. Isotopic Variations in Meteoric Waters. *Science* 133, 1702–1703. <https://doi.org/10.1126/science.133.3465.1702>
26. Currell, M., McCance, W., Jones, O.A.H., 2022. Novel molecular tracers for the assessment of groundwater pollution. *Current Opinion in Environmental Science & Health* 26, 100331. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2022.100331>
27. Davis, S.N., Fabryka-Martin, J.T., Wolfsberg, L.E., 2004. Variations of Bromide in Potable Ground Water in the United States. *Groundwater* 42, 902–909. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2004.t01-8-x>
28. Davranche, M., 2016. Rare Earth Elements in Wetlands, in: *Trace Elements in Waterlogged Soils and Sediments*. CRC Press, pp. 135–162.
29. Diamond, R., 2022. Stable Isotope Hydrology. *The Groundwater Project*. <https://doi.org/10.21083/978-1-77470-043-3>
30. Elbaz-Poulichet, F., Seidel, J.-L., Othoniel, C., 2002. Occurrence of an anthropogenic gadolinium anomaly in river and coastal waters of Southern France. *Water Research* 36, 1102–1105. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00370-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00370-0)
31. Erisman, J.W., Sutton, M.A., Galloway, J., Klimont, Z., Winiwarter, W., 2008. How a century of ammonia synthesis changed the world. *Nature Geosci* 1, 636–639. <https://doi.org/10.1038/ngeo325>
32. Fowler, D., Coyle, M., Skiba, U., Sutton, M.A., Cape, J.N., Reis, S., Sheppard, L.J., Jenkins, A., Grizzetti, B., Galloway, J.N., Vitousek, P., Leach, A., Bouwman, A.F., Butterbach-Bahl, K., Dentener, F., Stevenson, D., Amann, M., Voss, M., 2013. The global nitrogen cycle in the twenty-first century. *Phil. Trans. R. Soc. B* 368, 20130164. <https://doi.org/10.1098/rstb.2013.0164>
33. Galloway, J.N., Aber, J.D., Erisman, J.W., Seitzinger, S.P., Howarth, R.W., Cowling, E.B., Cosby, B.J., 2003. The Nitrogen Cascade. *BioScience* 53, 341. [https://doi.org/10.1641/0006-3568\(2003\)053\[0341:TNC\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1641/0006-3568(2003)053[0341:TNC]2.0.CO;2)
34. Gasser, G., Pankratov, I., Elhanany, S., Glazman, H., Lev, O., 2014. Calculation of wastewater effluent leakage to pristine water sources by the weighted average of multiple tracer approach. *Water Resour. Res.* 50, 4269–4282. <https://doi.org/10.1002/2013WR014377>

35. Goreau, T.J., Kaplan, W.A., Wofsy, S.C., McElroy, M.B., Valois, F.W., Watson, S.W., 1980. Production of NO₂ and N₂O by Nitrifying Bacteria at Reduced Concentrations of Oxygen. *Appl Environ Microbiol* 40, 526–532. <https://doi.org/10.1128/aem.40.3.526-532.1980>
36. Gros, M., Petrovic, M., Barceló, D., 2008. Analysis of Emerging Contaminants of Municipal and Industrial Origin, in: Barceló, D., Petrovic, M. (Eds.), *Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 37–104. <https://doi.org/10.1007/978-5-102>
37. Grosbois, C., Négrel, Ph., Fouillac, C., Grimaud, D., 2000. Dissolved load of the Loire River: chemical and isotopic characterization. *Chemical Geology* 170, 179–201. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00247-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00247-8)
38. Grossberger, A., Hadar, Y., Borch, T., Chefetz, B., 2014. Biodegradability of pharmaceutical compounds in agricultural soils irrigated with treated wastewater. *Environmental Pollution* 185, 168–177. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.10.038>
39. Gulani, V., Calamante, F., Shellock, F.G., Kanal, E., Reeder, S.B., 2017. Gadolinium deposition in the brain: summary of evidence and recommendations. *The Lancet Neurology* 16, 564–570. [https://doi.org/10.1016/S1474-4422\(17\)30158-8](https://doi.org/10.1016/S1474-4422(17)30158-8)
40. Hannah, D.M., Abbott, B.W., Khamis, K., Kelleher, C., Lynch, I., Krause, S., Ward, A.S., 2022. Illuminating the 'invisible water crisis' to address global water pollution challenges. *Hydrological Processes* 36. <https://doi.org/10.1002/hyp.14525>
41. Hawke, B.G., Baldock, J.A., 2010. Ammonia volatilisation from urea fertiliser products applied to an alkaline soil.
42. He, Y., Sutton, N.B., Rijnaarts, H.H.M., Langenhoff, A.A.M., 2018. Pharmaceutical biodegradation under three anaerobic redox conditions evaluated by chemical and toxicological analyses. *Science of The Total Environment* 618, 658–664. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.219>
43. Helvacı, C., 2017. Borate deposits: An overview and future forecast with regard to mineral deposits.
44. Hissac, C., Hostache, R., Iffly, J.F., Pfister, L., Stille, P., 2015. Anthropogenic rare earth element fluxes into floodplains: Coupling between geochemical monitoring and hydrodynamic sediment transport modelling. *Comptes Rendus Geoscience* 347, 294–303. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2015.01.003>
45. Holzbecher, E., Knappe, A., Pekdeger, A., 2005. Identification of degradation characteristics – exemplified by Gd-DTPA in a large experimental column. *Environ Model Assess* 10, 1–8. <https://doi.org/10.1007/s10666-004-4269-x>
46. Huang, T., Pang, Z., 2011. Estimating groundwater recharge following land-use change using chloride mass balance of soil profiles: a case study at Guyuan and Xifeng in the Loess Plateau of China. *Hydrogeol J* 19, 177–186. <https://doi.org/10.1007/s10040-010-0643-8>
47. ICH, 2005. *Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology*. International Conference on Harmonization (ICH), Q2(R1).
48. James, C.A., Miller-Schulze, J.P., Ultican, S., Gipe, A.D., Baker, J.E., 2016. Evaluating Contaminants of Emerging Concern as tracers of wastewater from septic systems. *Water Research* 101, 241–251. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.05.046>
49. Jean-Baptiste, J., Le Gal La Salle, C., Verdoux, P., 2020. Use of mixing models to explain groundwater quality time and space variation in a narrowed fluctuating alluvial aquifer. *Applied Geochemistry* 121, 104700. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104700>
50. Jetten, M.S.M., Strous, M., Van De Pas-Schoonen, K.T., Schalk, J., Van Dongen, U.G.J.M., Van De Graaf, A.A., Logemann, S., Muyzer, G., Van Loosdrecht, M.C.M., Kuenen, J.G., 1998. The anaerobic oxidation of ammonium. *FEMS Microbiol Rev* 22, 421–437. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6976.1998.tb00379.x>
51. Junk, G., Svec, H.J., 1958. The absolute abundance of the nitrogen isotopes in the atmosphere and compressed gas from various sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 14, 234–243. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(58\)90082-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(58)90082-6)
52. Kakihana, H., Kotaka, M., Satoh, S., Nomura, M., Okamoto, M., 1977. Fundamental studies on the ion-exchange separation of boron isotopes. *Bulletin of the chemical society of Japan* 50, 158–163.
53. Katz, B.G., Eberts, S.M., Kauffman, L.J., 2011. Using Cl/Br ratios and other indicators to assess potential impacts on groundwater quality from septic systems: A review and examples from principal aquifers in the United States. *Journal of Hydrology* 397, 151–166. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2010.11.017>
54. Katz, B.G., Griffin, D.W., Davis, J.H., 2009. Groundwater quality impacts from the land application of treated municipal wastewater in a large karstic spring basin: Chemical and microbiological indicators. *Science of The Total Environment* 407, 2872–2886. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.01.022>
55. Kendall, C., 1998. *Tracing Nitrogen Sources and Cycling in Catchments*, in: *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. Elsevier, pp. 519–576. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-81546-0.50023-9>
56. Khan, N.A., Khan, S.U., Ahmed, S., Farooqi, I.H., Yousefi, M., Mohammadi, A.A., Changani, F., 2020. Recent trends in disposal and treatment technologies of emerging-pollutants- A critical review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 122, 115744. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115744>
57. Khaska, M., Le Gal La Salle, C., Lancelot, J., team, A., Mohamad, A., Verdoux, P., Noret, A., Simler, R., 2013. Origin of groundwater salinity (current seawater vs. saline deep water) in a coastal karst aquifer based on Sr and Cl isotopes. Case study of the La Clape massif (southern France). *Applied Geochemistry* 37, 212–227. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.07.006>
58. Knappe, A., Möller, P., Dulski, P., Pekdeger, A., 2005. Positive gadolinium anomaly in surface water and ground water of the urban area Berlin, Germany. *Geochemistry* 65, 167–189. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2004.08.004>
59. Kodešová, R., Kočárek, M., Klement, A., Golovko, O., Koba, O., Fér, M., Nikodem, A., Vondráčková, L., Jakšík, O., Grabic, R., 2016. An analysis of the dissipation of pharmaceuticals under thirteen different soil conditions. *Science of The Total Environment* 544, 369–381. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.085>
60. Koike, I., Hattori, A., 1978. Denitrification and Ammonia Formation in Anaerobic Coastal Sediments. *Appl Environ Microbiol* 35, 278–282. <https://doi.org/10.1128/aem.35.2.278-282.1978>
61. Kroopnick, P., Craig, H., 1972. Atmospheric Oxygen: Isotopic Composition and Solubility Fractionation. *Science* 175, 54–55. <https://doi.org/10.1126/science.175.4017.54>
62. Kruk, M.K., Mayer, B., Nightingale, M., Lacey, J.P., 2020. Tracing nitrate sources with a combined isotope approach ($\delta^{15}\text{NNO}_3$ and $\delta^{11}\text{B}$) in a large mixed-use watershed in southern Alberta, Canada. *Science of The Total Environment* 703, 135043. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135043>
63. Ladouche, B., Luc, A., Nathalie, D., 2009. Chemical and isotopic investigation of rainwater in Southern France (1996–2002): Potential use as input signal for karst functioning investigation. *Journal of Hydrology* 367, 150–164. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2009.01.012>
64. Lasagna, M., De Luca, D.A., 2019. Evaluation of sources and fate of nitrates in the western Po plain groundwater (Italy) using nitrogen and boron isotopes. *Environ Sci Pollut Res* 26, 2089–2104. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0792-6>
65. Lawrence, M.G., Bariel, D.G., 2010. Tracing treated wastewater in an inland catchment using anthropogenic gadolinium. *Chemosphere* 80, 794–799. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.05.001>

66. Ledieu, L., Simonneau, A., Thiebault, T., Fougere, L., Destandau, E., Cerdan, O., Laggoun, F., 2021. Spatial distribution of pharmaceuticals within the particulate phases of a peri-urban stream. *Chemosphere* 279, 130385. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130385>
67. Lee, H.-J., Lee, E., Yoon, S.-H., Chang, H.-R., Kim, K., Kwon, J.-H., 2012. Enzymatic and microbial transformation assays for the evaluation of the environmental fate of diclofenac and its metabolites. *Chemosphere* 87, 969–974. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.02.018>
68. Leenhouts, J.M., Basset, R.L., Iii, T.M., 1998. Utilization of Intrinsic Boron Isotopes as Co-Migrating Tracers for Identifying Potential Nitrate Contamination Sources. *Ground Water* 36, 240–250. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1998.tb01089.x>
69. Lemarchand, E., Schott, J., Gaillardet, J., 2005. Boron isotopic fractionation related to boron sorption on humic acid and the structure of surface complexes formed. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 3519–3533. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.02.024>
70. Liu, C.-Q., Li, S.-L., Lang, Y.-C., Xiao, H.-Y., 2006. Using $\delta^{15}\text{N}$ - and $\delta^{18}\text{O}$ -Values To Identify Nitrate Sources in Karst Ground Water, Guiyang, Southwest China. *Environ. Sci. Technol.* 40, 6928–6933. <https://doi.org/10.1021/es0610129>
71. Liu, H., 2014. Ammonia synthesis catalyst 100 years: Practice, enlightenment and challenge. *Chinese Journal of Catalysis* 35, 1619–1640. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(14\)60118-2](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(14)60118-2)
72. Liu, Y., Xin, J., Wang, Y., Yang, Z., Liu, S., Zheng, X., 2022. Dual roles of dissolved organic nitrogen in groundwater nitrogen cycling: Nitrate precursor and denitrification promoter. *Science of The Total Environment* 811, 151375. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151375>
73. Loftin, K.A., Adams, C.D., Meyer, M.T., Surampalli, R., 2008. Effects of Ionic Strength, Temperature, and pH on Degradation of Selected Antibiotics. *J of Env Quality* 37, 378–386. <https://doi.org/10.2134/jeq2007.0230>
74. Lorette, G., Sebilo, M., Buquet, D., Lastennet, R., Denis, A., Peyraube, N., Charriere, V., Studer, J.-C., 2022. Tracing sources and fate of nitrate in multilayered karstic hydrogeological catchments using natural stable isotopic composition ($\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$). Application to the Toulon karst system (Dordogne, France). *Journal of Hydrology* 610, 127972. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2022.127972>
75. Louis, P., Messaoudene, A., Jrad, H., Abdoul-Hamid, B.A., Vignati, D.A.L., Pons, M.-N., 2020. Understanding Rare Earth Elements concentrations, anomalies and fluxes at the river basin scale: The Moselle River (France) as a case study. *Science of The Total Environment* 742, 140619. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140619>
76. Louvat, P., Tharaud, M., Buisson, M., Rollion-Bard, C., Benedetti, M.F., 2019. $\mu\text{-dDIHEN}$: a new micro-flow liquid sample introduction system for direct injection nebulization in ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.* 34, 1553–1563. <https://doi.org/10.1039/C9JA00146H>
77. Martinelli, G., Dadomo, A., De Luca, D.A., Mazzola, M., Lasagna, M., Pennisi, M., Pilla, G., Sacchi, E., Saccon, P., 2018. Nitrate sources, accumulation and reduction in groundwater from Northern Italy: Insights provided by a nitrate and boron isotopic database. *Applied Geochemistry* 91, 23–35. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.01.011>
78. Mathieu, R., Bariac, T., 1996. An Isotopic Study (2H and 18O) of Water Movements in Clayey Soils Under a Semiarid Climate. *Water Resour. Res.* 32, 779–789. <https://doi.org/10.1029/96WR00074>
79. Mattern, S., Sebilo, M., Vanclooster, M., 2011. Identification of the nitrate contamination sources of the Brusselian sands groundwater body (Belgium) using a dual-isotope approach. *Isotopes in Environmental and Health Studies* 47, 297–315. <https://doi.org/10.1080/10256016.2011.604127>
80. Mayer, B., Bollwerk, S.M., Mansfeldt, T., Hütter, B., Veizer, J., 2001. The oxygen isotope composition of nitrate generated by nitrification in acid forest floors. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 2743–2756. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00612-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00612-3)
81. McArthur, J.M., Sikdar, P.K., Hoque, M.A., Ghosal, U., 2012. Waste-water impacts on groundwater: Cl/Br ratios and implications for arsenic pollution of groundwater in the Bengal Basin and Red River Basin, Vietnam. *Science of The Total Environment* 437, 390–402. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.07.068>
82. McCance, W., Jones, O.A.H., Cendón, D.I., Edwards, M., Surapaneni, A., Chadalavada, S., Wang, S., Currell, M., 2020. Combining environmental isotopes with Contaminants of Emerging Concern (CECs) to characterise wastewater derived impacts on groundwater quality. *Water Research* 182, 116036. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116036>
83. McCance, W., Jones, O.A.H., Edwards, M., Surapaneni, A., Chadalavada, S., Currell, M., 2018. Contaminants of Emerging Concern as novel groundwater tracers for delineating wastewater impacts in urban and peri-urban areas. *Water Research* 146, 118–133. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.09.013>
84. McIlvin, M.R., Altabet, M.A., 2005. Chemical Conversion of Nitrate and Nitrite to Nitrous Oxide for Nitrogen and Oxygen Isotopic Analysis in Freshwater and Seawater. *Anal. Chem.* 77, 5589–5595. <https://doi.org/10.1021/ac050528s>
85. McLennan, S.M., 1994. Rare earth element geochemistry and the “tetrad” effect. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 2025–2033. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90282-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90282-8)
86. Mohammed, N., Celle-Jeanton, H., Huneau, F., Le Costumer, P., Lavastre, V., Bertrand, G., Charrier, G., Clauzet, M.L., 2014. Isotopic and geochemical identification of main groundwater supply sources to an alluvial aquifer, the Allier River valley (France). *Journal of Hydrology* 508, 181–196. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2013.10.051>
87. Moore, K.B., Ekwurzel, B., Esser, B.K., Hudson, G.B., Moran, J.E., 2006. Sources of groundwater nitrate revealed using residence time and isotope methods. *Applied Geochemistry* 21, 1016–1029. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.03.008>
88. Morin-Crini, N., Lichtfouse, E., Liu, G., Balaram, V., Ribeiro, A.R.L., Lu, Z., Stock, F., Carmona, E., Teixeira, M.R., Picos-Corrales, L.A., Moreno-Piraján, J.C., Giraldo, L., Li, C., Pandey, A., Hocquet, D., Torri, G., Crini, G., 2022. Worldwide cases of water pollution by emerging contaminants: a review. *Environ Chem Lett.* <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01447-4>
89. Négrel, P., Petelet-Giraud, E., Widory, D., 2004. Strontium isotope geochemistry of alluvial groundwater: a tracer for groundwater resources characterisation. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 8, 959–972. <https://doi.org/10.5194/hess-8-959-2004>
90. Palmer, M.R., Swihart, G.H., 1996. Chapter 13. BORON ISOTOPE GEOCHEMISTRY: AN OVERVIEW, in: Anovitz, L.M., Grew, E.S. (Eds.), *Boron*. De Gruyter, pp. 709–744. <https://doi.org/10.1515/978151509223-015>
91. Panno, S.V., Hackley, K.C., Hwang, H.H., Greenberg, S.E., Krapac, I.G., Landsberger, S., O’Kelly, D.J., 2006. Characterization and Identification of Na-Cl Sources in Ground Water. *Ground Water* 44, 176–187. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2005.00127.x>
92. Patel, M., Kumar, R., Kishor, K., Misra, T., Pittman, C.U., Mohan, D., 2019. Pharmaceuticals of Emerging Concern in Aquatic Systems: Chemistry, Occurrence, Effects, and Removal Methods. *Chem. Rev.* 119, 3510–3673. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00299>
93. Penna, D., Stenni, B., Šanda, M., Wrede, S., Bogaard, T.A., Gobbi, A., Borga, M., Fischer, B.M.C., Bonazza, M., Chárová, Z., 2010. On the reproducibility and repeatability of laser absorption spectroscopy measurements for $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ isotopic analysis. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 14, 1551–1566. <https://doi.org/10.5194/hess-14-1551-2010>

94. Petelet-Giraud, E., Klaver, G., Negrel, P., 2009. Natural versus anthropogenic sources in the surface- and groundwater dissolved load of the Dommel river (Meuse basin): Constraints by boron and strontium isotopes and gadolinium anomaly. *Journal of Hydrology* 369, 336–349. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2009.02.029>
95. Piper, A.M., 1944. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. *Trans. AGU* 25, 914. <https://doi.org/10.1029/TR025i006p00914>
96. Pouliquen, H., Delépée, R., Larhantec-Verdier, M., Morvan, M.-L., Le Bris, H., 2007. Comparative hydrolysis and photolysis of four antibacterial agents (oxytetracycline oxolinic acid, flumequine and florfenicol) in deionised water, freshwater and seawater under abiotic conditions. *Aquaculture* 262, 23–28. <https://doi.org/10.1016/j.aquaculture.2006.10.014>
97. Puig, R., Folch, A., Menció, A., Soler, A., Mas-Pla, J., 2013. Multi-isotopic study (15N, 34S, 18O, 13C) to identify processes affecting nitrate and sulfate in response to local and regional groundwater mixing in a large-scale flow system. *Applied Geochemistry* 32, 129–141. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.10.014>
98. Rabiet, M., Brissaud, F., Seidel, J.L., Pistre, S., Elbaz-Poulichet, F., 2009. Positive gadolinium anomalies in wastewater treatment plant effluents and aquatic environment in the Hérault watershed (South France). *Chemosphere* 75, 1057–1064. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.01.036>
99. Rains, M.C., Mount, J.F., 2002. Origin of Shallow Ground Water in an Alluvial Aquifer as Determined by Isotopic and Chemical Procedures. *Ground Water* 40, 552–563. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2002.tb02540.x>
100. Rao, D.L.N., Batra, L., 1983. Ammonia volatilization from applied nitrogen in alkali soils. *Plant Soil* 70, 219–228. <https://doi.org/10.1007/BF02374782>
101. Richards, S., Withers, P.J.A., Paterson, E., McRoberts, C.W., Stutter, M., 2017. Potential tracers for tracking septic tank effluent discharges in watercourses. *Environmental Pollution* 228, 245–255. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.05.044>
102. Rivett, M.O., Buss, S.R., Morgan, P., Smith, J.W.N., Bemment, C.D., 2008. Nitrate attenuation in groundwater: A review of biogeochemical controlling processes. *Water Research* 42, 4215–4232. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.07.020>
103. Rozanski, K., Araguás-Araguás, L., Gonfiantini, R., 1992. Relation Between Long-Term Trends of Oxygen-18 Isotope Composition of Precipitation and Climate. *Science* 258, 981–985. <https://doi.org/10.1126/science.258.5084.981>
104. Sassine, L., 2014. Occurrence des pesticides et des contaminants émergents dans une nappe alluviale. Contraintes apportées par l'origine et le temps de résidence de l'eau. Cas de la nappe de la Vistrenque. (Hydrogéochimie isotopique). Université d'Aix-Marseille.
105. Sassine, L., Khaska, M., Ressouche, S., Simler, R., Lancelot, J., Verdoux, P., Le Gal La Salle, C., 2015. Coupling geochemical tracers and pesticides to determine recharge origins of a shallow alluvial aquifer: Case study of the Vistrenque hydrogeosystem (SE France). *Applied Geochemistry* 56, 11–22. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.02.001>
106. Sassine, L., Le Gal La Salle, C., Khaska, M., Verdoux, P., Meffre, P., Benfodda, Z., Roig, B., 2017. Spatial distribution of triazine residues in a shallow alluvial aquifer linked to groundwater residence time. *Environ Sci Pollut Res* 24, 6878–6888. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7224-x>
107. Sebiló, M., Aloisi, G., Mayer, B., Perrin, E., Vaury, V., Mothet, A., Laverman, A.M., 2019. Controls on the Isotopic Composition of Nitrite ($\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$) during Denitrification in Freshwater Sediments. *Sci Rep* 9, 19206. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-54014-3>
108. Sellier, A., Khaska, M., Le Gal La Salle, C., 2022. Assessment of the occurrence of 455 pharmaceutical compounds in sludge according to their physical and chemical properties: A review. *Journal of Hazardous Materials* 426, 128104. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.128104>
109. Solder, J.E., Beisner, K.R., 2020. Critical evaluation of stable isotope mixing end-members for estimating groundwater recharge sources: case study from the South Rim of the Grand Canyon, Arizona, USA. *Hydrogeol J* 28, 1575–1591. <https://doi.org/10.1007/s10040-020-02194-y>
110. Srivastava, T., Wanjari, N., 2023. Boron Isotopic Systematics and Its Significance in Natural Processes: An Overview. *Nat. Env. Poll. Tech* 22, 623–637. <https://doi.org/10.46488/NEPT.2023.v22i02.007>
111. Stein, L.Y., Klotz, M.G., 2016. The nitrogen cycle. *Current Biology* 26, R94–R98. <https://doi.org/10.1016/j.cub.2015.12.021>
112. Strock, J.S., 2008. Ammonification, in: *Encyclopedia of Ecology*. Elsevier, pp. 162–165. <https://doi.org/10.1016/B978-008045405-4.00256-1>
113. Tamborski, J., Brown, C., Bokuniewicz, H., Cochran, J.K., Rasbury, E.T., 2020. Investigating Boron Isotopes for Identifying Nitrogen Sources Supplied by Submarine Groundwater Discharge to Coastal Waters. *Front. Environ. Sci.* 8, 126. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2020.00126>
114. Thayalakumaran, T., Bristow, K.L., Charlesworth, P.B., Fass, T., 2008. Geochemical conditions in groundwater systems: Implications for the attenuation of agricultural nitrate. *Agricultural Water Management* 95, 103–115. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2007.09.003>
115. Trommetter, G., Dumoulin, D., Dang, D.H., Alaimo, V., Billon, G., 2022. On inorganic tracers of wastewater treatment plant discharges along the Marque River (Northern France). *Chemosphere* 305, 135413. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135413>
116. Van Stempvoort, D.R., Roy, J.W., Brown, S.J., Bickerton, G., 2011. Artificial sweeteners as potential tracers in groundwater in urban environments. *Journal of Hydrology* 401, 126–133. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2011.02.013>
117. Vengosh, A., Pankratov, I., 1998. Chloride/Bromide and Chloride/Fluoride Ratios of Domestic Sewage Effluents and Associated Contaminated Ground Water. *Ground Water* 36, 815–824. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1998.tb02200.x>
118. Vinnarasi, F., Srinivasamoorthy, K., Saravanan, K., Gopinath, S., Prakash, R., Ponnumani, G., Babu, C., 2020. Rare earth elements geochemistry of groundwater from Shanmuganadhi, Tamilnadu, India: Chemical weathering implications using geochemical mass-balance calculations. *Geochemistry* 80, 125668. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2020.125668>
119. Vione, D., Minella, M., Maurino, V., Minero, C., 2014. Indirect Photochemistry in Sunlit Surface Waters: Photoinduced Production of Reactive Transient Species. *Chemistry A European J* 20, 10590–10606. <https://doi.org/10.1002/chem.201400413>
120. Vonberg, D., Hofmann, D., Vanderborght, J., Lelickens, A., Köppchen, S., Pütz, T., Burauel, P., Vereecken, H., 2014. Atrazine Soil Core Residue Analysis from an Agricultural Field 21 Years after Its Ban. *J. Environ. Qual.* 43, 1450–1459. <https://doi.org/10.2134/jeq2013.12.0497>
121. Wang, Z., Du, Y., Yang, C., Liu, X., Zhang, J., Li, E., Zhang, Q., Wang, X., 2017. Occurrence and ecological hazard assessment of selected antibiotics in the surface waters in and around Lake Honghu, China. *Science of The Total Environment* 609, 1423–1432. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.009>
122. Wassenaar, L.I., 1995. Evaluation of the origin and fate of nitrate in the Abbotsford Aquifer using the isotopes of 15N and 18O in NO₃⁻. *Applied Geochemistry* 10, 391–405. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(95\)00013-A](https://doi.org/10.1016/0883-2927(95)00013-A)

123. White, W.M., 2015. Isotope geochemistry. Wiley Blackwell, Chichester, West Sussex.
124. Widory, D., Petelet-Giraud, E., Négrel, P., Ladouche, B., 2005. Tracking the Sources of Nitrate in Groundwater Using Coupled Nitrogen and Boron Isotopes: A Synthesis. *Environ. Sci. Technol.* 39, 539–548. <https://doi.org/10.1021/es0493897>
125. Wilkinson, J.L., Boxall, A.B.A., Kolpin, D.W., Leung, K.M.Y., Lai, R.W.S., Galbán-Malagón, C., Adell, A.D., Mondon, J., Metian, M., Marchant, R.A., Bouzas-Monroy, A., Cuni-Sanchez, A., Coors, A., Carriquiriborde, P., Rojo, M., Gordon, C., Cara, M., Moermond, M., Luarte, T., Petrosyan, V., Perikhanyan, Y., Mahon, C.S., McGurk, C.J., Hofmann, T., Kormoker, T., Iniguez, V., Guzman-Otazo, J., Tavares, J.L., Gildasio De Figueiredo, F., Razzolini, M.T.P., Dougnon, V., Gbaguidi, G., Traoré, O., Blais, J.M., Kimpe, L.E., Wong, M., Wong, D., Ntchantcho, R., Pizarro, J., Ying, G.-G., Chen, C.-E., Páez, M., Martínez-Lara, J., Otamonga, J.-P., Poté, J., Ifo, S.A., Wilson, P., Echeverría-Sáenz, S., Udikovic-Kolic, N., Milakovic, M., Fatta-Kassinos, D., Ioannou-Ttofa, L., Belušová, V., Vymazal, J., Cárdenas-Bustamante, M., Kassa, B.A., Garric, J., Chaumot, A., Gibba, P., Kunchulia, I., Seidensticker, S., Lyberatos, G., Halldórsson, H.P., Melling, M., Shashidhar, T., Lamba, M., Nastiti, A., Supriatin, A., Pourang, N., Abedini, A., Abdullah, O., Gharbia, S.S., Pilla, F., Chefetz, B., Topaz, T., Yao, K.M., Aubakirova, B., Beisenova, R., Olaka, L., Mulu, J.K., Chatanga, P., Ntuli, V., Blama, N.T., Sherif, S., Aris, A.Z., Looi, L.J., Niang, M., Traore, S.T., Oldenkamp, R., Ogunbanwo, O., Ashfaq, M., Iqbal, M., Abdeen, Z., O'Dea, A., Morales-Saldaña, J.M., Custodio, M., De La Cruz, H., Navarrete, I., Carvalho, F., Gogra, A.B., Koroma, B.M., Cerkvenik-Flajs, V., Gombač, M., Thwala, M., Choi, K., Kang, H., Ladu, J.L.C., Rico, A., Amerasinghe, P., Sobek, A., Horlitz, G., Zenker, A.K., King, A.C., Jiang, J.-J., Kariuki, R., Tumbo, M., Tezel, U., Onay, T.T., Lejju, J.B., Vystavna, Y., Vergeles, Y., Heinzen, H., Pérez-Parada, A., Sims, D.B., Figy, M., Good, D., Teta, C., 2022. Pharmaceutical pollution of the world's rivers. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 119, e2113947119. <https://doi.org/10.1073/pnas.2113947119>
126. Woods, W.G., 1994. An introduction to boron: history, sources, uses, and chemistry. *Environ Health Perspect* 102, 5–11. <https://doi.org/10.1289/ehp.94102s75>
127. Wrage, N., Velthof, G.L., Van Beusichem, M.L., Oenema, O., 2001. Role of nitrifier denitrification in the production of nitrous oxide. *Soil Biology and Biochemistry* 33, 1723–1732. [https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(01\)00096-7](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(01)00096-7)
128. Xiao, J., Xiao, Y. k., Jin, Z. d., He, M. y., Liu, C. q., 2013. Boron isotope variations and its geochemical application in nature. *Australian Journal of Earth Sciences* 60, 431–447. <https://doi.org/10.1080/08120099.2013.813585>
129. Yamamoto, H., Nakamura, Yudai, Moriguchi, S., Nakamura, Yuki, Honda, Y., Tamura, I., Hirata, Y., Hayashi, A., Sekizawa, J., 2009. Persistence and partitioning of eight selected pharmaceuticals in the aquatic environment: Laboratory photolysis, biodegradation, and sorption experiments. *Water Research* 43, 351–362. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.10.039>

Chapitre 3

1. Alcalá, F.J., Custodio, E., 2008. Using the Cl/Br ratio as a tracer to identify the origin of salinity in aquifers in Spain and Portugal. *Journal of Hydrology* 359, 189–207. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2008.06.028>
2. ARTÉSIE, 2024. Investigations hydrogéologiques et modélisation de la nappe de la Vistrenque - Phase 1 : synthèse bibliographique, compte-rendu des investigations hydrogéologiques et schéma conceptuel (Rapport minute No. R-2311).
3. Arthaud, F., Ogier, M., Seguret, M., 1980. Géologie et géophysique du golfe du Lion et de sa bordure nord.
4. Audemard, F.A., 1998. Neotectonic synthesis of the mediterranean Languedoc region, Southern France, in: *Mechanics of Jointed and Faulted Rock*. Presented at the MJFR : International conference on mechanics of jointed and faulted rock (3 ; Vienna 1998-04-06), A.A. Balkema, Brookfield, Netherlands, pp. 101–106.
5. Benedicto, A., Labaume, P., Séguret, M., Séranne, M., 1996. Low-angle crustal ramp and basin geometry in the Gulf of Lion passive margin: Oligocene-Aquitainian Vistrenque graben, SE France. *Tectonics* 15, 1192–1212. <https://doi.org/10.1029/96TC01097>
6. Bonnet, A., 1965. Le Quaternaire des environs de Saint-Gilles (Gard). *Bulletin de la Société Géologique de France* S7-VII, 571–579. <https://doi.org/10.2113/gssgfbull.S7-VII.4.571>
7. Denizot, G., 1952. Le Pliocène dans la vallée du Rhône. *geoca* 27, 327–357. <https://doi.org/10.3406/geoca.1952.1144>
8. Garibaldi, C., Guillou-Frottier, L., Lardeaux, J.-M., Bonté, D., Lopez, S., Bouchot, V., Ledru, P., 2010. Thermal anomalies and geological structures in the Provence basin: Implications for hydrothermal circulations at depth. *Bulletin de la Société Géologique de France* 181, 363–376. <https://doi.org/10.2113/gssgfbull.181.4.363>
9. Jean-Baptiste, J., Le Gal La Salle, C., Verdoux, P., 2020. Use of mixing models to explain groundwater quality time and space variation in a narrowed fluctuating alluvial aquifer. *Applied Geochemistry* 121, 104700. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104700>
10. Ladouche, B., Luc, A., Nathalie, D., 2009. Chemical and isotopic investigation of rainwater in Southern France (1996–2002): Potential use as input signal for karst functioning investigation. *Journal of Hydrology* 367, 150–164. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2009.01.012>
11. Maréchal, J., Ladouche, B., Courtois, N., Dörfliger, N., Le Strat, P., Bironne, A., 2005. Modèle conceptuel de la structure et du fonctionnement du système karstique de la Fontaine de Nîmes - Rapport Final (No. BRGM/RP-53827-FR). Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM).
12. Najoui, K., 1996. Conditions et ages de mise en place des granitoïdes de la zone externe sud du massif central français: étude petro-structurale et géochronologique 40Ar-39Ar des roches de leurs aureoles de contact et de quelques roches magmatiques. Implications géotectoniques. Montpellier-2 Univ., 34.
13. Pantel, J., 2009. Le transfert des nitrates dans le bassin de la Vistrenque. Approche par modélisation. *Géologues, Pollution des aquifères par les nitrates et pesticides* 9.
14. Petelet-Giraud, E., Luck, J.-M., Ben Othman, D., Negrel, P., 2003. Dynamic scheme of water circulation in karstic aquifers as constrained by Sr and Pb isotopes. Application to the Hérault watershed, Southern France. *Hydrogeology Journal* 11, 560–573. <https://doi.org/10.1007/s10040-003-0272-6>
15. Rigo, A., Béthoux, N., Masson, F., Ritz, J.-F., 2008. Seismicity rate and wave-velocity variations as consequences of rainfall: the case of the catastrophic storm of September 2002 in the Nîmes Fault region (Gard, France). *Geophysical Journal International* 173, 473–482. <https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.2008.03718.x>
16. Sassine, L., Khaska, M., Ressouche, S., Simler, R., Lancelot, J., Verdoux, P., Le Gal La Salle, C., 2015. Coupling geochemical tracers and pesticides to determine recharge origins of a shallow alluvial aquifer: Case study of the Vistrenque hydrogeosystem (SE France). *Applied Geochemistry* 56, 11–22. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.02.001>
17. Séranne, M., Camus, H., Lucazeau, F., Barbarand, J., Quinif, Y., 2022. Surrection et érosion polyphasées de la bordure cévenole. Un exemple de morphogenèse lente. *Bulletin de la Société Géologique de France* 173, 97–112.
18. Vengosh, A., Pankratov, I., 1998. Chloride/Bromide and Chloride/Fluoride Ratios of Domestic Sewage Effluents and Associated Contaminated Ground Water. *Ground Water* 36, 815–824. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1998.tb02200.x>

Chapitre 4

1. ALLIANCE ENVIRONNEMENT, 2020. Étude agro-environnementale pour les captages prioritaires.
2. Briand, C., Sebilou, M., Louvat, P., Chesnot, T., Vauray, V., Schneider, M., Plagnes, V., 2017. Legacy of contaminant N sources to the NO₃⁻ signature in rivers: a combined isotope ($\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$, $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$, $\delta^{11}\text{B}$) and microbiological investigation. *Sci Rep* 7, 41703. <https://doi.org/10.1038/srep41703>
3. Carbon, D., Fabre, G., Volant, P., Fiches, J.-L., Levret, A., Combes, P., 2005. L'aqueduc de Nîmes dans la haute Vistrenque : Analyse interdisciplinaire d'un tronçon souterrain: Aqueducs de la Gaule méditerranéenne. *galia* 62, 69–86. <https://doi.org/10.3406/galia.2005.3221>
4. Cary, L., Casanova, J., Gaaloul, N., Guerrot, C., 2013. Combining boron isotopes and carbamazepine to trace sewage in salinized groundwater: A case study in Cap Bon, Tunisia. *Applied Geochemistry* 34, 126–139. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.03.004>
5. Cederlund, H., 2022. Environmental fate of glyphosate used on Swedish railways — Results from environmental monitoring conducted between 2007–2010 and 2015–2019. *Science of The Total Environment* 811, 152361. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152361>
6. Celle, H., Daniel, M., Mudry, J., Blavoux, B., 2000. Signal pluie et traçage par les isotopes stables en Méditerranée occidentale. Exemple de la région avignonnaise (Sud-Est de la France). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science* 331, 647–650. [https://doi.org/10.1016/S1251-8050\(00\)01469-5](https://doi.org/10.1016/S1251-8050(00)01469-5)
7. Chalk, P.M., 2020. Natural variations in stable boron isotopes ($\delta^{11}\text{B}$) as tracers in terrestrial ecosystems. *Isotopes in Environmental and Health Studies* 56, 335–345. <https://doi.org/10.1080/10256016.2020.1773458>
8. Comber, S.D.W., 1999. Abiotic persistence of atrazine and simazine in water. *Pestic. Sci.* 55, 696–702. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9063\(199907\)55:7<696::AID-PS11>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9063(199907)55:7<696::AID-PS11>3.0.CO;2-7)
9. Craig, H., 1961. Isotopic Variations in Meteoric Waters. *Science* 133, 1702–1703. <https://doi.org/10.1126/science.133.3465.1702>
10. De Montety, V., Radakovitch, O., Vallet-Coulomb, C., Blavoux, B., Hermitte, D., Valles, V., 2008. Origin of groundwater salinity and hydrogeochemical processes in a confined coastal aquifer: Case of the Rhône delta (Southern France). *Applied Geochemistry* 23, 2337–2349. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.03.011>
11. Foster, G.L., Pogge Von Strandmann, P.A.E., Rae, J.W.B., 2010. Boron and magnesium isotopic composition of seawater. *Geochem Geophys Geosyst* 11, 2010GC003201. <https://doi.org/10.1029/2010GC003201>
12. Fraser, P.M., Curtin, D., Harrison-Kirk, T., Meenken, E.D., Beare, M.H., Tabley, F., Gillespie, R.N., Francis, G.S., 2013. Winter Nitrate Leaching under Different Tillage and Winter Cover Crop Management Practices. *Soil Science Soc of Amer J* 77, 1391–1401. <https://doi.org/10.2136/sssaj2012.0256>
13. Herczeg, A.L., Leaney, F.W.J., Stadler, M.F., Allan, G.L., Fifield, L.K., 1997. Chemical and isotopic indicators of point-source recharge to a karst aquifer, South Australia. *Journal of Hydrology* 192, 271–299. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(96\)03100-9](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(96)03100-9)
14. Hintze, S., Glauser, G., Hunkeler, D., 2020. Influence of surface water – groundwater interactions on the spatial distribution of pesticide metabolites in groundwater. *Science of The Total Environment* 733, 139109. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139109>
15. Ho, Q.N., Anam, G.B., Kim, J., Park, S., Lee, T.-U., Jeon, J.-Y., Choi, Y.-Y., Ahn, Y.-H., Lee, B.J., 2022. Fate of Sulfate in Municipal Wastewater Treatment Plants and Its Effect on Sludge Recycling as a Fuel Source. *Sustainability* 15, 311. <https://doi.org/10.3390/su15010311>
16. HYDRIAD, 2015. Étude de délimitation du bassin d'alimentation du captage prioritaire de Pazac (Commune de Sernhac) et caractérisation de sa vulnérabilité aux pollutions diffuses.
17. Kendall, C., 1998. Tracing Nitrogen Sources and Cycling in Catchments, in: *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. Elsevier, pp. 519–576. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-81546-0.50023-9>
18. Kendall, C., Elliott, E.M., Wankel, S.D., 2007. Tracing Anthropogenic Inputs of Nitrogen to Ecosystems, in: Michener, R., Lajtha, K. (Eds.), *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*. Blackwell Publishing Ltd, Oxford, UK, pp. 375–449. <https://doi.org/10.1002/9780470691854.ch12>
19. Köhler, K., Duynisveld, W.H.M., Böttcher, J., 2006. Nitrogen fertilization and nitrate leaching into groundwater on arable sandy soils. *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.* 169, 185–195. <https://doi.org/10.1002/jpln.200521765>
20. Kruk, M.K., Mayer, B., Nightingale, M., Lacey, J.P., 2020. Tracing nitrate sources with a combined isotope approach ($\delta^{15}\text{NNO}_3$, $\delta^{18}\text{ONO}_3$ and $\delta^{11}\text{B}$) in a large mixed-use watershed in southern Alberta, Canada. *Science of The Total Environment* 703, 135043. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135043>
21. Ladouche, B., Luc, A., Nathalie, D., 2009. Chemical and isotopic investigation of rainwater in Southern France (1996–2002): Potential use as input signal for karst functioning investigation. *Journal of Hydrology* 367, 150–164. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2009.01.012>
22. Laget, J., Rossel, F., Molénat, J., Latrielle-Debat, S., 2021. Automatisation de la fertigation selon la conductivité électrique et le pH sur cultures solanacées en Zone Vulnérable Nitrate, site de VILMORIN- MIKADO La Costière. 5.
23. Lapworth, D.J., Gooddy, D.C., Stuart, M.E., Chilton, P.J., Cachandt, G., Knapp, M., Bishop, S., 2006. Pesticides in groundwater: some observations on temporal and spatial trends. *Water & Environment J* 20, 55–64. <https://doi.org/10.1111/j.1747-6593.2005.00007.x>
24. Lorette, G., Sebilou, M., Buquet, D., Lastennet, R., Denis, A., Peyraube, N., Charriere, V., Studer, J.-C., 2022. Tracing sources and fate of nitrate in multilayered karstic hydrogeological catchments using natural stable isotopic composition ($\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$). Application to the Toulon karst system (Dordogne, France). *Journal of Hydrology* 610, 127972. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2022.127972>
25. Millot, R., Petelet-Giraud, E., Guerrot, C., Négrel, P., 2010. Multi-isotopic composition ($\delta^{7}\text{Li}$ – $\delta^{11}\text{B}$ – δD – $\delta^{18}\text{O}$) of rainwaters in France: Origin and spatio-temporal characterization. *Applied Geochemistry* 25, 1510–1524. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.08.002>
26. Négrel, P., Millot, R., Guerrot, C., Petelet-Giraud, E., Brenot, A., Malcuit, E., 2012. Heterogeneities and interconnections in groundwaters: Coupled B, Li and stable-isotope variations in a large aquifer system (Eocene Sand aquifer, Southwestern France). *Chemical Geology* 296–297, 83–95. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.12.022>
27. Rock, L., Ellert, B.H., Mayer, B., 2011. Tracing sources of soil nitrate using the dual isotopic composition of nitrate in 2 M KCl-extracts. *Soil Biology and Biochemistry* 43, 2397–2405. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2011.08.016>
28. Rozanski, K., Araguás-Araguás, L., Gonfiantini, R., 1992. Relation Between Long-Term Trends of Oxygen-18 Isotope Composition of Precipitation and Climate. *Science* 258, 981–985. <https://doi.org/10.1126/science.258.5084.981>
29. Sacchi, E., Acutis, M., Bartoli, M., Brenna, S., Delconte, C.A., Laini, A., Pennisi, M., 2013. Origin and fate of nitrates in groundwater from the central Po plain: Insights from isotopic investigations. *Applied Geochemistry* 34, 164–180. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.03.008>

30. Sassine, L., Khaska, M., Ressouche, S., Simler, R., Lancelot, J., Verdoux, P., Le Gal La Salle, C., 2015. Coupling geochemical tracers and pesticides to determine recharge origins of a shallow alluvial aquifer: Case study of the Vistrenque hydrogeosystem (SE France). *Applied Geochemistry* 56, 11–22. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.02.001>
31. Sassine, L., Le Gal La Salle, C., Khaska, M., Verdoux, P., Meffre, P., Benfodda, Z., Roig, B., 2017. Spatial distribution of triazine residues in a shallow alluvial aquifer linked to groundwater residence time. *Environ Sci Pollut Res* 24, 6878–6888. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7224-x>
32. Sebiló, M., Mayer, B., Nicolardot, B., Pinay, G., Mariotti, A., 2013. Long-term fate of nitrate fertilizer in agricultural soils. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 110, 18185–18189. <https://doi.org/10.1073/pnas.1305372110>
33. Skark, C., Zullei-Seibert, N., Willme, U., Gatzemann, U., Schlett, C., 2004. Contribution of non-agricultural pesticides to pesticide load in surface water. *Pest Management Science* 60, 525–530. <https://doi.org/10.1002/ps.844>
34. Vonberg, D., Hofmann, D., Vanderborght, J., Lelickens, A., Köppchen, S., Pütz, T., Burauel, P., Vereecken, H., 2014. Atrazine Soil Core Residue Analysis from an Agricultural Field 21 Years after Its Ban. *J. Environ. Qual.* 43, 1450–1459. <https://doi.org/10.2134/jeq2013.12.0497>
35. Widory, D., Petelet-Giraud, E., Négrel, P., Ladouche, B., 2005. Tracking the Sources of Nitrate in Groundwater Using Coupled Nitrogen and Boron Isotopes: A Synthesis. *Environ. Sci. Technol.* 39, 539–548. <https://doi.org/10.1021/es0493897>
36. Willkommen, S., Lange, J., Ulrich, U., Pfannerstill, M., Fohrer, N., 2021. Field insights into leaching and transformation of pesticides and fluorescent tracers in agricultural soil. *Science of The Total Environment* 751, 141658. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141658>

Chapitre 5

1. Briand, C., Sebilo, M., Louvat, P., Chesnot, T., Vaury, V., Schneider, M., Plagnes, V., 2017. Legacy of contaminant N sources to the NO₃⁻ signature in rivers: a combined isotopic ($\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$, $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$, $\delta^{11}\text{B}$) and microbiological investigation. *Sci Rep* 7, 41703. <https://doi.org/10.1038/srep41703>
2. Cary, L., Petelet-Giraud, E., Bertrand, G., Kloppmann, W., Aquilina, L., Martins, V., Hirata, R., Montenegro, S., Pauwels, H., Chatton, E., Franzen, M., Aurouet, A., Lasseur, E., Picot, G., Guerrot, C., Fléhoc, C., Labasque, T., Santos, J.G., Paiva, A., Braibant, G., Pierre, D., 2015. Origins and processes of groundwater salinization in the urban coastal aquifers of Recife (Pernambuco, Brazil): A multi-isotope approach. *Science of The Total Environment* 530–531, 411–429. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.05.015>
3. Chalk, P.M., 2020. Natural variations in stable boron isotopes ($\delta^{11}\text{B}$) as tracers in terrestrial ecosystems. *Isotopes in Environmental and Health Studies* 56, 335–345. <https://doi.org/10.1080/10256016.2020.1773458>
4. Conklin, A.R., 2004. Field sampling - Principles and Practices in Environmental Analysis. CRC Press.
5. CWEA, 2014. S-II-10V2 - Détermination de l'azote nitrique, nitreux et ammoniacal dans les extraits au KCl de sols. ISSeP (Institut Scientifique de Service Public).
6. Kendall, C., 1998. Tracing Nitrogen Sources and Cycling in Catchments, in: *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. Elsevier, pp. 519–576. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-81546-0.50023-9>
7. Kendall, C., Elliott, E.M., Wankel, S.D., 2007. Tracing Anthropogenic Inputs of Nitrogen to Ecosystems, in: Michener, R., Lajtha, K. (Eds.), *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*. Blackwell Publishing Ltd, Oxford, UK, pp. 375–449. <https://doi.org/10.1002/9780470691854.ch12>
8. Keren, R., 1996. Methods of Soil Analysis: Part 3. Chemical Methods, in: *SSSA Book Series*. Soil Science Society of America, American Society of Agronomy, Madison, WI, USA, pp. 603–626. <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.3.c21>
9. Kloppmann, W., Petelet-Giraud, E., Guerrot, C., Cary, L., Pauwels, H., 2015. Extreme Boron Isotope Ratios in Groundwater. *Procedia Earth and Planetary Science* 13, 296–300. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2015.07.069>
10. Kruk, M.K., Mayer, B., Nightingale, M., Lacey, J.P., 2020. Tracing nitrate sources with a combined isotope approach ($\delta^{15}\text{NNO}_3$, $\delta^{18}\text{ONNO}_3$ and $\delta^{11}\text{B}$) in a large mixed-use watershed in southern Alberta, Canada. *Science of The Total Environment* 703, 135043. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135043>
11. Lasagna, M., De Luca, D.A., 2019. Evaluation of sources and fate of nitrates in the western Po plain groundwater (Italy) using nitrogen and boron isotopes. *Environ Sci Pollut Res* 26, 2089–2104. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0792-6>
12. Lorette, G., Sebilo, M., Buquet, D., Lastennet, R., Denis, A., Peyraube, N., Charriere, V., Studer, J.-C., 2022. Tracing sources and fate of nitrate in multilayered karstic hydrogeological catchments using natural stable isotopic composition ($\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$). Application to the Toulon karst system (Dordogne, France). *Journal of Hydrology* 610, 127972. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2022.127972>
13. McMahon, P.B., Dennehy, K.F., Bruce, B.W., Böhlke, J.K., Michel, R.L., Gurdak, J.J., Hurlbut, D.B., 2006. Storage and transit time of chemicals in thick unsaturated zones under rangeland and irrigated cropland, High Plains, United States: CHEMICAL STORAGE IN THICK UNSATURATED ZONE. *Water Resour. Res.* 42. <https://doi.org/10.1029/2005WR004417>
14. Nikolenko, O., Jurado, A., Borges, A.V., Knöller, K., Brouyère, S., 2018. Isotopic composition of nitrogen species in groundwater under agricultural areas: A review. *Science of The Total Environment* 621, 1415–1432. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.086>
15. Petelet-Giraud, E., Négrel, P., Aunay, B., Ladouche, B., Bailly-Comte, V., Guerrot, C., Flehoc, C., Pezard, P., Lofi, J., Dörfliger, N., 2016. Coastal groundwater salinization: Focus on the vertical variability in a multi-layered aquifer through a multi-isotope fingerprinting (Roussillon Basin, France). *Science of The Total Environment* 566–567, 398–415. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.016>
16. Sacchi, E., Acutis, M., Bartoli, M., Brenna, S., Delconte, C.A., Laini, A., Pennisi, M., 2013. Origin and fate of nitrates in groundwater from the central Po plain: Insights from isotopic investigations. *Applied Geochemistry* 34, 164–180. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.03.008>
17. SAFEGE, 2021. Régularisation des installations existantes et extension à court/moyen terme du site de VILMORIN-MIKADO à Lédénon (30) Demande d'Autorisation Environnementale – PJ n°4 : Étude d'impact (No. 19MAX029). SUEZ.
18. Sebilo, M., Mayer, B., Nicolardot, B., Pinay, G., Mariotti, A., 2013. Long-term fate of nitrate fertilizer in agricultural soils. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 110, 18185–18189. <https://doi.org/10.1073/pnas.1305372110>
19. Stein, L.Y., Klotz, M.G., 2016. The nitrogen cycle. *Current Biology* 26, R94–R98. <https://doi.org/10.1016/j.cub.2015.12.021>
20. Sun, A., Gou, D., Dong, Y., Xu, Q., Cao, G., 2019. Extraction and Analysis of Available Boron Isotopes in Soil Using Multicollector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *J. Agric. Food Chem.* 67, 7183–7189. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.9b01455>
21. Vorster, C., Greeff, L., Coetzee, P.P., 2010. The Determination of $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Isotope Ratios by Quadrupole-Based ICP-MS for the Fingerprinting of South African Wine. *S. Afr. J. Chem.*

Chapitre 6

1. Adebowale, T., Surapaneni, A., Faulkner, D., McCance, W., Wang, S., Currell, M., 2019. Delineation of contaminant sources and denitrification using isotopes of nitrate near a wastewater treatment plant in peri-urban settings. *Science of The Total Environment* 651, 2701–2711. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.146>
2. Alcalá, F.J., Custodio, E., 2008. Using the Cl/Br ratio as a tracer to identify the origin of salinity in aquifers in Spain and Portugal. *Journal of Hydrology* 359, 189–207. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2008.06.028>
3. Archer, E., Petrie, B., Kasprzyk-Hordern, B., Wolfaardt, G.M., 2017. The fate of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), endocrine disrupting contaminants (EDCs), metabolites and illicit drugs in a WWTW and environmental waters. *Chemosphere* 174, 437–446. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.01.101>
4. Baran, W., Sochacka, J., Wardas, W., 2006. Toxicity and biodegradability of sulfonamides and products of their photocatalytic degradation in aqueous solutions. *Chemosphere* 65, 1295–1299. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.04.040>
5. Bau, M., Dulski, P., 1996. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Precambrian Research* 79, 37–55. [https://doi.org/10.1016/0301-9268\(95\)00087-9](https://doi.org/10.1016/0301-9268(95)00087-9)
6. Bau, M., Schmidt, K., Pack, A., Bendel, V., Kraemer, D., 2018. The European Shale: An improved data set for normalisation of rare earth element and yttrium concentrations in environmental and biological samples from Europe. *Applied Geochemistry* 90, 142–149. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.01.008>
7. Bavumiragira, J.P., Ge, J., Yin, H., 2022a. Fate and transport of pharmaceuticals in water systems: A processes review. *Science of The Total Environment* 823, 153635. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153635>
8. Bavumiragira, J.P., Ge, J., Yin, H., 2022b. Fate and transport of pharmaceuticals in water systems: A processes review. *Science of The Total Environment* 823, 153635. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153635>
9. Benedicto, A., Labaume, P., Séguret, M., Séranne, M., 1996. Low-angle crustal ramp and basin geometry in the Gulf of Lion passive margin: Oligocene-Aquitainian Vistrenque graben, SE France. *Tectonics* 15, 1192–1212. <https://doi.org/10.1029/96TC01097>
10. Bi, P., Pei, L., Huang, G., Han, D., Song, J., 2021. Identification of Groundwater Contamination in a Rapidly Urbanized Area on a Regional Scale: A New Approach of Multi-Hydrochemical Evidences. *IJERPH* 18, 12143. <https://doi.org/10.3390/ijerph182212143>
11. Blair, B., Nikolaus, A., Hedman, C., Klaper, R., Grundl, T., 2015. Evaluating the degradation, sorption, and negative mass balances of pharmaceuticals and personal care products during wastewater treatment. *Chemosphere* 134, 395–401. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.04.078>
12. Boester, U., Rude, T.R., 2020. Utilize gadolinium as environmental tracer for surface water-groundwater interaction in Karst. *Journal of Contaminant Hydrology* 235, 103710. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2020.103710>
13. Boxall, A.B.A., Fogg, L.A., Blackwell, P.A., Blackwell, P., Kay, P., Pemberton, E.J., Croxford, A., 2004. Veterinary Medicines in the Environment, in: *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. Springer New York, New York, NY, pp. 1–91. https://doi.org/10.1007/0-387-21729-0_1
14. Bradley, P.M., Barber, L.B., Kolpin, D.W., McMahon, P.B., Chappelle, F.H., 2007. Biotransformation of caffeine, cotinine, and nicotine in stream sediments: Implications for use as wastewater indicators. *Enviro Toxic and Chemistry* 26, 1116–1121. <https://doi.org/10.1897/06-483R.1>
15. Briand, C., Plagnes, V., Sebilo, M., Louvat, P., Chesnot, T., Schneider, M., Ribstein, P., Marchet, P., 2013. Combination of nitrate (N, O) and boron isotopic ratios with microbiological indicators for the determination of nitrate sources in karstic groundwater. *Environ. Chem.* 10, 365. <https://doi.org/10.1071/EN13036>
16. Briand, C., Sebilo, M., Louvat, P., Chesnot, T., Vaury, V., Schneider, M., Plagnes, V., 2017. Legacy of contaminant N sources to the NO₃⁻ signature in rivers: a combined isotopic ($\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$, $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$, $\delta^{11}\text{B}$) and microbiological investigation. *Sci Rep* 7, 41703. <https://doi.org/10.1038/srep41703>
17. Brünjes, R., Bichler, A., Hoehn, P., Lange, F.T., Brauch, H.-J., Hofmann, T., 2016. Anthropogenic gadolinium as a transient tracer for investigating river bank filtration. *Science of The Total Environment* 571, 1432–1440. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.105>
18. Burke, V., Richter, D., Hass, U., Duennbier, U., Greskowiak, J., Massmann, G., 2014. Redox-dependent removal of 27 organic trace pollutants: compilation of results from tank aeration experiments. *Environ Earth Sci* 71, 3685–3695. <https://doi.org/10.1007/s12665-013-2762-8>
19. Burri, N.M., Weatherl, R., Moeck, C., Schirmer, M., 2019. A review of threats to groundwater quality in the anthropocene. *Science of The Total Environment* 684, 136–154. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.236>
20. Calderón-Preciado, D., Jiménez-Cartagena, C., Matamoros, V., Bayona, J.M., 2011. Screening of 47 organic microcontaminants in agricultural irrigation waters and their soil loading. *Water Research* 45, 221–231. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.07.050>
21. Carbon, D., Fabre, G., Volant, P., Fiches, J.-L., Levret, A., Combes, P., 2005. The Nîmes aqueduct in the upper Vistrenque: Interdisciplinary analysis of an underground section: Aqueducts of Mediterranean Gaul (L'aqueduc de Nîmes dans la haute Vistrenque: Analyse interdisciplinaire d'un tronçon souterrain: Aqueducs de la Gaule méditerranéenne). *galia* 62, 69–86. <https://doi.org/10.3406/galia.2005.3221>
22. Cary, L., Casanova, J., Gaaloul, N., Guerrot, C., 2013. Combining boron isotopes and carbamazepine to trace sewage in salinized groundwater: A case study in Cap Bon, Tunisia. *Applied Geochemistry* 34, 126–139. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.03.004>
23. Chalk, P.M., 2020. Natural variations in stable boron isotopes ($\delta^{11}\text{B}$) as tracers in terrestrial ecosystems. *Isotopes in Environmental and Health Studies* 56, 335–345. <https://doi.org/10.1080/10256016.2020.1773458>
24. Clara, M., Strenn, B., Kreuzinger, N., 2004. Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: investigations on the behaviour of Carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration. *Water Research* 38, 947–954. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.10.058>
25. Cook, P.G., Herczeg, A.L. (Eds.), 2000. *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*. Springer US, Boston, MA. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-4557-6>
26. Currell, M., McCance, W., Jones, O.A.H., 2022. Novel molecular tracers for the assessment of groundwater pollution. *Current Opinion in Environmental Science & Health* 26, 100331. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2022.100331>
27. Ebrahimi, P., Barbieri, M., 2019. Gadolinium as an Emerging Microcontaminant in Water Resources: Threats and Opportunities. *Geosciences* 9, 93. <https://doi.org/10.3390/geosciences9020093>
28. Franco, A., Trapp, S., 2008. Estimation of the soil–water partition coefficient normalized to organic carbon for ionizable organic chemicals. *Enviro Toxic and Chemistry* 27, 1995–2004. <https://doi.org/10.1897/07-583.1>

29. Gaillardet, J., Lemarchand, D., 2018. Boron in the Weathering Environment, in: Marschall, H., Foster, G. (Eds.), *Boron Isotopes, Advances in Isotope Geochemistry*. Springer International Publishing, Cham, pp. 163–188. https://doi.org/10.1007/978-3-319-64666-4_7
30. Gasser, G., Rona, M., Voloshenko, A., Shelkov, R., Tal, N., Pankratov, I., Elhanany, S., Lev, O., 2010. Quantitative Evaluation of Tracers for Quantification of Wastewater Contamination of Potable Water Sources. *Environ. Sci. Technol.* 44, 3919–3925. <https://doi.org/10.1021/es100604c>
31. Ge, L., Chen, J., Wei, X., Zhang, S., Qiao, X., Cai, X., Xie, Q., 2010. Aquatic Photochemistry of Fluoroquinolone Antibiotics: Kinetics, Pathways, and Multivariate Effects of Main Water Constituents. *Environ. Sci. Technol.* 44, 2400–2405. <https://doi.org/10.1021/es902852v>
32. Green, T.R., Taniguchi, M., Kooi, H., Gurdak, J.J., Allen, D.M., Hiscock, K.M., Treidel, H., Aureli, A., 2011. Beneath the surface of global change: Impacts of climate change on groundwater. *Journal of Hydrology* 405, 532–560. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2011.05.002>
33. Gros, M., Petrovic, M., Barceló, D., 2008. Analysis of Emerging Contaminants of Municipal and Industrial Origin, in: Barceló, D., Petrovic, M. (Eds.), *Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 37–104. https://doi.org/10.1007/698_5_102
34. Grosbois, C., Négrel, Ph., Fouillac, C., Grimaud, D., 2000. Dissolved load of the Loire River: chemical and isotopic characterization. *Chemical Geology* 170, 179–201. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00247-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00247-8)
35. Grossberger, A., Hadar, Y., Borch, T., Chefetz, B., 2014a. Biodegradability of pharmaceutical compounds in agricultural soils irrigated with treated wastewater. *Environmental Pollution* 185, 168–177. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.10.038>
36. Grossberger, A., Hadar, Y., Borch, T., Chefetz, B., 2014b. Biodegradability of pharmaceutical compounds in agricultural soils irrigated with treated wastewater. *Environmental Pollution* 185, 168–177. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.10.038>
37. Guinoiseau, D., Louvat, P., Paris, G., Chen, J.-B., Chetelat, B., Rocher, V., Guérin, S., Gaillardet, J., 2018. Are boron isotopes a reliable tracer of anthropogenic inputs to rivers over time? *Science of The Total Environment* 626, 1057–1068. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.159>
38. Gworek, B., Kijewska, M., Wrzosek, J., Graniewska, M., 2021a. Pharmaceuticals in the Soil and Plant Environment: a Review. *Water Air Soil Pollut* 232, 145. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04954-8>
39. Gworek, B., Kijewska, M., Wrzosek, J., Graniewska, M., 2021b. Pharmaceuticals in the Soil and Plant Environment: a Review. *Water Air Soil Pollut* 232, 145. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04954-8>
40. Hai, F., Yang, S., Asif, M., Sencadas, V., Shawkat, S., Sanderson-Smith, M., Gorman, J., Xu, Z.-Q., Yamamoto, K., 2018. Carbamazepine as a Possible Anthropogenic Marker in Water: Occurrences, Toxicological Effects, Regulations and Removal by Wastewater Treatment Technologies. *Water* 10, 107. <https://doi.org/10.3390/w10020107>
41. Hassan, W.H., Ghanim, A.A.J., Mahdi, K., Adham, A., Mahdi, F.A., Nile, B.K., Riksen, M., Ritsema, C., 2023. Effect of Artificial (Pond) Recharge on the Salinity and Groundwater Level in Al-Dibdibba Aquifer in Iraq Using Treated Wastewater. *Water* 15, 695. <https://doi.org/10.3390/w15040695>
42. Hatje, V., Bruland, K.W., Flegal, A.R., 2016. Increases in Anthropogenic Gadolinium Anomalies and Rare Earth Element Concentrations in San Francisco Bay over a 20 Year Record. *Environ. Sci. Technol.* 50, 4159–4168. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04322>
43. Hissler, C., Hostache, R., Iffly, J.F., Pfister, L., Stille, P., 2015. Anthropogenic rare earth element fluxes into floodplains: Coupling between geochemical monitoring and hydrodynamic sediment transport modelling. *Comptes Rendus Geoscience* 347, 294–303. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2015.01.003>
44. Huang, G., Liu, C., Zhang, Y., Chen, Z., 2020. Groundwater is important for the geochemical cycling of phosphorus in rapidly urbanized areas: a case study in the Pearl River Delta. *Environmental Pollution* 260, 114079. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114079>
45. Huang, T., Pang, Z., 2011. Estimating groundwater recharge following land-use change using chloride mass balance of soil profiles: a case study at Guyuan and Xifeng in the Loess Plateau of China. *Hydrogeol J* 19, 177–186. <https://doi.org/10.1007/s10040-010-0643-8>
46. HYDRIAD, 2015. Delimitation study of the Pazac priority catchment area (Commune of Sernhac) and characterisation of its vulnerability to diffuse pollution (Étude de délimitation du bassin d'alimentation du captage prioritaire de Pazac (Commune de Sernhac) et caractérisation de sa vulnérabilité aux pollutions diffuses).
47. ICH, 2005. Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology. International Conference on Harmonization (ICH), Q2(R1).
48. IPCC, 2023. *Climate Change 2022 – Impacts, Adaptation and Vulnerability: Working Group II Contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, 1st ed. Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/9781009325844>
49. Jakóbczyk-Karpierz, S., Ślósarczyk, K., 2022. Isotopic signature of anthropogenic sources of groundwater contamination with sulfate and its application to groundwater in a heavily urbanized and industrialized area (Upper Silesia, Poland). *Journal of Hydrology* 612, 128255. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2022.128255>
50. Jarraya-Horriche, F., Benabdallah, S., Ayadi, M., 2020. Groundwater monitoring for assessing artificial recharge in the Mediterranean coastal aquifer of Korba (Northeastern Tunisia). *Environ Monit Assess* 192, 442. <https://doi.org/10.1007/s10661-020-08408-w>
51. Johannesson, K.H., Palmore, C.D., Fackrell, J., Prouty, N.G., Swarzenski, P.W., Chevis, D.A., Telfeyan, K., White, C.D., Burdige, D.J., 2017. Rare earth element behavior during groundwater–seawater mixing along the Kona Coast of Hawaii. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 198, 229–258. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.11.009>
52. Johnson, A.C., Hughes, C.D., Williams, R.J., John Chilton, P., 1998. Potential for aerobic isoproturon biodegradation and sorption in the unsaturated and saturated zones of a chalk aquifer. *Journal of Contaminant Hydrology* 30, 281–297. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(97\)00048-X](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(97)00048-X)
53. Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R.M., Guwy, A.J., 2009. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *Water Research* 43, 363–380. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.10.047>
54. Katz, B.G., Eberts, S.M., Kauffman, L.J., 2011. Using Cl/Br ratios and other indicators to assess potential impacts on groundwater quality from septic systems: A review and examples from principal aquifers in the United States. *Journal of Hydrology* 397, 151–166. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2010.11.017>
55. Katz, B.G., Griffin, D.W., Davis, J.H., 2009. Groundwater quality impacts from the land application of treated municipal wastewater in a large karstic spring basin: Chemical and microbiological indicators. *Science of The Total Environment* 407, 2872–2886. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.01.022>
56. Keerthanam, S., Jayasinghe, C., Biswas, J.K., Vithanage, M., 2021. Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) in the environment: Plant uptake, translocation, bioaccumulation, and human health risks. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 51, 1221–1258. <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1753634>

57. Khan, N.A., Khan, S.U., Ahmed, S., Farooqi, I.H., Yousefi, M., Mohammadi, A.A., Changani, F., 2020. Recent trends in disposal and treatment technologies of emerging-pollutants- A critical review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 122, 115744. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115744>
58. Khasawneh, O.F.S., Palaniandy, P., 2021. Occurrence and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment plants. *Process Safety and Environmental Protection* 150, 532–556. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.04.045>
59. Kiecak, A., Sassine, L., Boy-Roura, M., Elsner, M., Mas-Pla, J., Le Gal La Salle, C., Stumpp, C., 2019. Sorption properties and behaviour at laboratory scale of selected pharmaceuticals using batch experiments. *Journal of Contaminant Hydrology* 225, 103500. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2019.103500>
60. Knappe, A., Möller, P., Dulski, P., Pekdeger, A., 2005. Positive gadolinium anomaly in surface water and ground water of the urban area Berlin, Germany. *Geochemistry* 65, 167–189. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2004.08.004>
61. Knee, K.L., Gossett, R., Boehm, A.B., Paytan, A., 2010. Caffeine and agricultural pesticide concentrations in surface water and groundwater on the north shore of Kauai (Hawaii, USA). *Marine Pollution Bulletin* 60, 1376–1382. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.04.019>
62. Kodešová, R., Kočárek, M., Klement, A., Golovko, O., Koba, O., Fér, M., Nikodem, A., Vondráčková, L., Jakšík, O., Grabic, R., 2016a. An analysis of the dissipation of pharmaceuticals under thirteen different soil conditions. *Science of The Total Environment* 544, 369–381. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.085>
63. Kodešová, R., Kočárek, M., Klement, A., Golovko, O., Koba, O., Fér, M., Nikodem, A., Vondráčková, L., Jakšík, O., Grabic, R., 2016b. An analysis of the dissipation of pharmaceuticals under thirteen different soil conditions. *Science of The Total Environment* 544, 369–381. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.085>
64. K'oreje, K.O., Vergeynst, L., Ombaka, D., De Wispelaere, P., Okoth, M., Van Langenhove, H., Demeestere, K., 2016. Occurrence patterns of pharmaceutical residues in wastewater, surface water and groundwater of Nairobi and Kisumu city, Kenya. *Chemosphere* 149, 238–244. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.01.095>
65. Kulaksiz, S., Bau, M., 2011. Anthropogenic gadolinium as a microcontaminant in tap water used as drinking water in urban areas and megacities. *Applied Geochemistry* 26, 1877–1885. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.06.011>
66. Kumar, C.P., 2012. Climate Change and Its Impact on Groundwater Resources. *RESEARCH INVENTY: International Journal of Engineering and Science* 1, 43–60.
67. Ladouche, B., Luc, A., Nathalie, D., 2009. Chemical and isotopic investigation of rainwater in Southern France (1996–2002): Potential use as input signal for karst functioning investigation. *Journal of Hydrology* 367, 150–164. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2009.01.012>
68. Lapworth, D.J., Baran, N., Stuart, M.E., Ward, R.S., 2012a. Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. *Environmental Pollution* 163, 287–303. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.12.034>
69. Lapworth, D.J., Baran, N., Stuart, M.E., Ward, R.S., 2012b. Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. *Environmental Pollution* 163, 287–303. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.12.034>
70. Lapworth, D.J., Das, P., Shaw, A., Mukherjee, A., Civil, W., Petersen, J.O., Goody, D.C., Wakefield, O., Finlayson, A., Krishan, G., Sengupta, P., MacDonald, A.M., 2018. Deep urban groundwater vulnerability in India revealed through the use of emerging organic contaminants and residence time tracers. *Environmental Pollution* 240, 938–949. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.053>
71. Lawrence, M.G., Bariel, D.G., 2010. Tracing treated wastewater in an inland catchment using anthropogenic gadolinium. *Chemosphere* 80, 794–799. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.05.001>
72. Lawrence, M.G., Kamber, B.S., 2006. The behaviour of the rare earth elements during estuarine mixing—revisited. *Marine Chemistry* 100, 147–161. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2005.11.007>
73. Lawrence, M.G., Ort, C., Keller, J., 2009. Detection of anthropogenic gadolinium in treated wastewater in South East Queensland, Australia. *Water Research* 43, 3534–3540. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.04.033>
74. Ledieu, L., Simonneau, A., Thiebault, T., Fougere, L., Destandau, E., Cerdan, O., Laggoun, F., 2021. Spatial distribution of pharmaceuticals within the particulate phases of a peri-urban stream. *Chemosphere* 279, 130385. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130385>
75. Lee, H.-J., Kim, K.Y., Hamm, S.-Y., Kim, M., Kim, H.K., Oh, J.-E., 2019. Occurrence and distribution of pharmaceutical and personal care products, artificial sweeteners, and pesticides in groundwater from an agricultural area in Korea. *Science of The Total Environment* 659, 168–176. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.258>
76. Li, X., Atwill, E.R., Antaki, E., Applegate, O., Bergamaschi, B., Bond, R.F., Chase, J., Ransom, K.M., Samuels, W., Watanabe, N., Harter, T., 2015. Fecal Indicator and Pathogenic Bacteria and Their Antibiotic Resistance in Alluvial Groundwater of an Irrigated Agricultural Region with Dairies. *J. Environ. Qual.* 44, 1435–1447. <https://doi.org/10.2134/jeq2015.03.0139>
77. Li, Z., Yu, X., Yu, F., Huang, X., 2021. Occurrence, sources and fate of pharmaceuticals and personal care products and artificial sweeteners in groundwater. *Environ Sci Pollut Res* 28, 20903–20920. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12721-3>
78. Lin, K., Gan, J., 2011. Sorption and degradation of wastewater-associated non-steroidal anti-inflammatory drugs and antibiotics in soils. *Chemosphere* 83, 240–246. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.12.083>
79. Löffler, D., Römbke, J., Meller, M., Ternes, T.A., 2005. Environmental Fate of Pharmaceuticals in Water/Sediment Systems. *Environ. Sci. Technol.* 39, 5209–5218. <https://doi.org/10.1021/es0484146>
80. Loftin, K.A., Adams, C.D., Meyer, M.T., Surampalli, R., 2008. Effects of Ionic Strength, Temperature, and pH on Degradation of Selected Antibiotics. *J of Env Quality* 37, 378–386. <https://doi.org/10.2134/jeq2007.0230>
81. Lopez, B., Ollivier, P., Togola, A., Baran, N., Ghestem, J.-P., 2015. Screening of French groundwater for regulated and emerging contaminants. *Science of The Total Environment* 518–519, 562–573. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.110>
82. Louis, P., Messaoudene, A., Jrad, H., Abdoul-Hamid, B.A., Vignati, D.A.L., Pons, M.-N., 2020. Understanding Rare Earth Elements concentrations, anomalies and fluxes at the river basin scale: The Moselle River (France) as a case study. *Science of The Total Environment* 742, 140619. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140619>
83. Louvat, P., Tharaud, M., Buisson, M., Rollion-Bard, C., Benedetti, M.F., 2019. μ -dDIHEN: a new micro-flow liquid sample introduction system for direct injection nebulization in ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.* 34, 1553–1563. <https://doi.org/10.1039/C9JA00146H>
84. Mansouri, F., Chouchene, K., Roche, N., Ksibi, M., 2021. Removal of Pharmaceuticals from Water by Adsorption and Advanced Oxidation Processes: State of the Art and Trends. *Applied Sciences* 11, 6659. <https://doi.org/10.3390/app11146659>
85. McArthur, J.M., Sikdar, P.K., Hoque, M.A., Ghosal, U., 2012. Waste-water impacts on groundwater: Cl/Br ratios and implications for arsenic pollution of groundwater in the Bengal Basin and Red River Basin, Vietnam. *Science of The Total Environment* 437, 390–402. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.07.068>
86. McCance, W., Jones, O.A.H., Cendón, D.I., Edwards, M., Surapaneni, A., Chadalavada, S., Currell, M., 2021. Decoupling wastewater impacts from hydrogeochemical trends in impacted groundwater resources. *Science of The Total Environment* 774, 145781. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145781>

87. McCance, W., Jones, O.A.H., Cendón, D.I., Edwards, M., Surapaneni, A., Chadalavada, S., Wang, S., Currell, M., 2020. Combining environmental isotopes with Contaminants of Emerging Concern (CECs) to characterise wastewater derived impacts on groundwater quality. *Water Research* 182, 116036. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116036>
88. McCance, W., Jones, O.A.H., Edwards, M., Surapaneni, A., Chadalavada, S., Currell, M., 2018. Contaminants of Emerging Concern as novel groundwater tracers for delineating wastewater impacts in urban and peri-urban areas. *Water Research* 146, 118–133. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.09.013>
89. Menahem, A., Dror, I., Berkowitz, B., 2016. Transport of gadolinium- and arsenic-based pharmaceuticals in saturated soil under various redox conditions. *Chemosphere* 144, 713–720. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.09.044>
90. Ménillet, F., Palloc, H., 1973. Note on the 1:50,000 geological map of Nîmes (Notice de la carte géologique de Nîmes au 1/50 000).
91. Merschel, G., Bau, M., Baldewein, L., Dantas, E.L., Walde, D., Bühn, B., 2015. Tracing and tracking wastewater-derived substances in freshwater lakes and reservoirs: Anthropogenic gadolinium and geogenic REEs in Lake Paranoá, Brasília. *Comptes Rendus Geoscience* 347, 284–293. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2015.01.004>
92. Millot, R., Petelet-Giraud, E., Guerrot, C., Négrel, P., 2010. Multi-isotopic composition ($\delta^{7}\text{Li}$ – $\delta^{11}\text{B}$ – δD – $\delta^{18}\text{O}$) of rainwaters in France: Origin and spatio-temporal characterization. *Applied Geochemistry* 25, 1510–1524. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.08.002>
93. Misra, A.K., 2014. Climate change and challenges of water and food security. *International Journal of Sustainable Built Environment* 3, 153–165. <https://doi.org/10.1016/j.ijbsbe.2014.04.006>
94. Möller, P., Dulski, P., Bau, M., Knappe, A., Pekdeger, A., Sommer-von Jarmersted, C., 2000. Anthropogenic gadolinium as a conservative tracer in hydrology. *Journal of Geochemical Exploration* 69–70, 409–414. [https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(00\)00083-2](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(00)00083-2)
95. Morin-Crini, N., Lichtfouse, E., Liu, G., Balaram, V., Ribeiro, A.R.L., Lu, Z., Stock, F., Carmona, E., Teixeira, M.R., Picos-Corrales, L.A., Moreno-Piraján, J.C., Giraldo, L., Li, C., Pandey, A., Hocquet, D., Torri, G., Crini, G., 2022. Worldwide cases of water pollution by emerging contaminants: a review. *Environ Chem Lett*. <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01447-4>
96. Négrel, P., Millot, R., Guerrot, C., Petelet-Giraud, E., Brenot, A., Malcuit, E., 2012. Heterogeneities and interconnections in groundwaters: Coupled B, Li and stable-isotope variations in a large aquifer system (Eocene Sand aquifer, Southwestern France). *Chemical Geology* 296–297, 83–95. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.12.022>
97. Panno, S.V., Hackley, K.C., Hwang, H.H., Greenberg, S.E., Krapac, I.G., Landsberger, S., O’Kelly, D.J., 2006. Characterization and Identification of Na-Cl Sources in Ground Water. *Ground Water* 44, 176–187. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2005.00127.x>
98. Pantel, J., 2009. Nitrate transfer in the Vistrenque basin. Modelling approach (Le transfert des nitrates dans le bassin de la Vistrenque. Approche par modélisation). *Géologues, Pollution des aquifères par les nitrates et pesticides* 9.
99. Pantel, J., 2000. Etude et modélisation des coupalges entre l’hydrodynamique et les mécanismes de transfert de pollutions azotées en milieu alluvial fortement hétérogène. Nappe de la Vistrenque (Gard) (Terre solide, Géodynamique, Paléobiosphère). Université Montpellier II, Montpellier.
100. Poul, X., Bayer, F., Buard, C., 1975. Hydrogeological study of the Costière - Vistrenque (Gard) - Report n°1 (Étude hydrogéologique de la Costière - Vistrenque (Gard) - Rapport n°1) (No. 75 SGN 220 LRO). Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM), Montpellier.
101. Pouliquen, H., Delépée, R., Larhantec-Verdier, M., Morvan, M.-L., Le Bris, H., 2007. Comparative hydrolysis and photolysis of four antibacterial agents (oxytetracycline oxolinic acid, flumequine and florfenicol) in deionised water, freshwater and seawater under abiotic conditions. *Aquaculture* 262, 23–28. <https://doi.org/10.1016/j.aquaculture.2006.10.014>
102. Rabiet, M., Brissaud, F., Seidel, J.L., Pistre, S., Elbaz-Poulichet, F., 2009. Positive gadolinium anomalies in wastewater treatment plant effluents and aquatic environment in the Hérault watershed (South France). *Chemosphere* 75, 1057–1064. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.01.036>
103. Richardson, S.D., DeMarini, D.M., Kogevinas, M., Fernandez, P., Marco, E., Lourencetti, C., Ballesté, C., Heederik, D., Meliefste, K., McKague, A.B., Marcos, R., Font-Ribera, L., Grimalt, J.O., Villanueva, C.M., 2010. What’s in the Pool? A Comprehensive Identification of Disinfection By-products and Assessment of Mutagenicity of Chlorinated and Brominated Swimming Pool Water. *Environ Health Perspect* 118, 1523–1530. <https://doi.org/10.1289/ehp.1001965>
104. Sassine, L., 2014. Occurrence of pesticides and emerging contaminants in alluvial groundwater. Constraints imposed by the origin and residence time of the water. The case of the Vistrenque aquifer (Occurrence des pesticides et des contaminants émergents dans une nappe alluviale. Contraintes apportées par l’origine et le temps de résidence de l’eau. Cas de la nappe de la Vistrenque) (Hydrogéochimie isotopique). Université d’Aix-Marseille.
105. Sassine, L., Khaska, M., Ressouche, S., Simler, R., Lancelot, J., Verdoux, P., Le Gal La Salle, C., 2015. Coupling geochemical tracers and pesticides to determine recharge origins of a shallow alluvial aquifer: Case study of the Vistrenque hydrogeosystem (SE France). *Applied Geochemistry* 56, 11–22. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.02.001>
106. Sassine, L., Le Gal La Salle, C., Khaska, M., Verdoux, P., Meffre, P., Benfodda, Z., Roig, B., 2017. Spatial distribution of triazine residues in a shallow alluvial aquifer linked to groundwater residence time. *Environ Sci Pollut Res* 24, 6878–6888. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7224-x>
107. Schmitt, A.-D., Vigier, N., Lemarchand, D., Millot, R., Stille, P., Chabaux, F., 2012. Processes controlling the stable isotope compositions of Li, B, Mg and Ca in plants, soils and waters: A review. *Comptes Rendus Geoscience* 344, 704–722. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2012.10.002>
108. Seiler, R.L., 2005. Combined use of ^{15}N and ^{18}O of nitrate and ^{11}B to evaluate nitrate contamination in groundwater. *Applied Geochemistry* 20, 1626–1636. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2005.04.007>
109. Séranne, M., Benedicto, A., Labaume, P., Truffert, C., Pascal, G., 1995. Structural style and evolution of the Gulf of Lion Oligo-Miocene rifting: role of the Pyrenean orogeny. *Marine and Petroleum Geology* 12, 809–820.
110. Sérodes, J.-B., Behmel, S., Simard, S., Laflamme, O., Grondin, A., Beaulieu, C., Proulx, F., Rodrigue, M.J., 2021. Tracking domestic wastewater and road de-icing salt in a municipal drinking water reservoir: Acesulfame and chloride as co-tracers. *Water Research* 203, 117493. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117493>
111. Sui, Q., Cao, X., Lu, S., Zhao, W., Qiu, Z., Yu, G., 2015. Occurrence, sources and fate of pharmaceuticals and personal care products in the groundwater: A review. *Emerging Contaminants* 1, 14–24. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2015.07.001>
112. Torssander, P., Mörth, C.-M., Kumpulainen, R., 2006. Chemistry and sulfur isotope investigation of industrial wastewater contamination into groundwater aquifers, Piteå County, N. Sweden. *Journal of Geochemical Exploration* 88, 64–67. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2005.08.016>
113. Trommetter, G., Dumoulin, D., Dang, D.H., Alaimo, V., Billon, G., 2022. On inorganic tracers of wastewater treatment plant discharges along the Marque River (Northern France). *Chemosphere* 305, 135413. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135413>

114. US EPA, 2012. Water: Contaminant Candidate List 3. US. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
115. US EPA, 2008. Aquatic life criteria for contaminants of emerging concern. US. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
116. Van Stempvoort, D.R., Roy, J.W., Grabuski, J., Brown, S.J., Bickerton, G., Sverko, E., 2013. An artificial sweetener and pharmaceutical compounds as co-tracers of urban wastewater in groundwater. *Science of The Total Environment* 461–462, 348–359. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.001>
117. Vengosh, A., Heumann, K.G., Juraske, S., Kasher, R., 1994. Boron Isotope Application for Tracing Sources of Contamination in Groundwater. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1968–1974. <https://doi.org/10.1021/es00060a030>
118. Vengosh, A., Pankratov, I., 1998. Chloride/Bromide and Chloride/Fluoride Ratios of Domestic Sewage Effluents and Associated Contaminated Ground Water. *Ground Water* 36, 815–824. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1998.tb02200.x>
119. Verlicchi, P., Al Aukidy, M., Zambello, E., 2012. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—A review. *Science of The Total Environment* 429, 123–155. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.028>
120. Vione, D., Minella, M., Maurino, V., Minero, C., 2014. Indirect Photochemistry in Sunlit Surface Waters: Photoinduced Production of Reactive Transient Species. *Chemistry A European J* 20, 10590–10606. <https://doi.org/10.1002/chem.201400413>
121. Widory, D., Petelet-Giraud, E., Négrel, P., Ladouche, B., 2005. Tracking the Sources of Nitrate in Groundwater Using Coupled Nitrogen and Boron Isotopes: A Synthesis. *Environ. Sci. Technol.* 39, 539–548. <https://doi.org/10.1021/es0493897>
122. Wilkinson, J., Hooda, P.S., Barker, J., Barton, S., Swinden, J., 2017. Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field. *Environmental Pollution* 231, 954–970. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.08.032>
123. Wilkinson, J.L., Boxall, A.B.A., Kolpin, D.W., Leung, K.M.Y., Lai, R.W.S., Galbán-Malagón, C., Adell, A.D., Mondon, J., Metian, M., Marchant, R.A., Bouzas-Monroy, A., Cuni-Sanchez, A., Coors, A., Carriquiriborde, P., Rojo, M., Gordon, C., Cara, M., Moermond, M., Duarte, T., Petrosyan, V., Perikhanian, Y., Mahon, C.S., McGurk, C.J., Hofmann, T., Kormoker, T., Iniguez, V., Guzman-Otazo, J., Tavares, J.L., Gildasio De Figueiredo, F., Razzolini, M.T.P., Dougnon, V., Gbaguidi, G., Traoré, O., Blais, J.M., Kimpe, L.E., Wong, M., Wong, D., Ntchantcho, R., Pizarro, J., Ying, G.-G., Chen, C.-E., Páez, M., Martínez-Lara, J., Otamonga, J.-P., Poté, J., Ifo, S.A., Wilson, P., Echeverría-Sáenz, S., Udikovic-Kolic, N., Milakovic, M., Fatta-Kassinos, D., Ioannou-Ttofa, L., Belušová, V., Vymazal, J., Cárdenas-Bustamante, M., Kassa, B.A., Garric, J., Chaumot, A., Gibba, P., Kunchulia, I., Seidensticker, S., Lyberatos, G., Halldórsson, H.P., Melling, M., Shashidhar, T., Lamba, M., Nastiti, A., Supriatin, A., Pourang, N., Abedini, A., Abdullah, O., Gharbia, S.S., Pilla, F., Chefetz, B., Topaz, T., Yao, K.M., Aubakirova, B., Beisenova, R., Olaka, L., Mulu, J.K., Chatanga, P., Ntuli, V., Blama, N.T., Sherif, S., Aris, A.Z., Looi, L.J., Niang, M., Traore, S.T., Oldenkamp, R., Ogunbanwo, O., Ashfaq, M., Iqbal, M., Abdeen, Z., O’Dea, A., Morales-Saldaña, J.M., Custodio, M., de la Cruz, H., Navarrete, I., Carvalho, F., Gogra, A.B., Koroma, B.M., Cerkenik-Flajs, V., Gombač, M., Thwala, M., Choi, K., Kang, H., Ladu, J.L.C., Rico, A., Amerasinghe, P., Sobek, A., Horlitz, G., Zenker, A.K., King, A.C., Jiang, J.-J., Kariuki, R., Tumbo, M., Tezel, U., Onay, T.T., Leiju, J.B., Vystavna, Y., Vergeles, Y., Heinzen, H., Pérez-Parada, A., Sims, D.B., Figy, M., Good, D., Teta, C., 2022. Pharmaceutical pollution of the world’s rivers. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 119, e2113947119. <https://doi.org/10.1073/pnas.2113947119>
124. Yamamoto, H., Nakamura, Yudai, Moriguchi, S., Nakamura, Yuki, Honda, Y., Tamura, I., Hirata, Y., Hayashi, A., Sekizawa, J., 2009. Persistence and partitioning of eight selected pharmaceuticals in the aquatic environment: Laboratory photolysis, biodegradation, and sorption experiments. *Water Research* 43, 351–362. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.10.039>
125. Yang, L., He, J.-T., Su, S.-H., Cui, Y.-F., Huang, D.-L., Wang, G.-C., 2017. Occurrence, distribution, and attenuation of pharmaceuticals and personal care products in the riverside groundwater of the Beiyun River of Beijing, China. *Environ Sci Pollut Res* 24, 15838–15851. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8999-0>
126. Yu, Y., Liu, Y., Wu, L., 2013. Sorption and degradation of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in soils. *Environ Sci Pollut Res* 20, 4261–4267. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1442-7>

Chapitre 7

1. Aravena, R., Evans, M.L., Cherry, J.A., 1993. Stable Isotopes of Oxygen and Nitrogen in Source Identification of Nitrate from Septic Systems. *Ground Water* 31, 180–186. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1993.tb01809.x>
2. Benedicto, A., Labaume, P., Séguret, M., Séranne, M., 1996. Low-angle crustal ramp and basin geometry in the Gulf of Lion passive margin: Oligocene-Aquitainian Vistrenque graben, SE France. *Tectonics* 15, 1192–1212. <https://doi.org/10.1029/96TC01097>
3. BERGA SUD, 2016. Rapport hydrogéologique - Recherche de l'origine de l'eau du captage de la Fontaine à Générac (No. 30/128 K 15 110).
4. Biddau, R., Cidu, R., Da Pelo, S., Carletti, A., Ghiglieri, G., Pittalis, D., 2019. Source and fate of nitrate in contaminated groundwater systems: Assessing spatial and temporal variations by hydrogeochemistry and multiple stable isotope tools. *Science of The Total Environment* 647, 1121–1136. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.007>
5. Burri, N.M., Weatherl, R., Moeck, C., Schirmer, M., 2019. A review of threats to groundwater quality in the anthropocene. *Science of The Total Environment* 684, 136–154. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.236>
6. Cary, L., Petelet-Giraud, E., Bertrand, G., Kloppmann, W., Aquilina, L., Martins, V., Hirata, R., Montenegro, S., Pauwels, H., Chatton, E., Franzen, M., Aurouet, A., Lasseur, E., Picot, G., Guerrot, C., Fléhoc, C., Labasque, T., Santos, J.G., Paiva, A., Braibant, G., Pierre, D., 2015. Origins and processes of groundwater salinization in the urban coastal aquifers of Recife (Pernambuco, Brazil): A multi-isotope approach. *Science of The Total Environment* 530–531, 411–429. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.05.015>
7. Chalk, P.M., 2020. Natural variations in stable boron isotopes ($\delta^{11}\text{B}$) as tracers in terrestrial ecosystems. *Isotopes in Environmental and Health Studies* 56, 335–345. <https://doi.org/10.1080/10256016.2020.1773458>
8. Jean-Baptiste, J., Le Gal La Salle, C., Verdoux, P., 2020. Use of mixing models to explain groundwater quality time and space variation in a narrowed fluctuating alluvial aquifer. *Applied Geochemistry* 121, 104700. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104700>
9. Katz, B.G., Eberts, S.M., Kauffman, L.J., 2011. Using Cl/Br ratios and other indicators to assess potential impacts on groundwater quality from septic systems: A review and examples from principal aquifers in the United States. *Journal of Hydrology* 397, 151–166. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2010.11.017>
10. Kloppmann, W., Petelet-Giraud, E., Guerrot, C., Cary, L., Pauwels, H., 2015. Extreme Boron Isotope Ratios in Groundwater. *Procedia Earth and Planetary Science* 13, 296–300. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2015.07.069>
11. Kruk, M.K., Mayer, B., Nightingale, M., Lacey, J.P., 2020. Tracing nitrate sources with a combined isotope approach ($\delta^{15}\text{NNO}_3$, $\delta^{18}\text{ONO}_3$ and $\delta^{11}\text{B}$) in a large mixed-use watershed in southern Alberta, Canada. *Science of The Total Environment* 703, 135043. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135043>
12. Ladouche, B., Luc, A., Nathalie, D., 2009. Chemical and isotopic investigation of rainwater in Southern France (1996–2002): Potential use as input signal for karst functioning investigation. *Journal of Hydrology* 367, 150–164. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2009.01.012>
13. Lasagna, M., De Luca, D.A., 2019. Evaluation of sources and fate of nitrates in the western Po plain groundwater (Italy) using nitrogen and boron isotopes. *Environ Sci Pollut Res* 26, 2089–2104. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0792-6>
14. Lautz, L.K., Ledford, S.H., Beltran, J., 2020. Legacy effects of cemeteries on groundwater quality and nitrate loads to a headwater stream. *Environ. Res. Lett.* 15, 125012. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/abc914>
15. Li, P., Karunanidhi, D., Subramani, T., Srinivasamoorthy, K., 2021. Sources and Consequences of Groundwater Contamination. *Arch Environ Contam Toxicol* 80, 1–10. <https://doi.org/10.1007/s00244-020-00805-z>
16. Matiatos, I., 2016. Nitrate source identification in groundwater of multiple land-use areas by combining isotopes and multivariate statistical analysis: A case study of Asopos basin (Central Greece). *Science of The Total Environment* 541, 802–814. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.134>
17. Ménéillet, F., Palloc, H., 1973. Notice de la carte géologique de Nîmes au 1/50 000.
18. Mester, T., Szabó, G., Sajtos, Z., Baranyai, E., Kiss, E., Balla, D., 2023. Assessment of groundwater decontamination processes around a dismantled septic tank using GIS and statistical analysis. *Water* 15. <https://doi.org/10.3390/w15050884>
19. Nyilyta, B., Mureithi, S., Boeckx, P., 2020. Tracking Sources and Fate of Groundwater Nitrate in Kisumu City and Kano Plains, Kenya. *Water* 12, 401. <https://doi.org/10.3390/w12020401>
20. Petelet-Giraud, E., Négrel, P., Aunay, B., Ladouche, B., Bailly-Comte, V., Guerrot, C., Flehoc, C., Pezard, P., Lofi, J., Dörfliger, N., 2016. Coastal groundwater salinization: Focus on the vertical variability in a multi-layered aquifer through a multi-isotope fingerprinting (Roussillon Basin, France). *Science of The Total Environment* 566–567, 398–415. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.016>
21. Rivages Environnement, 2016. Accord cadre pour la prospection de ressource en eau souterraine - Rapport des phases 1 & 2.
22. Sacchi, E., Acutis, M., Bartoli, M., Brenna, S., Delconte, C.A., Laini, A., Pennisi, M., 2013. Origin and fate of nitrates in groundwater from the central Po plain: Insights from isotopic investigations. *Applied Geochemistry* 34, 164–180. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.03.008>
23. Sassine, L., Khaska, M., Ressouche, S., Simler, R., Lancelot, J., Verdoux, P., Le Gal La Salle, C., 2015. Coupling geochemical tracers and pesticides to determine recharge origins of a shallow alluvial aquifer: Case study of the Vistrenque hydrogeosystem (SE France). *Applied Geochemistry* 56, 11–22. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.02.001>
24. Séranne, M., Benedicto, A., Labaume, P., Truffert, C., Pascal, G., 1995. Structural style and evolution of the Gulf of Lion Oligo-Miocene rifting: role of the Pyrenean orogeny. *Marine and Petroleum Geology* 12, 809–820.
25. Šrajbek, M., Kranjčević, L., Kovač, I., Biondić, R., 2022. Groundwater nitrate pollution sources assessment for contaminated wellfield. *Water* 14. <https://doi.org/10.3390/w14020255>
26. UNESCO, 2022. Rapport mondial des Nations Unies sur la mise en valeur des ressources en eau 2022 - eaux souterraines : rendre visible l'invisible. UNESCO, Paris.
27. Ward, M., Jones, R., Brender, J., de Kok, T., Weyer, P., Nolan, B., Villanueva, C., van Breda, S., 2018. Drinking Water Nitrate and Human Health: An Updated Review. *IJERPH* 15, 1557. <https://doi.org/10.3390/ijerph15071557>

Annexes

Liste des annexes

1.	Limites de qualité des eaux destinées à la consommation humaine.....	319
2.	Liste des abréviations des molécules organiques	322
3.	Tableaux de données du Chapitre 3 (Vistrenque).....	323
4.	Tableaux de données du Chapitre 4 (Lédenon)	328
5.	Tableaux de données du Chapitre 5 (mélanges eau-sol).....	334
6.	Tableaux de données du Chapitre 7 (Générac).....	337
7.	Supplementary Materials de l'article (Chapitre 6)	342
8.	Résumé étendu	358
9.	Détail des engrais appliqués sur le secteur de Lédenon	365
10.	Évaluation des différents traceurs	367

1. Limites de qualité des eaux destinées à la consommation humaine

Arrêté du 11/01/07 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine mentionnées aux articles R. 1321-2, R. 1321-3, R. 1321-7 et R. 1321-38 du code de la santé publique

Texte modifié par :

- Arrêté du 30 décembre 2022 (JO n° 303 du 31 décembre 2022)
- Arrêté du 4 août 2017 (JO n° 191 du 17 août 2017)
- Arrêté du 9 décembre 2015 (JO n°293 du 18 décembre 2015)

A. Paramètres microbiologiques

PARAMÈTRES	LIMITES DE QUALITÉ (unités)
Escherichia coli (E. coli)	0/100 mL
Entérocoques intestinaux	0/100 mL

B. Paramètres chimiques

PARAMÈTRES	LIMITES DE QUALITÉ	UNITÉS	NOTES
Acides haloacétiques	60	µg/ L	On entend la somme des 5 paramètres suivants : acides chloroacétique, dichloroacétique, trichloroacétique, bromoacétique et dibromoacétique.
Acrylamide	0,10	µg/ L	
Antimoine	10	µg/ L	
Arsenic	10	µg/ L	
Benzène	1,0	µg/ L	
Benzo [a] pyrène	0,010	µg/ L	
Bisphénol A	2,5	µg/ L	
Bore	1,5	mg/ L	La limite de qualité est fixée à 2,4 mg/ L lorsque l'eau dessalée est la principale ressource en eau utilisée ou dans les zones géographiques où les conditions géologiques pourraient occasionner des niveaux élevés de bore dans les eaux souterraines
Bromates	10	µg/ L	La valeur la plus faible possible inférieure à cette limite doit être visée sans pour autant compromettre la désinfection.
Cadmium	5,0	µg/ L	
Chlorates	0,25	mg/ L	La limite de qualité est fixée à 0,70 mg/ L lorsqu'une méthode de désinfection des eaux destinées à la consommation humaine qui génère des chlorates est utilisée. La valeur la plus faible possible inférieure à cette limite doit être visée sans pour autant compromettre la désinfection.
Chlorites	0,25	mg/ L	La limite de qualité est fixée à 0,70 mg/ L lorsqu'une méthode de désinfection des eaux destinées à la consommation humaine qui génère des chlorites est utilisée. La valeur la plus faible possible inférieure à cette limite doit être visée sans pour autant compromettre la désinfection.
Chlorure de vinyle	0,50	µg/ L	
Chrome	25	µg/ L	La limite de qualité est fixée à 50 µg/ L jusqu'au 31 décembre 2035. En cas de valeur supérieure à 6 µg/ L, il est procédé à l'analyse du chrome VI.
Chrome VI	6	µg/ L	
Cuivre	2,0	mg/ L	
Cyanures totaux	50	µg/ L	
1,2-dichloroéthane	3,0	µg/ L	
Epichlorhydrine	0,10	µg/ L	
Fluorures	1,5	mg/ L	

Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)	0,10	µg/ L	Pour la somme des composés suivants : benzo [b] fluoranthène, benzo [k] fluoranthène, benzo [ghi] pérylène, indéno [1,2,3-cd] pyrène
Mercure	1,0	µg/ L	
Total microcystines	1,0	µg/ L	Par total microcystines, on entend la somme de toutes les microcystines quantifiées, en considérant l'ensemble des variants, intra et extracellulaires. La limite de qualité s'applique uniquement pour les eaux d'origine superficielle.
Nickel	20	µg/ L	
Nitrates	50	mg/ L	La somme de la concentration en nitrates divisée par 50 et de celle en nitrites divisée par 3 doit rester inférieure ou égale à 1.
Nitrites	0,50	mg/ L	La somme de la concentration en nitrates divisée par 50 et de celle en nitrites divisée par 3 doit rester inférieure ou égale à 1. En sortie des installations de traitement, la limite de qualité en nitrites doit être inférieure ou égale à 0,10 mg/ L.
Somme des substances alkylées per et polyfluorées	0,10	µg/ L	On entend par la somme des substances alky perfluorées, les substances qui sont considérées comme préoccupantes pour les EDCH et dont la liste figure ci-dessous : -Acide perfluorobutanoïque (PFBA) -Acide perfluoropentanoïque (PFPeA) -Acide perfluorohexanoïque (PFHxA) -Acide perfluoroheptanoïque (PFHpA) -Acide perfluorooctanoïque (PFOA) -Acide perfluorononanoïque (PFNA) -Acide perfluorodécanoïque (PFDA) -Acide perfluoroundécanoïque (PFUnDA) -Acide perfluorododécanoïque (PFDoDA) Acide perfluorotridécanoïque (PFTrDA) -Acide perfluorobutanesulfonique (PFBS) -Acide perfluoropentanesulfonique (PFPeS) -Acide perfluorohexane sulfonique (PFHxS) -Acide perfluoroheptane sulfonique (PFHpS) -Acide perfluorooctane sulfonique (PFOS) -Acide perfluorononane sulfonique (PFNS) -Acide perfluorodécane sulfonique (PFDS) -Acide perfluoroundécane sulfonique (PFUnDS) -Acide perfluorododécane sulfonique (PFDoDS) -Acide perfluorotridécane sulfonique (PFTrDS) Il s'agit d'un sous-ensemble des substances alkylées per et polyfluorées, qui contiennent un groupement de substances perfluoroalkylées comportant trois atomes de carbone ou plus (à savoir, -CnF2n-, n ≥ 3) ou un groupement de perfluoroalkyléthers comportant deux atomes de carbone ou plus (à savoir, -CnF2nOCmF2m-, n et m ≥ 1).
Pesticides (par substance individuelle).	0,10	µg/ L	Par pesticides, on entend : -les insecticides organiques ; -les herbicides organiques ; -les fongicides organiques ; -les nématocides organiques ; -les acaricides organiques ; -les algicides organiques ; -les rodenticides organiques ; -les produits antimoisissures organiques ; -les produits apparentés (notamment les régulateurs de croissance) et leurs métabolites, tels que définis à l'article 3, point 32), du règlement (CE) n° 1107/2009 du Parlement européen et du Conseil, qui sont considérés comme pertinents pour les eaux destinées à la consommation humaine. Un métabolite de pesticide est jugé pertinent pour les eaux destinées à la consommation humaine s'il y a lieu de considérer qu'il possède des propriétés intrinsèques comparables à celles de la substance mère en ce qui concerne son activité cible pesticide ou qu'il fait peser (par lui-même ou par ses produits de transformation) un risque sanitaire pour les consommateurs.
Aldrine, dieldrine, heptachlore, heptachlorépoxyde (par substance individuelle)	0,03	µg/ L	
Total pesticides	0,50	µg/ L	Par total pesticides, on entend la somme de tous les pesticides individuels quantifiés
Plomb	5	µg/ L	La limite de qualité est fixée à 10 µg/ L jusqu'au 31 décembre 2035. Cette limite de qualité s'applique en amont des installations privées. La limite de qualité au robinet du consommateur reste fixée à 10 µg/ L bien qu'une valeur inférieure à 5 µg/ L doit être visée d'ici au 1er janvier 2036. Les mesures appropriées pour réduire progressivement la concentration en plomb dans les eaux destinées à la consommation humaine au cours de la période nécessaire pour se conformer à la limite de qualité de 5 µg/ L sont précisées aux articles R. 1321-55 et R. 1321-49 (arrêté d'application) Lors de la mise en œuvre des mesures destinées à atteindre cette valeur, la priorité est donnée aux cas où les concentrations en plomb dans les eaux destinées à la consommation humaine sont les plus élevées
Sélénium	20	µg/ L	La limite de qualité est fixée à 30 µg/ L dans les zones géographiques où les conditions géologiques pourraient occasionner des niveaux élevés de sélénium dans les eaux souterraines.

Tétrachloroéthylène et trichloroéthylène	10	µg/ L	Somme des concentrations des paramètres spécifiés.
Total trihalométhanes (THM).	100	µg/ L	La valeur la plus faible possible inférieure à cette valeur doit être visée sans pour autant compromettre la désinfection. Par total trihalométhanes, on entend la somme de : chloroforme, bromoforme, dibromochlorométhane et bromodichlorométhane.
Turbidité	1,0	NFU	La limite de qualité est applicable au point de mise en distribution, pour les eaux visées à l'article R. 1321-37 et pour les eaux d'origine souterraine provenant de milieux fissurés présentant une turbidité périodique supérieure à 2,0 NFU. En cas de mise en œuvre d'un traitement de neutralisation ou de reminéralisation, la limite de qualité s'applique hors augmentation éventuelle de turbidité due au traitement.
Uranium	30	µg/ L	

2. Liste des abréviations des molécules organiques

ACEB	Acébutolol	ISO	Isoproturon
ACEK	Acésulfame K	LAMO	Lamotrigine
ACE	Acétaminophène	LIDO	Lidocaïne
AMI	Amitriptyline	LINU	Linuron
ATEN	Aténolol	MALA	Malathion
ATOR	Atorvastatine	MEF	Acide méfenamic
ATRA	Atrazine	MET	Metformine
AZI	Azithromycine	METOL	Métolachlore
CAFE	Caféine	METO	Metoprolol
CBZ	Carbamazépine	METRO	Métronidazole
CETI	Cétirizine	MICO	Miconazole
CIPRO	Ciprofloxacine	NALI	Acide nalidixic
CLARI	Clarithromycine	NOR	Norfloxacine
CYCLO	Cyclophosphamide	OFLO	Ofloxacine
DIA	DeisoAtrazine	OXZP	Oxazépan
DEA	DesAtrazine	PROP	Propanolol
DTERB	DesTerbutylazine	ROXI	Roxithromycine
DZP	Diazépan	SAC	Saccharine
DCF	Diclofénac	SIL	Sildénafil
DIPH	Diphenhydramine	SIMA	Simazine
DIU	Diuron	SOTA	Sotalol
DOM	Dompéridone	SPIRA	Spiramycine
ECO	Econazole	SFDZ	Sulfadiazine
ENO	Énoxacine	SFMZ	Sulfaméthazine
ENRO	Enrofloxacine	SFMX	Sulfaméthoxazole
ECBZ	EpoxyCarbamazépine	SFP	Sulfapyridine
ERY	Erythromycine	TEL	Telmisartan
ESCI	Escitalopram	TERT	Terbutryne
FEN	Acide fénofibric	TERB	Terbutylazine
FLO	Flonicamide	TETRA	Tétracycline
FLUCO	Fluconazole	THEO	Théophylline
FLUME	Fluméquine	THIA	Thiabendazole
FLUO	Fluoxétine	TRA	Tramadol
FURO	Furosémide	TRIM	Triméthoprim
GEM	Gemfibrozil	TYLO	Tyrosine
GLI	Glibenclamide	VAL	Valsartan
HEXA	Hexazinone	VEN	Venlafaxine
HYDRO	Hydrochlorothiazide	VERA	Vérapamil
IRB	Irbesartan	WAR	Warfarine
IRG	Irgarol	XYLE	Xylazine

3. Tableaux de données du Chapitre 3 (Vistrenque)

Localisation et paramètres physico-chimiques :

id	classification	date	X	Y	Z	Prof	T	Ec	pH	Eh	TAC
			Lambert-93		m NGF	m	°C	µS.cm ⁻¹	mV	mg.L ⁻¹ CaCO ₃	
F1	Camargue (sous couverture)	29/03/21	796661	6280164	-	16.3	15.9	2960	6.95	271	298
F10	Camargue (sous couverture)	29/03/21	795915	6280464	-	17.0	15.7	1106	6.95	74	300
F12	Camargue (sous couverture)	29/03/21	796007	6280272	-	21.8	15.6	8400	6.77	428	234
F15	Camargue (sous couverture)	29/03/21	797492	6280808	-	17.8	15.7	2850	7.14	22	313
F16	Camargue (sous couverture)	29/03/21	797465	6281375	-	20.4	15.7	1065	7.17	-29	358
F3	Camargue (sous couverture)	29/03/21	798127	6281577	-	20.7	16.2	1964	7.08	-28	375
F7	Camargue (sous couverture)	29/03/21	796769	6280837	-	16.8	15.7	1031	6.98	32	327
F8	Camargue (sous couverture)	29/03/21	796709	6280561	-	19.1	15.6	1019	7.03	-66	301
MIN10	Camargue (sous couverture)	29/03/21	795622	6279597	-	18.8	15.7	9320	6.88	-59	272
MIN21	Camargue (sous couverture)	29/03/21	797876	6281040	-	18.3	15.9	4870	7.01	-1	385
MIN22	Camargue (sous couverture)	29/03/21	798508	6281836	-	20.55	16	1681	7.04	11	328
MIN40	Camargue (sous couverture)	29/03/21	798987	6281670	-	20.6	16.7	1930	7.17	81	170
MIN7	Camargue (sous couverture)	29/03/21	797435	6281746	-	16.5	15.8	979	7.06	26	339
MIN9	Camargue (sous couverture)	29/03/21	797906	6282278	-	21.3	15.8	932	6.92	168	320
61418	Costières	08/03/21	824555	6305173	50	-	12.6	827	7.01	468	282
6304	Costières	09/03/21	801053	6283917	7	15.3	17.2	940	6.89	371	333
61430	Costières	10/03/21	812001	6285924	3	12.0	16.5	990	6.91	-	291
61414	Costières	10/03/21	812772	6290474	50	-	14.2	1114	6.95	-	288
61413	Costières	10/03/21	810749	6288569	28	25.0	16.6	892	7.03	-	256
61422	Costières	10/03/21	822506	6297398	45	-	16	846	7.14	-	308
61423	Costières	10/03/21	820391	6299905	60	-	16.5	699	7.03	-	216
Vidourle	Eau de surface	29/03/21	796054	6282884	-	-	14.5	454	8.12	356	343
Caissargues	Eau de surface	27/10/21	810692	6301075	23	-	16.8	779	7.20	-	-
V1	Eau de surface	10/11/21	819538	6307968	59	-	7.8	674	6.70	329	244
V2a	Eau de surface	10/11/21	816450	6306337	46	-	10.1	1094	7.51	-	320
V2b	Eau de surface	10/11/21	816515	6306371	46	-	12	714	7.56	-	254
V2c	Eau de surface	10/11/21	816508	6306324	46	-	11.7	768	7.54	-	264
V3	Eau de surface	10/11/21	808632	6300093	22	-	12	697	7.85	-	285
V4	Eau de surface	10/11/21	806630	6297808	20	-	13.2	743	7.70	336	219
V5	Eau de surface	10/11/21	800584	6289505	6	-	12.8	760	7.84	225	275
V6	Eau de surface	10/11/21	800387	6286460	3	-	12.5	772	7.84	331	244
6998	Garrigues	08/03/21	817109	6310051	69	-	14.5	781	6.97	444	366
Font. Nimes	Garrigues	20/10/21	808488	6305529	51	-	15.5	849	6.65	-	-
61297	Sud de la nappe	09/03/21	796501	6289180	10	7.5	16.9	712	7.02	441	248
61245	Sud de la nappe	09/03/21	796956	6288159	8	3.8	17	761	6.93	359	241
61390b	Sud de la nappe	09/03/21	795035	6288413	10	19.0	15.5	652	7.17	361	198
61181	Sud de la nappe	09/03/21	795870	6290993	13	11.4	17	508	7.30	398	198
6109b	Sud de la nappe	09/03/21	798253	6290180	12	17.0	17.3	772	7.03	379	203
6102	Sud de la nappe	09/03/21	798492	6289787	10	-	15.1	1104	6.66	401	197
61500	Sud de la nappe	09/03/21	798370	6290989	14	-	17	822	6.76	358	258
6199	Sud de la nappe	09/03/21	799336	6289072	8	9.15	15.8	982	6.94	366	262
6117	Sud de la nappe	09/03/21	798852	6288512	7	9.1	15.8	1187	6.60	417	290
6193	Sud de la nappe	09/03/21	799392	6285408	3	12.5	16	1021	6.96	339	312

Vestric	Sud de la nappe	08/09/20	801603	6294447	17	-	16.4	766	6.80	425	329
Cailar	Sud de la nappe	09/09/20	799259	6287042	5	-	15.7	1216	6.70	422	348
Uchaud	Sud de la nappe	09/09/20	802518	6294850	18	-	16.6	726	6.80	421	334
Delranc	Sud de la nappe	10/09/20	799059	6291165	12	-	16.8	750	6.80	368	278
61506	Villafranchien	08/03/21	822918	6310840	68	11.0	13	731	7.06	320	208
61059	Villafranchien	08/03/21	821953	6307674	69	-	15.4	698	6.82	420	270
61100	Villafranchien	08/03/21	821546	6308146	65	-	17.7	676	7.09	517	184
61103	Villafranchien	08/03/21	820592	6308496	63	8.2	16.5	703	6.99	343	246
61120	Villafranchien	08/03/21	821929	6309628	66	8.7	15.7	714	6.98	456	230
6949	Villafranchien	08/03/21	817195	6304444	52	9.5	16.2	776	6.86	423	260
61402	Villafranchien	09/03/21	802580	6291679	17	14.9	16.8	1193	6.71	293	383
Sakata	Villafranchien	09/03/21	803857	6294195	18	-	16.6	803	6.72	391	186
6462	Villafranchien	09/03/21	806363	6296824	26	19.6	17.6	576	7.03	396	159
61237	Villafranchien	10/03/21	818174	6301711	64	8.0	15.3	560	7.07	-	155
61503	Villafranchien	10/03/21	815353	6302466	49	-	14.6	706	6.8	-	227
61400	Villafranchien	11/03/21	812102	6301153	31	9.5	16.1	751	6.91	-	239
6814	Villafranchien	11/03/21	813824	6298405	88	6.3	14.9	813	7.57	-	235
6141	Villafranchien	11/09/20	799905	6291929	13	-	16.35	802	6.7	365	286
6505	Villafranchien (sous couverture)	08/03/21	807477	6299929	23	-	15.6	880	6.9	554	310
6657	Villafranchien (sous couverture)	08/03/21	812179	6303789	31	-	15.5	781	6.8	475	285
6708	Villafranchien (sous couverture)	08/03/21	813489	6305659	43	-	15.6	666	6.99	469	276
6488b	Villafranchien (sous couverture)	08/03/21	804469	6298245	16	-	16.9	770	6.84	455	386
6635	Villafranchien (sous couverture)	11/03/21	810603	6301984	27	12.0	15.6	874	6.96	-	226

Éléments majeurs, mineurs et traces

id	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	Br ⁻	F ⁻	Sr ²⁺	Li ⁺
	(mg.L ⁻¹)													
F1	363.6	858.1	136.8	426.2	12.7	65.5	202.4	1.1		3.9	2.96	2.96	1.54	
F10	366.0	158.8	135.3	86.5	7.5	22.3	164.7	0.7		0.3	0.57	0.57	0.84	0.013
F12	285.5	3272.6	271.9	1335.2	28.5	228.6	673.5			5.0	11.10	11.10		
F15	381.9	758.4	35.7	308.4	17.1	60.7	189.8	30.8		13.4	2.72	2.72	1.48	
F16	436.8	123.1	115.3	87.5	6.7	23.8	143.3	0.1		3.9	0.46	0.46	0.71	
F3	457.5	478.4	0.3	279.2	12.9	34.8	134.6	0.1		11.6	1.79	1.79	0.41	
F7	398.9	116.3	138.3	69.5	10.9	26.6	150.6	0.1		0.7	0.43	0.43	0.92	0.009
F8	367.2	135.7	119.6	76.7	5.5	25.3	144.2			0.5	0.49	0.49	0.80	
MIN10	331.8	3297.8	260.5	1552.0	45.5	229.0	477.3			13.7	11.30	11.30	4.10	0.156
MIN21	469.7	1545.6		683.0	26.1	99.3	309.4			22.6	5.56	5.56	2.46	
MIN22	400.2	381.4	50.9	170.7	9.0	33.1	180.8	0.1		6.6	1.38	1.38	2.57	
MIN40	207.4	586.2	13.7	124.0	4.0	34.9	259.0	5.8		1.3	2.04	2.04	2.13	
MIN7	413.6	85.9	140.8	55.2	3.8	19.8	172.6	0.1		1.7	0.32	0.32	0.74	
MIN9	390.4	67.2	155.0	36.7	2.2	17.1	181.5	0.2		0.1	0.23	0.23	0.77	
61418	344.0	29.8	79.4	14.9	0.79	8.6	153.8	18.0	0.04		0.12	0.09	0.33	
6304	406.3	46.7	84.0	17.7	0.43	9.8	174.2	29.5			0.15	0.10	0.22	0.004
61430	355.0	45.2	92.3	22.8	0.87	8.2	188.3	60.0			0.15	0.09		
61414	351.4	47.1	150.3	21.0	0.43	7.9	215.3	65.8	0.03		0.12	0.11	0.38	
61413	312.3	34.5	82.1	22.5	0.33	7.2	160.2	62.8	0.05		0.17	0.08	0.37	
61422	375.8	23.4	65.1	15.6	0.42	6.4	166.3	31.0	0.05		0.10	0.10	0.26	

61423	263,5	17,6	51,2	13,4	8,79	9,1	112,3	35,7	0,03		0,10	0,14	0,34	
Vidourle	418.5	26.4	39.3	15.9	1.8	10.7	89.6	1.7			0.05	0.05	0.58	0.008
Caissargues	0.0	40.9	71.5	19.0	1.96	5.4	108.2	21.1			0.16	0.10		
V1	292.9	16.7	54.3	9.3	0.26	5.6	116.3	42.2			0.08	0.10		
V2a	384.4	62.3	67.7	37.5	4.14	6.0	137.5	26.9			0.17	0.10		
V2b	305.1	181.2	78.0	123.9	17.80	7.0	134.1	7.7			0.29	0.08		
V2c	317.3	44.9	68.5	24.7	1.89	6.1	144.7	30.4			0.15	0.11		
V3	341.7	35.4	61.0	21.7	2.20	10.7	137.4	18.4			0.15	0.09		
V4	262.4	43.5	62.7	28.9	4.26	6.5	135.8	16.0			0.14	0.09		
V5	329.5	43.5	64.0	29.6	3.43	7.3	140.0	17.4			0.16	0.11		
V6	292.9	49.0	66.7	32.2	3.97	7.2	140.7	17.0			0.17	0.11		
6998	446.5	18.1	25.4	11.3	1.14	5.6	154.8	13.7	0.05		0.09	0.09	0.63	0.002
Font. Nimes	411.6	31.8	40.3	16.8	1.39	4.7	155.1	24.8			0.19	0.09		
61297	302.6	30.4	51.4	18.3	1.18	3.9	132.2	20.6	0.03		0.11	0.10	0.42	
61245	294.0	31.1	61.8	19.0	0.94	4.6	139.6	28.2	0.03		0.15	0.10	0.47	0.004
61390b	241.6	29.3	55.3	18.2	1.86	7.8	107.5	10.9	0.02		0.14	0.15	0.40	0.003
61181	241.6	18.4	47.8	12.4	0.54	3.5	93.3	5.7	0.02		0.09	0.21	0.18	
6109b	247.7	36.6	72.3	25.8	4.26	5.7	129.8	34.2	0.03		0.19	0.13	0.64	0.006
6102	240.3	45.2	131.0	25.0	1.84	7.5	194.6	147.5	0.03		0.25	0.15	0.58	
61500	314.8	50.0	73.0	34.5	9.41	7.5	127.2	9.2	0.03		0.13	0.29	0.53	0.007
6199	319.6	40.8	105.2	22.2	0.58	4.9	184.5	65.3			0.22	0.10	0.54	
6117	353.8	57.4	145.8	29.6	1.47	13.1	211.1	92.3	0.03		0.24	0.12	0.74	
6193	380.6	57.0	124.0	33.9	3.05	8.4	177.0	31.3			0.23	0.11	0.70	0.004
Vestric	401.4	23.9	40	11.8	0.6	3.6	148.7	22.4			0.13	0.1	0.6	
Cailar	424.6	75.3	142.5	34.3	1.2	11.9	212.3	63.2			0.28	0.11	0.84	
Uchaud	407.5	20.6	22	9.3	0.6	3.4	139.9	14.3			0.11	0.1	0.57	
Delranc	339.2	29.2	69.9	14.9	2.7	5.3	135.8	30.8			0.18	0.9	0.41	
6141	348.9	34.8	76.2	16.6	0.4	3.8	150.1	37.7			0.34	0.09	0.47	
61506	253.8	38.1	52.3	27.0	3.77	5.1	119.4	28.6	0.03	0.029	0.10	0.08	0.31	0.002
61059	329.4	23.1	61.6	14.6	0.80	7.7	124.2	19.9	0.03		0.10	0.08	0.29	
61100	224.5	21.6	52.9	11.3	0.25	4.3	123.1	59.3	0.02		0.12	0.12	0.26	
61103	300.1	20.3	52.1	10.2	0.22	5.7	130.8	34.6	0.04	0.166	0.11	0.15	0.30	
61120	280.6	24.2	63.8	14.4	0.51	6.1	130.6	25.0	0.03		0.11	0.12	0.15	
6949	317.2	27.4	63.5	17.2	0.94	5.9	141.8	32.6	0.04		0.11	0.07		
61402	467.3	70.4	101.8	58.0	1.09	17.1	187.6	17.9	0.53	0.042	0.29	0.09	0.44	0.004
Sakata	226.9	56.0	82.1	35.8	1.26	11.5	115.1	27.5			0.15	0.08	0.31	0.002
6462	194.0	27.6	62.5	18.6	0.70	7.3	89.9	11.8			0.15	0.09	0.20	
61237	189.1	18.4	54.6	11.8	0.41	4.5	100.6	28.7	0.02		0.09	0.08	0.08	
61503	276.9	40.1	61.9	19.3	5.00	6.8	124.7	22.9	0.03		0.18	0.07	0.27	
61400	291.6	29.4	68.8	18.1	1.99	6.7	132.1	31.4	0.03		0.19	0.09		
6814	286.7	31.7	69.8	18.1	4.62	8.1	141.1	54.2	0.03		0.09	0.09	0.28	
6505	378.2	38.9	82.6	19.6	0.45	4.4	169.2	17.5	0.04		0.16	0.09	0.80	
6657	347.7	30.3	47.1	19.5	0.76	7.3	140.5	15.8	0.04		0.14	0.09	0.72	
6708	336.7	15.0	29.0	10.7	0.57	6.2	125.9	12.9	0.04		0.08	0.09	0.56	
6488b	470.9	25.9	30.9	13.7	0.66	5.2	147.2	15.6	0.04		0.15	0.09	0.64	0.002
6635	275.7	32.5	105.8	29.2	0.66	5.4	156.8	18.0	0.03	0.010	0.19	0.07	0.72	

id	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ SD	d2H	d2H_SD
	%o vs V-SMOW			
F1	-5,04	0,40	-32,26	1,20
F10	-5,42	0,40	-34,19	1,20
F12	-5,34	0,40	-33,87	1,20
F15	-5,52	0,40	-34,66	1,20
F16	-5,87	0,40	-37,81	1,20
F3	-5,97	0,40	-37,77	1,20
F7	-5,74	0,40	-36,89	1,20
F8	-5,67	0,40	-36,09	1,20
MIN10	-4,77	0,40	-30,16	1,20
MIN21	-5,51	0,40	-35,19	1,20
MIN22	-5,77	0,40	-37,73	1,20
MIN40	-6,17	0,40	-39,98	1,20
MIN7	-6,13	0,40	-40,39	1,20
MIN9	-6,80	0,40	-46,11	1,20
61418	-7,85	0,40	-54,9	1,2
6304	-6,49	0,40	-41,6	1,2
61430	-7,00	0,40	-46,6	1,2
61414	-7,38	0,40	-51,0	1,2
61413	-6,67	0,40	-43,7	1,2
61422	-7,60	0,40	-52,2	1,2
61423	-8,66	0,40	-60,9	1,2
Vidourle	-4,97	0,4	-29,99	1,2
6998	-6,14	0,40	-38,7	1,2
61297	-7,54	0,40	-52,2	1,2
61245	-6,92	0,40	-47,3	1,2
61390b	-	-	-	-
61181	-9,52	0,40	-69,7	1,2
6109b	-5,61	0,40	-38,8	1,2
6102	-6,41	0,40	-43,1	1,2
61500	-6,77	0,40	-46,3	1,2
6199	-6,21	0,40	-40,5	1,2
6117	-6,06	0,40	-39,4	1,2
6193	-5,76	0,40	-39,1	1,2
Vestric	-7,2	0,4	-47,6	1,2
Cailar	-6	0,4	-38,3	1,2
Uchaud	-6,1	0,4	-37,7	1,2
Delranc	-7	0,4	-45,8	1,2
6141	-6,3	0,4	-40,9	1,2
61506	-5,61	0,4	-36,5	1,2
61059	-6,58	0,4	-43,0	1,2
61100	-6,91	0,4	-46,3	1,2
61103	-6,18	0,4	-40,3	1,2
61120	-6,02	0,4	-40,7	1,2
6949	-6,41	0,4	-41,9	1,2
61402	-6,72	0,4	-45,1	1,2

Sakata	-6,84	0,4	-45,5	1,2
6462	-7,81	0,4	-55,6	1,2
61237	-7,93	0,4	-54,9	1,2
61503	-6,97	0,4	-46,6	1,2
61400	-7,25	0,4	-49,3	1,2
6814	-6,34	0,4	-41,1	1,2
6505	-6,52	0,40	-42,5	1,2
6657	-6,58	0,40	-42,2	1,2
6708	-6,33	0,40	-40,3	1,2
6488b	-6,39	0,40	-41,2	1,2
6635	-6,96	0,40	-46,7	1,2

4. Tableaux de données du Chapitre 4 (Lédenon)

Localisation des ouvrages et dates de prélèvement

id	Classification	Lambert-93		z	profondeur	Date de prélèvement
		X	Y	m NGF	m	
WS1	AEP	-	-	75	20	26/05/21
WS1	AEP	-	-	75	20	31/08/22
WS2	AEP	-	-	72	13,96	26/05/21
WS2	AEP	-	-	72	13,96	31/08/22
WS3	AEP	-	-	70	17	26/05/21
WS3	AEP	-	-	70	17	28/11/22
WS4	AEP	-	-	69	11,5	26/05/21
WS4	AEP	-	-	69	11,5	31/08/22
B1	Eau de surface	822422	6309920	67		06/01/22
B10	Eau de surface	821458	6309603	66		06/01/22
B11	Eau de surface	821975	6309949	67		06/01/22
B2	Eau de surface	822274	6309911	67		06/01/22
B3	Eau de surface	822202	6309910	67		06/01/22
B4	Eau de surface	822003	6309906	66		06/01/22
B5	Eau de surface	821846	6309894	66		06/01/22
B6	Eau de surface	821766	6309784	66		06/01/22
B7	Eau de surface	821603	6309639	66		06/01/22
B8	Eau de surface	821469	6309600	66		06/01/22
B9	Eau de surface	821465	6309578	66		06/01/22
C1	Eau de surface	823333	6312095	67	1	06/01/22
V2	Eau de surface	822217	6309941	66		06/01/22
FS	Effluents urbains	822159	6311091	69		14/02/22
V1	Effluents urbains	822198	6311238	70		06/01/22
STEU	Effluents urbains	822182	6311462	72		12/07/21
STEU	Effluents urbains	822182	6311492	72		06/01/22
STEU	Effluents urbains	822182	6311462	72		14/02/22
STEU	Effluents urbains	822182	6311462	72		23/09/22
STEU composite	Effluents urbains	822182	6311462	72		21/11/22
P12	Garrigues	821840	6312997	89	48	01/06/21
P13	Garrigues	821830	6312572	99	80	09/06/21
S1	Garrigues	821033	6314065	128		28/01/22
S1	Garrigues	821124	6313985	124		03/10/22
S2	Garrigues	821124	6313985	124		28/01/22
S2	Garrigues	821055	6314040	125		29/03/22
PzA	Villafranchien	822306	6311082	69	7,5	20/02/23
PzB	Villafranchien	821882	6311126	69	7,5	20/02/23
PzC	Villafranchien	821864	6310344	65	7,5	20/02/23
PzD	Villafranchien	822446	6310103	67	7,5	20/02/23
P1	Villafranchien	822288	6310892	68	11	01/06/21
P2	Villafranchien	822126	6310566	67		01/06/21
P3	Villafranchien	822083	6311069	69		01/06/21
P4	Villafranchien	822234	6311464	73	12	01/06/21
P4	Villafranchien	822234	6311464	73	12	16/07/21
P4	Villafranchien	822234	6311464	73	12	13/10/22
P5	Villafranchien	823077	6311354	70	8,7	25/05/21
P5	Villafranchien	823077	6311354	70	8,7	03/10/22
P6	Villafranchien	824298	6311415	72	>23	25/05/21
P7	Villafranchien	822918	6310840	69	5,3	09/06/21
P8	Villafranchien	822625	6310342	68	5,73	25/05/21
P8	Villafranchien	822625	6310342	68	5,73	23/09/22
P9	Villafranchien	821178	6309903	65	10,4	09/06/21

P9	Villafranchien	821178	6309903	65	10,4	05/10/22
P10	Villafranchien	821429	6310489	68	6,5	25/05/21
P10	Villafranchien	821429	6310489	68	6,5	03/10/22
P11	Villafranchien	821307	6311138	72	9,8	25/05/21
P11	Villafranchien	821307	6311138	72	9,8	23/09/22

Paramètres physico-chimiques

id	Classification	Année	T °C	Ec μS.cm ⁻¹	pH	Eh mV	TAC mg.L ⁻¹ CaCO ₃
WS1	AEP	2021	16	740	7,04	401	237
WS1	AEP	2022	15,9	748	7,10	469	229
WS2	AEP	2021	16	796	7,07	437	216
WS2	AEP	2022	16,4	795	7,00	419	214
WS3	AEP	2021	17	736	7,13	360	190
WS3	AEP	2022	15,3	746	6,77	414,4	236
WS4	AEP	2021	15,5	713	7,04	423	255
WS4	AEP	2022	16,6	739	7,10	461	240
STEU composite	Effluents urbains	2023	11,2	1150	7,1	433,5	248
STEU défectueuse	Effluents urbains	2022	21,9	1469	7,43	385,9	252
STEU dliuée	Effluents urbains	2022	12,1	1176	6,93	294	300
STEU été	Effluents urbains	2021	23	1533	7,68	-	183
STEU hiver	Effluents urbains	2022	10,3	1013	7,65	400	-
FS	Garrigues	2022	11,6	1659	7,66	237,8	-
P12	Garrigues	2021	16	862	6,93	324	306
P13	Garrigues	2021	16,5	959	6,83	418	353
S1	Garrigues	2022	12,8	921	6,94	335,9	454
S1	Garrigues	2022	13	740	7,21	361	392
S2	Garrigues	2022	13,3	891	6,83	365,1	468
S2	Garrigues	2022	17,2	554	7,38	418,9	258
P1	Villafranchien	2021	16,7	1391	7	337	277
P10	Villafranchien	2021	15,8	703	7,27	385	181
P10	Villafranchien	2022	19,1	792	6,87	294,8	221
P11	Villafranchien	2021	16,5	762	6,97	352	277
P11	Villafranchien	2022	17	742	6,55	320,7	269
P2	Villafranchien	2021	16,8	1100	7,14	389	133
P3	Villafranchien	2021	17	1137	6,99	399	264
P4	Villafranchien	2021	16,9	1214	6,97	317	278
P4	Villafranchien	2021	16,2	1283	6,89	-	281
P4	Villafranchien	2022	16,4	1105	6,76	320,4	281
P5	Villafranchien	2021	16,4	798	7,1	360	234
P5	Villafranchien	2022	18,3	756	6,51	316,2	260
P6	Villafranchien	2021	16	610	7,02	371	248
P7	Villafranchien	2021	16,2	1088	6,9	302	258
P8	Villafranchien	2021	15,2	643	7,07	452	222
P8	Villafranchien	2022	15,8	659	6,52	344	244
P9	Villafranchien	2021	16,3	987	7,05	314	220
P9	Villafranchien	2022	16,8	800	6,88	273,7	213
PzA	Villafranchien	2023	16,7	1355	6,95	202,7	185
PzB	Villafranchien	2023	17,1	1608	6,94	187,6	152
PzC	Villafranchien	2023	16,2	1030	6,93	249,6	145
PzD	Villafranchien	2023	16,4	659	6,86	245,1	187

Éléments majeurs, mineurs et traces

id	Classification	Année	HCO ₃	Cl	SO ₄	Ca	Mg	Na	K	NO ₃	NO ₂	NH ₄	Br	F	Sr	Li
			mmol.L ⁻¹								µmol.L ⁻¹					
WS1	AEP	2021	4.7	0.8	0.6	3.6	0.2	0.6	0.01	0.55	0.6	0.0	1.7	3.3	4.9	0.4
WS1	AEP	2022	4.6	0.8	0.7	3.6	0.2	0.6	0.01	0.64	0.0	0.0	2.1	4.0	3.1	0.3
WS2	AEP	2021	4.3	0.9	0.7	3.8	0.2	0.6	0.01	1.02	0.5	0.0	3.6	3.3	5.1	0.3
WS2	AEP	2022	4.3	0.8	0.8	3.8	0.2	0.6	0.01	0.99	0.0	0.0	2.3	3.9	4.3	0.2
WS3	AEP	2021	3.8	0.9	0.6	3.3	0.2	0.7	0.02	0.76	0.5	0.0	1.7	3.4	3.4	
WS3	AEP	2022	4.7	1.1	0.7	3.5	0.2	0.8	0.01	0.82	0.0	0.2	1.9	3.5		0.7
WS4	AEP	2021	5.1	0.6	0.5	3.5	0.2	0.4	0.02	0.46	0.6	0.0	1.2	3.8	4.8	0.4
WS4	AEP	2022	4.8	0.6	0.5	3.6	0.2	0.4	0.02	0.64	0.0	0.0	1.4	4.7	4.3	0.4
B1	Eau de surface	2022	-	0.6	0.5	3.3	0.2	0.9	0.03	0.21	0.0	0.4	1.1	4.6		0.6
B10	Eau de surface	2022	-	1.8	1.0	5.0	0.3	0.9	0.02	0.13	0.0	0.3	3.6	5.6		0.7
B11	Eau de surface	2022	-	1.1	0.8	3.9	0.3	1.1	0.01	1.04	0.0	0.2	3.3	5.3		0.6
B2	Eau de surface	2022	-	0.6	0.6	3.3	0.2	0.9	0.02	0.28	0.0	0.7	1.2	5.2		0.6
B3	Eau de surface	2022	-	0.6	1.5	3.3	0.2	0.9	0.02	0.35	0.0	0.6	1.4	5.2		0.6
B4	Eau de surface	2022	-	0.6	0.6	3.3	0.2	1.0	0.02	0.44	0.0	0.6	1.4	5.0		0.6
B5	Eau de surface	2022	-	0.7	0.6	3.4	0.2	1.0	0.02	0.65	0.0	0.3	1.8	5.3		0.6
B6	Eau de surface	2022	-	0.8	0.7	3.5	0.3	1.0	0.02	0.66	0.9	0.4	1.9	7.1		0.6
B7	Eau de surface	2022	-	0.8	0.7	3.5	0.3	1.0	0.02	0.55	0.0	0.3	1.8	5.9		0.7
B8	Eau de surface	2022	-	0.8	0.7	3.5	0.3	1.0	0.02	0.52	0.0	0.5	1.8	5.6		0.6
B9	Eau de surface	2022	-	0.8	0.7	3.5	0.3	1.0	0.02	0.52	0.0	0.5	1.8	5.7		0.6
C1	Eau de surface	2022	4.0	0.3	0.5	2.8	0.1	0.3	0.03	0.70	0.0	0.0	1.3	3.2		0.3
V2	Eau de surface	2022	-	0.5	0.4	2.8	0.2	0.7	0.06	0.10	0.0	3.1	1.7	5.3		0.4
ST	Effluents urbains	2022	-	3.3	0.4	2.3	0.2	5.9	0.85	0.00	0.0	5991.2	2.8	2.5		
STEU composite	Effluents urbains	2023	5.0	5.3	0.8	2.5	0.3	5.7	0.57	0.28	32.6	79.1	2.1	3.7	4.8	2.6
STEU défectueuse	Effluents urbains	2022	5.0	6.3	0.9	3.4	0.4	6.5	0.69	1.22	21.2	11.0	2.1	4.4		1.7
STEU diluée	Effluents urbains	2022	6.0	3.2	0.5	2.1	0.2	3.7	0.39	0.04	13.7	678.1	1.1	3.6	5.7	1.0
STEU été	Effluents urbains	2021	3.6	6.0	0.8	3.3	0.3	7.0	0.69	0.06	0.0	112.9	2.4	3.7	8.3	4.5
STEU hiver	Effluents urbains	2022	-	5.0	0.8	3.4	0.3	5.9	0.55	0.04	17.6	299.0	1.6	4.2		2.3
V1	Effluents urbains	2022	-	5.1	0.8	3.3	0.3	5.9	0.55	0.19	7.8	139.5	1.6	4.1		2.9
P12	Garrigues	2021	6.0	0.5	0.4	3.5	0.2	0.4	0.03	0.35	0.0	0.0	0.9	3.2	7.0	0.4
P13	Garrigues	2021	6.9	1.2	0.4	4.3	0.2	1.3	0.02	0.18	0.0	2.8	17.4	2.3	3.2	1.4
S1	Garrigues	2021	9.1	0.3	0.2	4.3	0.1	0.3	0.02	0.14	0.0	0.0	0.8	2.0		
S1	Garrigues	2022	5.2	0.4	0.2	2.9	0.1	0.4	0.04	0.01	0.0	0.3	0.5	2.2		0.2
S2	Garrigues	2021	9.4	0.3	0.2	4.9	0.1	0.3	0.01	0.15	0.0	0.7	1.0	2.1	2.2	
S2	Garrigues	2022	7.8	0.3	0.2	4.1	0.1	0.3	0.01	0.10	0.0	1.0	0.7	2.1		0.2
P1	Villafranchien	2021	5.4	3.7	0.7	3.6	0.3	3.9	0.24	0.67	0.0	0.5	2.1	3.3	6.7	0.6
P10	Villafranchien	2021	3.6	0.9	0.6	3.3	0.2	0.6	0.01	0.86	0.0	0.0	1.6	3.9	3.9	
P10	Villafranchien	2022	4.4	1.0	0.8	3.8	0.2	0.6	0.02	1.20	0.0	0.0	2.0	4.7		0.2
P11	Villafranchien	2021	5.5	0.6	0.3	3.6	0.3	0.4	0.02	0.46	0.3	0.0	1.3	3.7	6.2	0.9
P11	Villafranchien	2021	5.4	0.6	0.4	3.3	0.3	0.4	0.03	0.81	0.2	0.0	1.6	4.1		0.5
P2	Villafranchien	2021	5.2	2.0	0.6	3.9	0.2	1.5	0.01	1.29	0.0	0.0	2.2	2.9	2.4	0.7
P3	Villafranchien	2021	2.6	1.8	0.8	3.5	0.2	1.9	0.05	1.32	0.0	0.0	2.7	4.4	5.5	
P4	Villafranchien	2021	5.5	2.9	0.6	3.9	0.2	2.3	0.02	0.32	0.0	0.0	2.2	3.4	7.1	1.2
P4	Villafranchien	2022	5.6	3.8	0.7	4.3	0.2	2.8	0.02	0.40	0.0	0.0	2.7	4.2	1.8	5.9
P5	Villafranchien	2021	4.7	0.9	0.6	3.8	0.2	0.7	0.01	1.10	0.6	0.0	2.5	3.0	2.1	
P5	Villafranchien	2021	5.2	0.8	0.6	3.7	0.2	0.6	0.01	1.02	0.1	0.0	2.2	4.0		
P6	Villafranchien	2021	5.0	0.7	0.8	3.4	0.4	0.5	0.03	0.61	0.0	0.0	1.3	4.8	6.6	
P7	Villafranchien	2021	5.1	1.4	0.7	3.6	0.2	1.6	0.04	0.66	0.0	0.0	1.7	3.9		1.4
P8	Villafranchien	2021	4.4	0.5	0.5	3.0	0.2	0.7	0.01	0.54	0.0	0.0	1.0	6.3	2.7	
P8	Villafranchien	2021	4.9	0.5	0.6	2.9	0.2	0.8	0.02	0.63	0.0	0.5	1.2	8.7		0.2
P9	Villafranchien	2021	4.3	1.5	0.7	3.6	0.2	0.6	0.01	0.81	0.0	0.0	2.0	3.7	4.7	1.2
P9	Villafranchien	2022	4.3	1.3	0.9	4.0	0.2	0.7	0.06	1.05	0.0	25.2	2.4	4.9		1.6
PzA	Villafranchien	2023	3.7	3.6	2.8	5.8	0.5	2.0	0.03	1.26	0.0	0.0	6.7	3.3		1.5
PzB	Villafranchien	2023	3.0	9.8	0.4	6.6	0.3	1.1	0.02	0.58	0.0	1.7	19.8	3.4	6.6	
PzC	Villafranchien	2023	2.9	1.1	1.0	4.4	0.3	1.0	0.02	3.62	0.0	0.0	6.3	6.0	8.0	0.4

Isotopes de l'azote et du bore

id	Classification	$\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$		$\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$		$\delta^{11}\text{B}$		NO_3^- mmol.L ⁻¹
		% vs Air-N ₂		% vs V-SMOW		% vs NBS 951		
WS1	AEP	3,4	0,1	3,2	0,1	22	0,25	0,55
WS2	AEP	3,7	0,4	4,7	0,4	23,9	0,25	1,02
WS3	AEP	5,1	0,3	5,2	0,4	28,2	0,25	0,76
WS4	AEP	2,9	0,2	3,2	0,2	23,8	0,25	0,46
STEU	Effluents urbains	33,3		14,2		9,44	0,41	0,28
P12	Garrigues	3,8	0,2	4,3	0,1	19,5	0,25	0,35
P13	Garrigues	6,6	0,8	1,6	1	19,1	0,25	0,18
P1	Villfranchien	8,5	0	7,9	0,2	7,7	0,25	0,67
P10	Villfranchien	6,1	0,6	2,9	0,5	26,5	0,25	0,86
P11	Villfranchien	3,3	0,4	2,8	0,4	18,9	0,25	0,46
P2	Villfranchien	6,9	0,1	10,2	0,2	11,4	0,25	1,29
P3	Villfranchien	5,3	0	4,1	0,1	27,9	0,25	1,32
P4	Villfranchien	6,4	0,3	2,7	0,2	4,7	0,25	0,32
P5	Villfranchien	3,4	0,4	4,5	0,5	25,2	0,25	1,10
P6	Villfranchien	3,2	0,1	3,9	0	18,6	0,25	0,61
P7	Villfranchien	7,2		7,2		33,6	0,25	0,66
P8	Villfranchien	4,9	0,1	5,1	0,2	33,4	0,25	0,54
P9	Villfranchien	6,6	0,1	5,4	0,2	24,2	0,25	0,81
PzA	Villfranchien	7,5	0,5	17,5	1	6,67	0,41	1,26
PzB	Villfranchien	4,6	0,3	5,3	0,3	28,36	0,41	0,58
PzC	Villfranchien	5,3	0,4	3,6	0,6	36,24	0,41	3,62
PzD	Villfranchien	4,5	0,2	4,5	0,4	34,9	0,41	0,54

Isotopes stables de la molécule d'eau

id	Classification	Année	$\delta^{18}\text{O}$		$\delta^2\text{H}$	
			% vs V-SMOW		% vs V-SMOW	
WS1	AEP	2021	-6,4	0,04	-41,0	1,20
WS1	AEP	2022	-6,6	0,04	-41,9	0,14
WS2	AEP	2021	-6,6	0,04	-42,8	1,20
WS2	AEP	2022	-6,7	0,02	-42,5	0,08
WS3	AEP	2021	-6,0	0,04	-39,0	1,20
WS4	AEP	2021	-6,5	0,04	-41,5	1,20
WS4	AEP	2022	-6,5	0,02	-40,8	0,07
WS4	AEP	2023	-6,1	0,03	-38,7	0,15
B1	Eau de surface	2022	-5,8	0,04	-38,2	1,20
B10	Eau de surface	2022	-5,8	0,04	-37,0	1,20
B11	Eau de surface	2022	-5,3	0,04	-34,9	1,20
B2	Eau de surface	2022	-5,7	0,04	-37,7	1,20
B3	Eau de surface	2022	-5,7	0,04	-37,5	1,20
B4	Eau de surface	2022	-5,8	0,04	-37,9	1,20
B5	Eau de surface	2022	-5,6	0,04	-37,0	1,20
B6	Eau de surface	2022	-5,6	0,04	-37,0	1,20
B7	Eau de surface	2022	-5,6	0,04	-36,2	1,20
B8	Eau de surface	2022	-5,7	0,04	-37,7	1,20
B9	Eau de surface	2022	-5,7	0,04	-37,7	1,20
C1	Eau de surface	2022	-5,5	0,04	-35,3	1,20
V2	Eau de surface	2022	-4,9	0,04	-30,7	1,20
STEU été	Effluents urbains	2021	-6,0	0,04	-39,8	1,20
STEU hiver	Effluents urbains	2022	-6,1	0,04	-40,2	1,20

V1	Effluents urbains	2022	-6,1	0,04	-40,1	1,20
P12	Garrigues	2021	-6,6	0,04	-41,1	1,20
P13	Garrigues	2021	-6,9	0,04	-46,5	1,20
S1	Garrigues	2022	-6,2	0,04	-37,6	1,20
S1 hiver	Garrigues	2022	-4,8	0,02	-29,2	0,07
S2	Garrigues	2022	-5,8	0,04	-36,2	1,20
P1	Villafranchien	2021	-6,1	0,04	-39,2	1,20
P10	Villafranchien	2021	-6,6	0,04	-43,2	1,20
P10	Villafranchien	2022	-6,4	0,02	-41,4	0,06
P11	Villafranchien	2021	-6,2	0,04	-38,7	1,20
P11	Villafranchien	2022	-6,3	0,02	-39,4	0,08
P2	Villafranchien	2021	-6,7	0,04	-43,9	1,20
P3	Villafranchien	2021	-6,0	0,04	-38,5	1,20
P4	Villafranchien	2021	-6,2	0,04	-39,1	1,20
P4	Villafranchien	2021	-6,0	0,04	-38,3	1,20
P4	Villafranchien	2022	-6,2	0,02	-39,0	0,02
P5	Villafranchien	2021	-6,2	0,04	-39,8	1,20
P5	Villafranchien	2022	-6,2	0,02	-38,6	0,08
P6	Villafranchien	2021	-6,6	0,04	-42,4	1,20
P7	Villafranchien	2021	-6,0	0,04	-37,9	1,20
P8	Villafranchien	2021	-5,9	0,04	-38,3	1,20
P8	Villafranchien	2022	-6,1	0,01	-38,2	0,08
P9	Villafranchien	2021	-6,4	0,04	-41,2	1,20
P9	Villafranchien	2022	-6,4	0,02	-40,7	0,06
PzA	Villafranchien	2023	-5,7	0,01	-38,7	0,05
PzB	Villafranchien	2023	-5,3	0,02	-33,0	0,02
PzC	Villafranchien	2023	-5,7	0,03	-35,0	0,12
PzD	Villafranchien	2023	-6,3	0,02	-39,0	0,07

Analyse des pesticides et métabolites

id	Année	ATRA	DIA	DEA	DTERB	DIU	FLO	HEXA	IRG	ISO	LINU	MALA	METOL	SIMA	TERT	TERB	Σ total
WS1	2021	4,7	19,3	8,6	21,2	0,9	1,6						0,3	25,7		2,8	85,1
WS1	2022	5,9	55,7	11,6	29,7	2,6	3,0	0,9	0,4	0,5				50,3	0,2	2,7	163,6
WS2	2021	1,3	4,4	3,8	15,4	2,3	2,0						0,2	11,1		3,1	43,6
WS2	2022	1,7	19,9	4,9	18,8	8,5	3,5	0,2		0,1				22,5	0,3	3,2	83,6
WS3	2021	1,3	20,5	3,5	31,5	0,5	2,1						0,2	28,4		3,1	91,0
WS3	2022	1,3	26,9	3,1	25,4	2,3	3,0	0,1						37,3		2,3	101,8
WS4	2021	0,4	1,9	4,1	4,2								0,2	4,3		0,8	15,9
WS4	2022	0,7	8,9	7,8	6,8					0,1				10,0		0,2	34,5
STEU	2021			1,5	1,5	8,1	1,6				19,4		2,1	0,2	1,3	2,5	38,2
STEU	2022					4,6								5,9	5,4		16,0
P13	2021												0,8	0,4		1,3	2,6
S1	2022												0,3	0,8	17,5	0,2	18,8
P1	2021	1,5	1,1	1,5	2,1	3,9	0,2				2,4		0,8	6,6	0,6	1,2	21,8
P10	2022	0,7	3,8	3,3	3,2					0,1				7,0		0,3	18,3
P11	2022		11,2	3,3										4,7			19,2
P2	2021	4,1	7,6	4,3	9,4	26,7	4,8				6,2		3,2	25,8	7,6	5,9	105,7
P3	2021	1,7	1,1	5,1	6,5	0,0	0,5				3,4		0,2	8,9		1,6	29,1
P4	2021	21,5	24,6	42,3	15,9	1,6	2,1						2,2	75,5		4,0	189,7
P4	2022	9,6	17,0	13,1	7,4	2,3	1,5	0,6		0,1			1,3	53,4		1,3	107,5
P5	2022	2,3	17,0	4,3	13,2	10,0	3,6	0,2		0,1				24,9	0,4	2,6	78,6
P8	2021	0,4	20,4	1,2	26,9								0,1	44,0		1,1	94,1
P8	2022	0,2	32,1		15,0									15,6		0,1	63,1
P9	2021	0,4	0,8	4,1	3,6								0,2	2,4		1,1	12,7
P9	2022	2,6	13,6	8,0	16,1	3,4	2,7	0,5		0,1				25,5		2,3	74,8
PzA	2023	1,0	2,7	6,6	3,8	3,5								2,6			20,2
PzB	2023	0,4	4,4	5,7	1,2									4,5			16,2
PzC	2023	2,0	30,2	4,5	11,9	3,8	5,0							36,6		5,3	99,2
PzD	2023		80,5	1,6	17,4									101,9			201,4
MDL		0,2	0,8	1	0,6	0,3	0,1	0,5	0,1	0,1	2,8	0,5	0,3	4,4	0,1	0,1	
MLQ		0,8	2,8	3,3	1,8	0,9	0,2	1,6	0,3	0,2	9,2	1,7	0,9	14,6	0,5	0,2	

5. Tableaux de données du Chapitre 5 (mélanges eau-sol)

Signature isotopique des sols totaux

id	%N	%C	C/N	$\delta^{15}\text{N}$ ‰ vs Air-N ₂	$\delta^{13}\text{C}$ ‰ vs VPDB
E1	0.19	3.07	16.2	8.7	-18.3
E2	0.12	2.20	18.3	6.3	-17.3
E3a	0.15	2.90	19.3	6.4	-16.3
E4	0.21	2.99	14.2	6.1	-20.4
E5	0.25	3.83	15.3	6.9	-21.1
E6	0.29	3.06	10.6	2.8	-25.8
E8a	0.10	1.36	13.6	6.1	-22.6
E10	0.11	2.50	22.7	5.8	-15.6
E11	0.11	3.81	34.6	6.0	-12.9
E14a	0.09	4.00	44.4	6.3	-9.6
E15	0.11	2.33	21.2	6.8	-14.7
BLK	0.12	4.64	38.7	8.3	-12.6
CHP	0.15	4.14	27.6	7.8	-14.1
TP705	0.26	4.10	15.8	6.6	-17.2
TP81	0.26	2.79	10.7	6.7	-20.0
E3	0.09	3.14	36.9	9.2	-11.4
E14	0.09	4.13	48.6	8.7	-10.0
E8	0.07	1.66	25.5	10.6	-13.2
E12	0.11	1.39	12.6	7.2	-20.0

Influence de la taille des particules

	temps	pH	Ec	Eh	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺
					mmol.L ⁻¹		μmol.L ⁻¹	
2mm 1:2	1	7.5	723	281	2.3	3.6	10.0	26.7
	2	7.2	754	329	2.3	3.6	15.8	30.1
	4	7.2	763	348	2.3	3.6	27.0	32.2
	8	7.2	804	348	2.3	3.6	46.0	50.9
2 mm 1:10	1	7.7	219	296	2.3	3.6	4.4	49.9
	2	7.6	223	316	2.3	3.6	6.4	60.3
	4	7.6	228	332	2.3	3.5	10.9	67.0
	8	7.9	248	334	2.3	3.7	21.5	109.7
200 μm 1:2	1	7.5	667	296	2.1	3.2	8.3	27.7
	2	7.3	718	329	2.1	3.3	13.9	31.1
	4	7.3	698	346	2.0	3.1	21.6	30.9
	8	7.3	764	347	2.1	3.3	42.6	57.6
200 μm 1:10	1	7.8	206	307	2.0	3.1	4.4	55.5
	2	7.6	224	319	2.2	3.5	6.5	66.8
	4	7.7	227	333	2.1	3.4	10.9	72.1
	8	8.1	226	334	2.0	3.1	15.3	105.7

Influence de la durée de mise à l'équilibre

temps	pH	Ec	Eh	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺
				mmol.L ⁻¹		μmol.L ⁻¹	
0	7.67	320	407	0.7	1.9	2.10	5.24
1	7.2	358	406	0.7	2.1	11.76	6.32
2	6.35	361	409	0.7	2.1	18.75	7.92
3	6.18	370	405	0.7	2.1	24.83	8.14
4	6.14	390	370	0.7	2.1	33.25	7.69
6	6.22	396	370	0.7	2.1	48.55	5.18
9	6.23	400	368	0.7	2.2	70.59	3.20
24	6.99	460	380	0.7	2.3	135.54	2.52
48	6.76	509	403	0.7	2.6	0.00	0.96
72	6.7	556	418	0.7	2.7	0.00	0.60

Influence de l'intrant

	temps	pH	Ec	Eh	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	Cl ⁻
					mmol.L ⁻¹		μmol.L ⁻¹	
BLK	1	7.86	147	319	0.0	0.1	1.03	1.75
	4	7.75	151	302	0.0	0.2	0.14	0.92
	24	7.47	175	353	0.0	0.2	0.07	1.50
	72	7.61	228	338	0.0	0.3	0.07	0.10
CHP	1	7.74	277	317	0.3	2.4	8.12	1.63
	4	7.59	278	317	0.2	1.9	0.27	2.32
	24	7.61	287	343	0.3	2.5	0.16	1.48
	72	7.42	381	334	0.3	2.5	0.09	1.27
TP705	1	7.56	535	321	0.9	2.7	3.34	4.75
	4	7.57	510	324	0.7	2.2	1.60	3.37
	24	7.4	592	350	0.7	2.3	0.12	2.88
	72	7.3	562	339	0.7	2.3	0.18	0.10
TP81	1	7.21	1540	337	8.0	21.2	94.48	8.24
	4	7.7	1529	345	7.5	20.6	83.61	12.51
	24	7.14	1511	362	7.3	20.0	0.01	22.37
	72	7.06	1709	353	6.8	18.7	0.01	11.21

Évolution des concentrations avec la profondeur

	prof	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺
		mmol.L ⁻¹		μmol.L ⁻¹
BLK	0	0.2	5.2	2.3
	30	0.2	4.4	2.1
	60	0.1	1.7	1.2
CHP	0	3.3	3.5	2.9
	30	2.3	4.4	1.6
	60	1.1	14.9	0.02
TP705	0	0.3	1.5	11.6
	30	2.2	1.7	4.6
	60	3.5	0.8	12.6
TP81	0	32.5	636.7	804.3
	30	24.1	135.5	5.2

	60	10.3	12.9	6.872
E3	0	0.2	1.8	3.4
	20	0.0	1.2	2.4
	40	0.0	0.2	0.8
	60	0.0	0.2	0.5
E14	0	0.1	0.1	3.2
	30	0.1	0.04	4.9
	60	0.1	0.05	1.0
E8	0	0.0	0.04	1.7
	30	0.0	0.02	0.7
	60	0.0	0.05	0.7
E12	0	0.1	0.2	1.5
	30	0.1	0.2	2.4
	60	0.1	0.1	2.4

Signature isotopique de l'extraction des nitrates des sols

id	$\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$		$\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$		$\delta^{15}\text{N-NO}_2^-$		$\delta^{18}\text{O-NO}_2^-$	
	% vs Air-N ₂		% vs V-SMOW		% vs Air-N ₂		% vs V-SMOW	
		2SD		2SD		2SD		2SD
BLK	1.2	0.5	2.2	0.5	-11	0.5	-5.6	0.5
CHP	0.3	0.5	4.1	0.5	-15	0.5	-7	0.5
TP705	8.2	0.7	1.7	0.8	-	-	-	-
TP81	5.9	0.5	4.8	0.5	-23.2	0.5	-6.6	0.5
E3	-	-	-	-	-	-	-	-
E14	-0.2	0.5	2.3	0.5	-	-	-	-
E8	-	-	-	-	-	-	-	-
E12	-8.8	0.5	-4.7	0.5				
E3 2021	2.1	0.5	9.3	0.5	-28.3	0.5	-7.1	0.5
E14 2021	0.6	0.5	3.5	0.5	-33.1	0.5	-7.9	0.5
E8 2021	1.5	0.5	5.9	0.5	-29.2	0.5	-7.4	0.5
E12 2021	2.6	0.5	-5.6	0.5	-30.4	0.5	-5.6	0.5

Signatures isotopiques des extractions du bore des sols

id	$\delta^{11}\text{B}$		B (ppb)	1/B
	% vs NBS 951			
		2SD		
E1	24,6	0,2	365	0,003
E2	15,9	0,2	138	0,007
E3	15,5	0,3	227	0,004
E4	10,9	0,5	517	0,002
E5	15,3	0,5	209	0,005
E6	14,4	0,5	201	0,005
E7	17,5	0,4	244	0,004
E10	17,3	0,4	322	0,003
E11	14,6	0,2	397	0,003
E14	23	0,3	249	0,004
E15	25,7	0,4	206	0,005
Fossé STEU	-7,1	0,2	316	0,003

6. Tableaux de données du Chapitre 7 (Générac)

Dates de prélèvement de la source de la Fontaine et du captage AEP

Source de la Fontaine :

- SF1 et SF2 en janvier 2022
- SF3 et SF4 en février 2022
- SF, le 10/10/2022
- SF_c0, c1, c2, c3, c4 et c5 les 30/11, 05/11, 06/11, 07/11, 08/11 et 09/11/2024

Captage AEP :

- Février 2022
- 13/10/2022 (analyses isotopiques)
- 09/12/2022 (analyses pesticides et résidus pharmaceutiques)

Caractéristiques des points de prélèvement

id	Classification	X (lamb93)	Y (lamb93)	Z (m NGD)	Profondeur (m)	Date
AEP	AEP					13/10/22
AEP	AEP					18/04/2023
SF	AEP					10/10/22
F17	Astien	808726	6293651	84,88	17,84	22/11/22
F18	Astien	808660	6292796	82,27	7,75	23/11/22
F9	Astien	808701	6293208	73,17	6,51	23/11/22
P6	Astien	808038	6293975	66,58	15,06	09/01/23
P8	Astien	808390	6293921	71,58	14,6	14/12/22
R2	Eau de surface	808387	6293685			18/04/2023
R3	Eau de surface	808794	6292869	80,57	2	27/10/22
R1	Eau de surface	808256	6293226			18/04/2023
R4	Eau de surface	808720	6293181	72,87	2	27/10/22
F131	Villafranchien	810958	6294488	81,77	7,5	17/11/22
F20	Villafranchien	809357	6294188	74,77	20,1	10/10/22
F22	Villafranchien	810073	6294076	76,57	19	17/11/22
F23	Villafranchien	807945	6294101	66,88	20	09/01/23

Paramètres physico-chimiques basses-eaux 2022

	T	EC	pH	Eh
	°C	µS.cm ⁻¹		mV
SF	16.6	802	6.59	449
AEP	16.2	855	6.76	410
F20	16.8	913	6.69	350
F23	16.1	1031	6.78	280
F22	15.8	724	6.64	337
F131	18.2	788	6.72	346
F17	16.7	1258	6.88	190
F18	15.5	630	7.02	377
F9	18.8	1053	6.98	298
P8	16.1	1004	6.78	316
P6	16.0	1153	6.87	154
R1	14.9	950	7.57	207
R2	13.5	1039	7.51	271
R3	23.0	981	7.06	419
R4	22.5	1048	7.27	407

Éléments majeurs, mineurs et traces (mg.L⁻¹)

id	Classification	HCO3	Cl	SO4	Na	K	Mg	Ca	NO3	NH4	NO2	Br	F	PO4	Sr	Li
AEP	AEP	241.6	52.3	125.2	22.6	0.5	10.5	153.2	48.6			0.18	0.09			0.015
AEP	AEP	269.6	51.7	122.1	22.1	0.5	10.2	145.4	48.9	0.007		0.18	0.09	0.04	0.39	
SF	AEP	229.4	53.4	117.9	23.6	0.5	10.9	139.3	45.8			0.18	0.09			0.011
SF_c0	AEP	245.2	51.8	123.0	22.7	0.5	10.6	153.2	47.3	0.005		0.18	0.09	0.03		0.010
SF_c1	AEP	237.9	52.2	114.7	23.5	0.6	11.0	139.5	46.0	0.005	0.013	0.18	0.09	0.04		0.007
SF_c2	AEP	225.7	52.0	118.7	23.1	0.6	10.7	145.9	46.9	0.005	0.015	0.18	0.10	0.03		0.011
SF_c3	AEP	225.7	51.9	117.2	23.1	0.5	10.7	144.2	46.6	0.006	0.018	0.18	0.09	0.03		0.005
SF_c4	AEP	244.0	51.9	124.3	23.2	0.6	11.4	164.8	47.2	0.005	0.019	0.19	0.09	0.03		0.002
SF_c5	AEP	226.9	52.4	120.5	23.6	0.6	11.1	153.6	46.7	0.005	0.015	0.18	0.09	0.03		0.002
F17	Astien	597.8	100.2	120.6	32.2	2.0	19.4	224.0	1.7	0.111	0.211	0.20	0.18			0.036
F18	Astien	245.2	35.3	65.8	26.2	30.7	9.0	77.5	23.8	0.025	0.041	0.09	0.12	1.18		0.017
F9	Astien	305.0	73.1	147.1	38.0	6.3	15.8	166.0	50.3			0.37	0.25	0.04		0.031
P6	Astien	345.3	73.4	180.6	45.1	1.6	18.4	193.2	12.2	0.026	0.001	0.33	0.21			0.007
P8	Astien	381.9	57.5	142.7	23.7	0.5	11.6	191.5	34.4			0.20	0.10	0.03		0.002
R2	Eau de surface	319.6	68.1	150.9	42.4	27.1	17.6	144.6	31.3	0.042	0.306	0.32	0.19	0.04	0.01	0.601
R3	Eau de surface	252.5	57.6	150.2	27.4	3.2	9.4	165.8	48.3			0.16	0.16			0.005
R4	Eau de surface	312.3	74.2	149.4	34.2	4.1	14.7	173.4	52.7			0.33	0.23			0.009
R1	Eau de surface	286.7	59.7	132.5	28.8	5.7	15.6	158.0	28.4	0.049	1.138	0.29	0.19	0.49	0.02	0.539
F131	Villafranchien	223.3	46.2	103.4	40.7	1.2	7.9	122.6	33.0	0.006		0.20	0.12	0.06		0.003
F20	Villafranchien	247.7	73.8	143.5	27.9	0.6	15.2	151.3	30.8			0.22	0.09			0.016
F22	Villafranchien	211.1	46.0	102.8	27.1	0.6	10.1	112.7	39.5			0.16	0.09	0.02		0.007
F23	Villafranchien	334.3	71.2	171.6	30.5	1.5	13.3	200.8	31.1			0.34	0.12	0.02		

Isotopes de l'azote et du bore

id	Classification	$\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$		$\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$		$\delta^{11}\text{B}$		B ppb
		‰ vs Air-N_2	2SD	‰ vs V-SMOW	2SD	‰ vs NBS 951	2SD	
AEP	AEP	2.7	0.4	2.9	0.6	28.15	0.41	23.9
F23	Villafranchien	8.1	0.5	7.2		24.56	0.41	43.0
F20	Villafranchien	3.4	0.5	3.5		34.77	0.41	14.2
F22	Villafranchien	5.9	0.3	6.2	0.3	29.48	0.41	19.5
F131	Villafranchien	8.4	0.5	7.4	0.4	26.99	0.41	30.5
P8	Astien	4.7	0.7	4	1.1	26.46	0.41	28.4
F17	Astien	22.8	0.5	17.3		22.33	0.41	36.4
P6	Astien	12	0.5	6.5		16.4	0.41	122.6
F9	Astien	5.3	0.8	4.1	1.3	23.79	0.41	78.7
F18	Astien	7.8	0.4	6.8	0.6	21.85	0.41	59.1

Isotopes stables de la molécule d'eau

id	Classification	$\delta^{18}\text{O}$		$\delta^2\text{H}$		% BRL
		‰ vs V-SMOW	2SD	‰ vs V-SMOW	2SD	
SF	AEP	-7,44	0,03	-48,26	0,10	27%
AEP	AEP	-7,53	0,08	-49,12	0,32	29%
SF	AEP	-7,24	0,02	-47,73	0,07	21%
AEP	AEP	-7,32	0,02	-48,29	0,07	23%
F22	Villafranchien	-6,89	0,02	-43,96	0,04	11%
F131	Villafranchien	-7,47	0,02	-48,91	0,06	28%
F20	Villafranchien	-7,14	0,02	-46,63	0,05	18%
P8	Astien	-7,25	0,02	-46,37	0,08	22%
F18	Astien	-5,68	0,02	-32,68	0,08	-24%
F9	Astien	-6,63	0,02	-42,59	0,11	4%
F17	Astien	-6,85	0,01	-43,50	0,09	10%
R3	Eau de surface	-7,24	0,04	-46,85	0,15	21%
R4	Eau de surface	-6,96	0,04	-44,42	0,23	13%
R1	Eau de surface	-6,60	0,07	-41,61	0,31	3%
R2	Eau de surface	-6,53	0,07	-41,37	0,31	1%

Analyse des résidus pharmaceutiques (ng.L⁻¹)

	AEP	SF	F20	F22	F23	F131	F9	F17	F18	P6	P8	R1	R2
Σ pharma	0.0	5.8	8.2	45.6	0.0	2.8	102.2	0.0	37.7	7.1	0.0	210.5	102.7
nb. Pharma	0	2	1	1	0	1	5	0	2	3	0	11	4
ACEK						2.8	<MQL					<MQL	<MDL
ACE	<MQL						26.6					<MDL	
AMI				45.6									
ATEN							<MQL						
CAFE							20.6		23.6			39.0	9.0
CBZ										3.3		21.7	1.4
CIPRO												<MQL	
CYCLO													
DZP													
DCF													
DIPH													
DOM		<MDL										12.3	
ENO			8.2			<MDL	9.1		14.2			<MDL	86.5

ENRO													
ECBZ									2.7			<MQL	
ERY												2.5	
FLUCO	<MQL											1.2	5.8
FLUO													
FURO													
GEM													
GLI													
HYDRO													
LAMO												82.9	
MET			<MDL		<MDL		<MDL	<MDL	<MDL			<MDL	
METO													
METRO													
MICO													
NALI													
NOR													
OFLO												2.3	
OXZP												10.2	
PROP													
SAC													
SIL		4.3											
SOTA												12.6	
SPIRA												5.4	
SFDZ													
SFMZ													
SFMX	<MQL	<MDL					3.0			1.2	<MQL		
SFP													
TEL							43.0					20.4	
TETRA													
THEO													
THIA							<MDL		<MDL		<MQL		
TRAMA		1.5					<MQL					<MDL	<MDL
TRIM													
TYLO													
WAR													
XYLA													

Analyse des pesticides (ng.L⁻¹)

	AEP	SF	F20	F22	F23	F131	F9	F17	F18	P6	P8	R1	R2
Σ pesti	62.2	47.9	43.2	35.4	57.5	48.5	12.7	14.2	6.1	3.1	74.9	11.4	12.3
nb. Pesti	4	3	3	3	4	2	2	3	1	1	5	2	3
ATRA	<MQL	<MQL			2.2			5.2			1.1	<MQL	
DIA	24.2	10.3	12.9	7.0	9.2	11.5	2.7	6.2	<MQL	<MDL	13.3	4.5	4.5
DEA	2.5	<MQL	<MDL	<MQL	<MQL	<MQL	<MDL	<MDL			<MQL		
DTERB	4.9	6.2	4.5	3.2	12.2	<MQL	<MQL		<MDL		12.0	<MQL	0.8
DIU					<MQL					<MDL	1.8		
HEXA													
IRG													
ISO													
LINU													
MAL													
METOL													
SIMA	30.6	31.5	25.9	25.3	34.0	37.1	10.0	2.9	6.1	3.1	46.7	6.9	6.9

7. Supplementary Materials de l'article (Chapitre 6)

Supplementary materials 1: major elements concentrations

		Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺ (mmol.L ⁻¹)	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
Water supply								
WS1	2021	3.6	0.16	0.57	0.01	4.7	0.79	0.63
	2022	3.6	0.17	0.58	0.01	4.6	0.84	0.68
WS2	2021	3.8	0.16	0.65	0.01	4.3	0.85	0.67
	2022	3.8	0.16	0.61	0.01	4.3	0.80	0.78
WS3	2021	3.3	0.23	0.74	0.02	3.8	0.93	0.65
	2022	3.5	0.24	0.77	0.01	4.7	1.06	0.72
WS4	2021	3.5	0.23	0.43	0.02	5.1	0.56	0.48
	2022	3.6	0.22	0.44	0.02	4.8	0.64	0.53
Villafranchian aquifer								
P1	2021	3.6	0.28	3.89	0.24	5.4	3.68	0.68
	2022	-	-	-	-	-	-	-
P2	2021	3.9	0.21	1.52	0.01	5.2	1.99	0.57
	2022	-	-	-	-	-	-	-
P3	2021	3.5	0.23	1.88	0.05	2.6	1.79	0.84
	2022	-	-	-	-	-	-	-
P4	2021	3.9	0.21	2.35	0.02	5.5	2.90	0.57
	2022	4.3	0.23	2.77	0.02	5.6	3.84	0.69
P5	2021	3.8	0.18	0.67	0.01	4.7	0.89	0.58
	2022	3.7	0.16	0.61	0.01	5.2	0.77	0.62
P6	2021	3.4	0.43	0.50	0.03	5.0	0.74	0.78
	2022	-	-	-	-	-	-	-
P7	2021	3.6	0.22	1.57	0.04	5.1	1.36	0.68
	2022	-	-	-	-	-	-	-
P8	2021	3.0	0.17	0.74	0.01	4.4	0.45	0.53
	2022	2.9	0.17	0.78	0.02	4.9	0.47	0.58
P9	2021	3.6	0.21	0.58	0.01	4.3	1.45	0.72
	2022	4.0	0.22	0.66	0.06	4.3	1.30	0.86
P10	2021	3.3	0.17	0.57	0.01	3.6	0.85	0.63
	2022	3.8	0.19	0.61	0.02	4.4	1.05	0.81
P11	2021	3.6	0.30	0.44	0.02	5.5	0.62	0.35
	2022	3.3	0.31	0.45	0.03	5.4	0.64	0.40
Cretaceous karst aquifer								
P12	2021	3.5	0.21	0.40	0.03	6.0	0.52	0.42
	2022	-	-	-	-	-	-	-
P13	2021	4.3	0.16	1.28	0.02	6.9	1.16	0.42
	2022	-	-	-	-	-	-	-
S1	2021	4.3	0.11	0.26	0.02	9.1	0.28	0.20
	2022	4.1	0.13	0.31	0.01	7.8	0.33	0.23
S2	2021	4.9	0.06	0.29	0.01	9.4	0.30	0.22
	2022	2.9	0.15	0.37	0.04	5.2	0.36	0.19
Urban effluent								
WWTP effluent	2021	3.3	0.31	7.00	0.69	3.6	6.03	0.80
	2022	3.4	0.28	5.90	0.55	-	5.03	0.83
WWTP composite sample		2.5	0.30	5.67	0.57	5.0	5.29	0.83
WWTP after storm		2.1	0.21	3.67	0.39	6.0	3.16	0.52
Septic tank		2.3	0.21	5.86	0.85	-	3.33	0.40

Supplementary materials 2: description of physical and chemical parameters

The temperature (T) of the water in the Villafranchian formations ranges between 15.2 °C and 19.1 °C. The karst water is 16.0 °C at borehole P12.

The electrical conductivity (Ec) of groundwater varies significantly, ranging from 554 to 1391 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (median=792 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Based on previous studies, the average electrical conductivity of the Villafranchian aquifer in this part of the Vistrenque basin is around 800 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Sassine et al., 2015). Groundwater samples in the karst aquifer collected during summer show an electrical conductivity comprised between 862 and 959 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (median=906 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). The effluent from the WWTP shows an electrical conductivity of 1533 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ measured in summer and 1013 to 1176 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ in the 2 samples collected in winter. The winter sample with the lowest electrical conductivity was measured after a heavy rainstorm. The septic tank effluent, located near the piezometer P3, and sampled in February 2022, displays the highest electrical conductivity at 1659 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

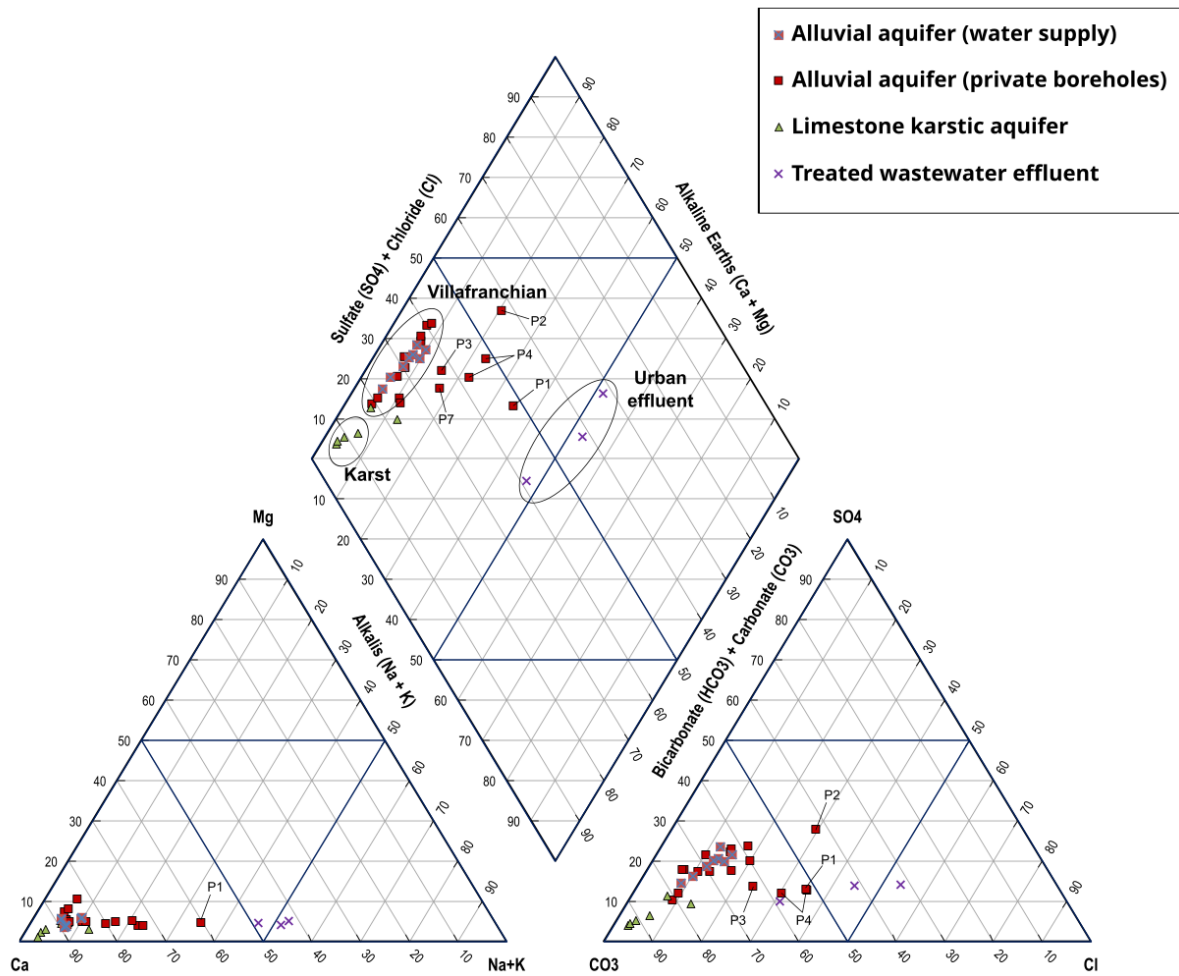
The pH of groundwater in the Villafranchian aquifer ranges between 6.5 and 7.3 (median=7.0), similar to that of the karst with a median value of 6.9. In contrast, the effluent from the wastewater treatment plant has a slightly more basic pH of 7.7, observed both in summer and winter, while after rain, the pH of the WWTP decreases substantially to 6.9.

The oxydo-reduction potentials (Eh) of the groundwater range between 274 mV and 469 mV. Urban effluents (WWTP and septic tank) show variable Eh ranging from 238 to 400 mV.

Reference:

Sassine, L., Khaska, M., Ressouche, S., Simler, R., Lancelot, J., Verdoux, P., Le Gal La Salle, C., 2015. Coupling geochemical tracers and pesticides to determine recharge origins of a shallow alluvial aquifer: Case study of the Vistrenque hydrogeosystem (SE France). *Applied Geochemistry* 56, 11–22. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.02.001>

Supplementary materials 3: Piper diagram



Supplementary materials 4: Abbreviations for pharmaceutical compounds

Abbreviation	Molecule name	Therapeutic class
ACEB	Acebutolol	Antihypertensives
AMI	Amitriptyline	Antidepressants
ATEN	Atenolol	Antihypertensives
ATOR	Atorvastatin	Lipid regulators
CAFE	Caffeine	Stimulant
CBZ	Carbamazepine	Anticonvulsants
CIPRO	Ciprofloxacin	Antibiotics
CLARI	Clarithromycin	Antibiotics
CYCLO	Cyclophosphamide	Anticancer
DZP	Diazepam	Hypnotics
DIPH	Diphenhydramine	Antihistamines
DOM	Domperidone	Anti vomiting
ECO	Econazole	Antifungals
ENRO	Enrofloxacin	Antibiotics
ECBZ	EpoxyCarbamazepine	Metabolites
ERY	Erythromycine	Antibiotics
ESCI	Escitalopram	Antidepressants
FEN	Fenofibric acid	Lipid regulator
FLUCO	Fluconazole	Antifungals
FLUME	Flumequine	Antibiotics
FLUO	Fluoxetine	Antidepressants
FURO	Furosemide	Diuretic
GEM	Gemfibrozil	Lipid regulator
GLI	Glibenclamide	Antidiabetic
LAMO	Lamotrigine	Anticonvulsants
LIDO	Lidocaine	Anaesthetic
MEF	Mefenamic acid	Anti-inflammatories
METO	Metoprolol	Antihypertensives
METRO	Metronidazole	Antifungals
MICO	Miconazole	Antifungals
NALI	Nalidixic acid	Antibiotics
NOR	Norfloxacin	Antibiotics
OFLO	Ofloxacin	Antibiotics
OXZP	Oxazepam	Hypnotics
PROP	Propranolol	Antihypertensives
ROXI	Roxithromycin	Antibiotics
SAC	Saccharine	Sweeteners
SIL	Sildenafil	PDE5-I
SOTA	Sotalol	Antihypertensives
SPIRA	Spiramycin	Antibiotics
SFDZ	Sulfadiazine	Antibiotics
SMFZ	Sulfamethazine	Antibiotics
SFMX	Sulfamethoxazole	Antibiotics
SFP	Sulfapyridine	Antibiotics
THEO	Theophylline	Xanthines
THIA	Thiabendazole	Antifungals
TRA	Tramadol	Analgesics
TRIM	Trimethoprim	Antibiotics
TYL	Tylosin	Antibiotics
VEN	Venlafaxine	Antidepressants
VERA	Verapamil	Antihypertensives
WAR	Warfarin	Anticoagulant
XYL	Xylazine	Analgesics

Supplementary materials 5: Pharmaceuticals compounds concentrations in groundwater and WWTP effluent

All concentrations in ng.L⁻¹

“-”: Sample not analysed

“ND”: Not detected

“<MDL”: Below method detection limit

“<MQL”: Below method quantification limit

		ACEB		AMI		ATEN		ATOR		CAFE		CBZ	
		Conc	RSD (%)	Conc	RSD (%)	Conc	RSD (%)	Conc	RSD (%)	Conc	RSD (%)	Conc	RSD (%)
Water supply													
WS1	2021	ND		ND		ND		ND		<MQL		36.2	4.5
	2022	ND		ND		ND		ND		<MQL		18.2	1.7
WS2	2021	ND		ND		ND		ND		<MQL		52.5	1.6
	2022	ND		ND		ND		ND		<MQL		37.2	8.3
WS3	2021	ND		ND		ND		ND		8.3	9.6	16.8	0.7
	2022	ND		ND		ND		ND		ND		14.3	8.4
WS4	2021	ND		ND		ND		ND		<MQL		ND	
	2022	ND		ND		ND		ND		7.7	9.1	ND	
Villafranchian aquifer													
P1	2021	<MQL		ND		ND		ND		<MQL		471.9	1.7
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P2	2021	ND		ND		ND		ND		ND		272.0	1.0
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P3	2021	ND		ND		ND		ND		ND		25.5	4.2
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P4	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	ND		ND		ND		ND		ND		543.5	24.7
P5	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	ND		ND		ND		ND		ND		38.9	4.1
P6	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P7	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P8	2021	ND		ND		ND		ND		<MQL		ND	
	2022	<MDL		ND		ND		ND		<MQL	0.0	ND	
P9	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	ND		ND		ND		ND		ND		24.9	10.0
P10	2021	ND		ND		ND		<MDL		<MQL		<MDL	
	2022	ND		ND		ND		ND		ND		10.2	19.7
P11	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
Cretaceous karst aquifer													
P12	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P13	2021	ND		ND		ND		ND		ND		<MDL	
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S1	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	ND		ND		ND		ND		11.2	58.7	ND	
Urban effluent													
WWTP effluent	2021	57.4	2.6	281.1	7.2	<MQL		610.7	14.7	105.9	12.2	590.6	1.9
WWTP composite sample		85.4	13.7	ND		67.5	26.1	327.5	11.4	361.4	9.9	270.6	4.4

		CIPRO		CLARI		CYCLO		DZP		DIPH		DOM	
		Conc	RSD (%)	Conc	RSD (%)	Conc	RSD (%)	Conc	RSD (%)	Conc	RSD (%)	Conc	RSD (%)
Water supply													
WS1	2021	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
	2022	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
WS2	2021	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
	2022	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
WS3	2021	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
	2022	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
WS4	2021	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
	2022	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
Villafranchian aquifer													
P1	2021	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P2	2021	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P3	2021	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P4	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
P5	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
P6	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P7	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P8	2021	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
	2022	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
P9	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
P10	2021	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
	2022	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
P11	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
Cretaceous karst aquifer													
P12	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P13	2021	ND		<MDL		ND		ND		ND		ND	
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S1	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
Urban effluent													
WWTP effluent	2021	ND		ND		ND		4.5	18.0	63.7	2.5	ND	
WWTP composite sample		ND		11.7	20.6	ND		ND		86.4	11.7	ND	

		ECO		ENRO		ECBZ		ERY		ESCI		FEN	
		Conc	RSD (%)	Conc	RSD (%)	Conc	RSD (%)	Conc	RSD (%)	Conc	RSD (%)	Conc	RSD (%)
Water supply													
WS1	2021	ND		ND		4.0	10.5	ND		ND		ND	
	2022	ND		ND		2.4	4.2	ND		ND		ND	
WS2	2021	ND		ND		17.2	0.7	ND		ND		ND	
	2022	ND		ND		15.3	2.6	ND		ND		ND	
WS3	2021	ND		ND		10.1	3.5	ND		ND		ND	
	2022	ND		ND		8.1	11.2	ND		ND		ND	
WS4	2021	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
	2022	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
Villafranchian aquifer													
P1	2021	ND		ND		38.8	1.2	ND		ND		<MDL	
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P2	2021	ND		ND		24.6	4.2	ND		ND		ND	
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P3	2021	ND		ND		4.9	5.4	ND		ND		ND	
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P4	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	ND		ND		40.3	11.4	ND		ND		ND	
P5	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	ND		ND		8.5	8.2	ND		ND		ND	
P6	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P7	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P8	2021	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
	2022	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
P9	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	ND		ND		13.3	16.5	ND		ND		ND	
P10	2021	ND		ND		<MQL		ND		ND		ND	
	2022	ND		ND		7.1	9.9	ND		ND		ND	
P11	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
Cretaceous karst aquifer													
P12	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P13	2021	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S1	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
Urban effluent													
WWTP effluent	2021	ND		ND		119.7	0.7	49.8	9.0	14.6	2.1	<MQL	
WWTP composite sample		ND		ND		ND		62.8	62.5	81.2	22.6	1830.1	9.0

		FLUCO		FLUME		FLUO		FURO		GEM		GLI	
		Conc	RSD (%)	Conc	RSD (%)	Conc	RSD (%)	Conc	RSD (%)	Conc	RSD (%)	Conc	RSD (%)
Water supply													
WS1	2021	11.2	25.9	ND		ND		ND		ND		ND	
	2022	6.9	21.6	ND		ND		ND		ND		ND	
WS2	2021	33.2	5.1	ND		ND		ND		ND		ND	
	2022	17.3	3.5	ND		ND		ND		ND		ND	
WS3	2021	28.6	4.8	ND		ND		ND		ND		ND	
	2022	10.6	17.0	ND		ND		ND		ND		ND	
WS4	2021	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
	2022	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
Villafranchian aquifer													
P1	2021	397.0	0.4	ND		ND		<MDL		ND		ND	
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P2	2021	95.0	2.3	ND		ND		ND		ND		ND	
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P3	2021	81.3	11.3	ND		ND		ND		ND		ND	
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P4	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	250.7	15.8	ND		ND		ND		ND		ND	
P5	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	19.1	40.8	ND		ND		ND		ND		ND	
P6	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P7	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P8	2021	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
	2022	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
P9	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	11.0	24.7	ND		ND		ND		ND		ND	
P10	2021	<MQL		ND		ND		ND		ND		ND	
	2022	7.1	29.5	ND		ND		ND		ND		ND	
P11	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
Cretaceous karst aquifer													
P12	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P13	2021	<MQL		ND		ND		ND		ND		ND	
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S1	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
Urban effluent													
WWTP effluent	2021	76.5	1.5	14.6	8.9	25.6	25.0	<MQL		ND		ND	
WWTP composite sample		49.1	4.3	ND		ND		220.8	16.1	ND		ND	

		LAMO		LIDO		MEF		METO		METRO		MICO	
		Conc	RSD (%)	Conc	RSD (%)	Conc	RSD (%)	Conc	RSD (%)	Conc	RSD (%)	Conc	RSD (%)
Water supply													
WS1	2021	ND		<MQL		ND		ND		ND		ND	
	2022	ND		<MQL		ND		ND		ND		ND	
WS2	2021	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
	2022	<MQL		<MQL		ND		ND		ND		ND	
WS3	2021	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
	2022	ND		<MQL		ND		ND		ND		ND	
WS4	2021	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
	2022	ND		<MDL		ND		ND		ND		ND	
Villafranchian aquifer													
P1	2021	508.3	8.2	119.9	3.1	ND		<MDL		ND		ND	
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P2	2021	97.4	15.4	10.2	10.1	ND		ND		ND		ND	
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P3	2021	268.5	0.5	2.7	18.6	ND		ND		ND		ND	
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P4	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	224.8	29.2	4.4	43.3	ND		ND		ND		ND	
P5	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
P6	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P7	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P8	2021	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
	2022	ND		9.8	20.5	ND		ND		ND		ND	
P9	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	<MQL		ND		ND		ND		ND		ND	
P10	2021	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
	2022	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
P11	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
Cretaceous karst aquifer													
P12	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P13	2021	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S1	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
Urban effluent													
WWTP effluent	2021	541.3	7.4	173.1	1.4	<MQL		<MQL		ND		ND	
WWTP composite sample		1215.8	19.8	92.2	15.3	71.7	28.3	ND		ND		ND	

		NALI		NOR		OFLO		OXZP		PROP		ROXI	
		Conc	RSD (%)	Conc	RSD (%)	Conc	RSD (%)	Conc	RSD (%)	Conc	RSD (%)	Conc	RSD (%)
Water supply													
WS1	2021	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
	2022	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
WS2	2021	ND		ND		ND		ND		<MDL		ND	
	2022	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
WS3	2021	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
	2022	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
WS4	2021	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
	2022	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
Villafranchian aquifer													
P1	2021	ND		ND		ND		70.0	8.4	<MDL		ND	
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P2	2021	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P3	2021	ND		ND		ND		ND		<MDL		ND	
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P4	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
P5	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
P6	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P7	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P8	2021	ND		ND		ND		ND		<MDL		ND	
	2022	ND		ND		<MDL	20.2	ND		ND		ND	
P9	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
P10	2021	ND		ND		ND		ND		<MDL		ND	
	2022	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
P11	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
Cretaceous karst aquifer													
P12	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P13	2021	ND		ND		ND		ND		<MQL		ND	
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S1	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
Urban effluent													
WWTP effluent	2021	ND		ND		385.8	7.1	395.2	3.3	105.3	5.5	ND	
WWTP composite sample		ND		ND		326.7	52.6	ND		416.9	3.4	ND	

		SAC		SIL		SOTA		SPIRA		SFDZ		SMFZ	
		Conc	RSD (%)	Conc	RSD (%)	Conc	RSD (%)	Conc	RSD (%)	Conc	RSD (%)	Conc	RSD (%)
Water supply													
WS1	2021	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
	2022	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
WS2	2021	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
	2022	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
WS3	2021	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
	2022	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
WS4	2021	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
	2022	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
Villafranchian aquifer													
P1	2021	<MQL		ND		76.8	8.2	ND		ND		ND	
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P2	2021	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P3	2021	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P4	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
P5	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
P6	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P7	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P8	2021	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
	2022	154.3	22.1	ND		ND		ND		ND		ND	
P9	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
P10	2021	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
	2022	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
P11	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
Cretaceous karst aquifer													
P12	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P13	2021	<MQL		ND		ND		ND		ND		ND	
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S1	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
Urban effluent													
WWTP effluent	2021	15.6	16.3	ND		1628.9	9.3	ND		ND		ND	
WWTP composite sample		ND		ND		2392.3	7.2	54.5	28.3	ND		ND	

		SFMX		SFP		THEO		THIA		TRA		TRIM	
		Conc	RSD (%)	Conc	RSD (%)	Conc	RSD (%)	Conc	RSD (%)	Conc	RSD (%)	Conc	RSD (%)
Water supply													
WS1	2021	<MQL		ND		ND		ND		ND		ND	
	2022	<MQL		ND		ND		ND		ND		ND	
WS2	2021	<MQL		ND		ND		ND		1.1	6.7	ND	
	2022	2.4	29.8	ND		ND		ND		ND		ND	
WS3	2021	<MQL		ND		ND		ND		1.2	12.0	ND	
	2022	2.0	24.6	ND		ND		ND		ND		ND	
WS4	2021	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
	2022	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
Villafranchian aquifer													
P1	2021	15.4	9.9	<MDL		ND		<MQL		328.9	3.7	ND	
	2022	-	-	-		-		-		-		-	
P2	2021	6.7	9.8	ND		ND		ND		22.8	4.2	ND	
	2022	-	-	-		-		-		-		-	
P3	2021	<MDL		ND		ND		ND		11.9	5.0	ND	
	2022	-	-	-		-		-		-		-	
P4	2021	-	-	-		-		-		-		-	
	2022	10.6	12.3	ND		ND		ND		ND		ND	
P5	2021	-	-	-		-		-		-		-	
	2022	<MDL		ND		ND		ND		ND		ND	
P6	2021	-	-	-		-		-		-		-	
	2022	-	-	-		-		-		-		-	
P7	2021	-	-	-		-		-		-		-	
	2022	-	-	-		-		-		-		-	
P8	2021	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
	2022	ND		ND		ND		ND		1.0	20.9	ND	
P9	2021	-	-	-		-		-		-		-	
	2022	5.2	5.7	ND		ND		ND		ND		ND	
P10	2021	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
	2022	<MDL		ND		ND		ND		0.7	29.3	ND	
P11	2021	-	-	-		-		-		-		-	
	2022	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
Cretaceous karst aquifer													
P12	2021	-	-	-		-		-		-		-	
	2022	-	-	-		-		-		-		-	
P13	2021	ND		ND		ND		ND		2.0	13.2	ND	
	2022	-	-	-		-		-		-		-	
S1	2021	-	-	-		-		-		-		-	
	2022	ND		ND		ND		ND		ND		ND	
Urban effluent													
WWTP effluent	2021	151.5	12.7	<MQL		ND		20.6	5.8	885.5	13.1	94.3	1.5
WWTP composite sample		301.1	3.8	ND		ND		27.1	14.0	ND		254.4	74.6

		TYL		VEN		VERA		WAR		XYL	
		Conc	RSD (%)	Conc	RSD (%)	Conc	RSD (%)	Conc	RSD (%)	Conc	RSD (%)
Water supply											
WS1	2021	ND		ND		ND		ND		ND	
	2022	ND		ND		ND		ND		ND	
WS2	2021	ND		ND		ND		ND		ND	
	2022	ND		ND		ND		ND		ND	
WS3	2021	ND		ND		ND		ND		ND	
	2022	ND		ND		ND		ND		ND	
WS4	2021	ND		ND		ND		ND		ND	
	2022	ND		ND		ND		ND		ND	
Villafranchian aquifer											
P1	2021	ND		<MQL		ND		ND		ND	
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P2	2021	ND		ND		ND		ND		ND	
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P3	2021	ND		ND		ND		ND		ND	
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P4	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	ND		ND		ND		ND		ND	
P5	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	ND		ND		ND		ND		ND	
P6	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P7	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P8	2021	ND		ND		ND		ND		ND	
	2022	ND		<MDL		ND		ND		ND	
P9	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	ND		ND		ND		ND		ND	
P10	2021	ND		ND		ND		ND		ND	
	2022	ND		<MDL		ND		ND		ND	
P11	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	ND		ND		ND		ND		ND	
Cretaceous karst aquifer											
P12	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P13	2021	ND		ND		ND		ND		ND	
	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S1	2021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2022	ND		ND		ND		ND		ND	
Urban effluent											
WWTP effluent	2021	ND		75.3	5.2	1763.1	7.5	<MQL		ND	
WWTP composite sample		ND		542.8	2.3	461.9	20.9	ND		ND	

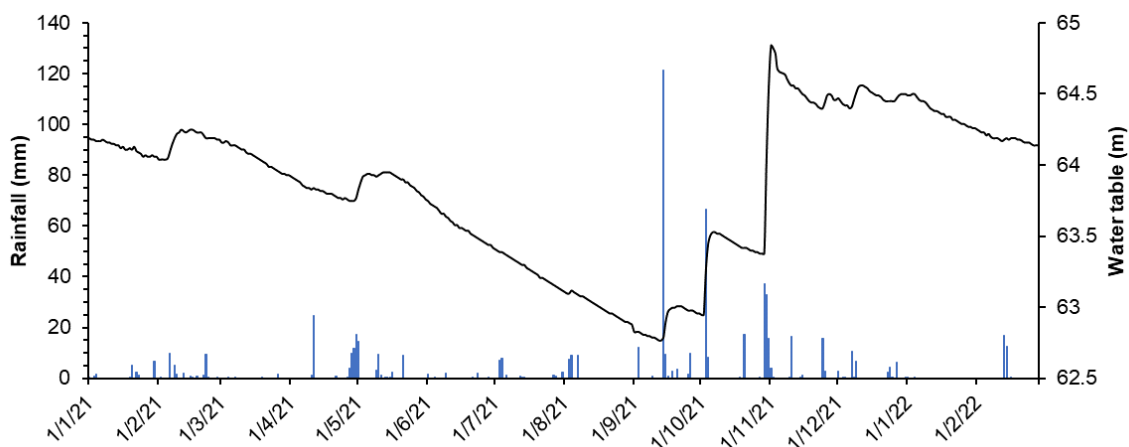
**Supplementary materials 6: Limits of detection (LOD) and limits of quantification (LOQ)
for each organic compound**

	LOD	LOQ
ACEB	1.2	4.2
AMI	10.6	35.3
ATEN	17.6	58.8
ATOR	5.1	17.0
CAFE	1.9	6.5
CBZ	2.2	7.5
CIPRO	265.4	884.8
CLARI	1.3	4.5
CYCLO	3.0	6.0
DZP	3.0	6.0
DIPH	4.5	15.1
DOM	3.0	6.0
ECO	3.0	6.0
ENRO	3.0	6.0
ECBZ	0.5	1.7
ERY	1.2	4.0
ESCI	2.5	8.4
FEN	40.7	135.7
FLUCO	1.2	4.1
FLUME	3.0	6.0
FLUO	3.0	6.0
FURO	10.3	33.8
GEM	3.0	6.0
GLI	3.0	6.0
LAMO	4.7	15.6
LIDO	0.7	2.3
MEF	9.7	32.4
METO	3.0	6.0
METRO	3.0	6.0
MICO	3.0	6.0
NALI	3.0	6.0
NOR	3.0	6.0
OFLO	11.6	38.8
OXZP	3.0	6.0
PROP	9.9	33.0
ROXI	3.0	6.0
SAC	2.8	9.3
SIL	0.2	0.5
SOTA	29.3	97.5
SPIRA	4.7	15.7
SFDZ	3.0	6.0
SMFZ	3.0	6.0
SFMX	1.4	4.6
SFP	3.0	6.0
THEO	3.0	6.0
THIA	0.8	2.8
TRA	0.2	0.6
TRIM	12.8	42.6
TYL	3.0	6.0
VEN	3.0	9.9
VERA	70.9	236.3
WAR	3.0	6.0
XYL	3.0	6.0

Supplementary materials 7: REE elements concentrations used for Gd/Gd*

<i>Concentrations in ng.L⁻¹</i>	146 Nd [No Gas]		157 Gd [He]		163 Dy [No Gas]	
	<i>Conc</i>	<i>RSD (%)</i>	<i>Conc</i>	<i>RSD (%)</i>	<i>Conc</i>	<i>RSD (%)</i>
Water supply						
WS1	3.43	18.6	3.30	47.8	1.13	56.0
WS2	5.41	15.3	9.54	14.3	1.18	11.0
WS3	25.56	3.2	11.92	5.2	4.47	13.3
WS4	4.74	7.0	1.23	50.7	1.36	15.9
Villafranchian aquifer						
P1	0.56	51.1	535.11	1.3	0.89	23.5
P2	0.21	80.3	67.64	6.2	0.22	83.1
P3	1.97	35.4	26.68	4.1	0.80	21.2
P4	0.02	778.8	83.98	2.5	0.02	196.6
P5	17.13	3.7	12.30	15.6	3.23	17.0
P6	18.58	2.2	5.06	14.7	3.75	19.0
P7	14.08	10.7	12.97	9.7	3.52	17.7
P8	12.73	25.0	2.54	26.9	3.96	64.2
P9	7.10	6.6	8.82	9.4	2.02	11.7
P10	6.61	15.0	7.01	14.4	1.82	16.0
P11	4.52	13.0	2.36	30.9	1.28	26.1
Cretaceous karst aquifer						
P12	0.10	102.1	0.47	52.4	0.04	72.1
P13	3.60	7.9	6.60	6.4	0.88	21.6

Supplementary materials 8: relationship between groundwater levels and rainfall



Variations in the water table level (black line) and the rainfall amount (blue bars) in 2021. Water table was collected from a monitored piezometer located in the study area (piezometer BSS002ETYR, data available at <https://ades.eaufrance.fr/>). Rainfall data is available at <http://pub-litheque.meteo.fr/>.

8. Résumé étendu

Bonnière, A., Khaska, S., Le Gal La Salle, C., Ressouche, S., Villesseche, D. & Verdoux, P., 2023. *L'approche par multi-traçage géochimique et isotopique comme outil de gestion pour évaluer la vulnérabilité des eaux souterraines face aux contaminations ponctuelles et diffuses : exemple d'application sur la nappe de la Vistrenque*. Colloque "Gestion des eaux souterraines" Bordeaux 2023, 6 p.

Colloque "Gestion des eaux souterraines" Bordeaux - 2023
--

Résumé étendu

Titre
<i>L'approche par multi-traçage géochimique et isotopique comme outil de gestion pour évaluer la vulnérabilité des eaux souterraines face aux contaminations ponctuelles et diffuses : exemple d'application sur la nappe de la Vistrenque</i>
Nom des auteurs
<i>Antoine BONNIÈRE⁽¹⁾ ; Somar KHASKA⁽¹⁾ ; Corinne LE GAL LA SALLE⁽¹⁾ ; Sophie RESSOUCHE⁽²⁾ ; David VILLESSECHE⁽²⁾ ; Patrick VERDOUX⁽¹⁾</i>
Affiliation
<i>(1) Univ. Nîmes, EA 7352 CHROME, rue du Dr Georges Salan, 30021 Nîmes, France</i> <i>(2) EPTB Vistre Vistrenque - Pôle Eaux souterraines, 2 bis rue entre vignes, 30470, Aimargues, France</i>

Introduction

Dans un contexte global de changement climatique et d'accroissement des besoins en eau, les pressions sur les ressources en eaux souterraines se multiplient, tant sur les aspects quantitatifs que qualitatifs. Les activités anthropiques, telles que les intrants agricoles ou les rejets urbains, domestiques et industriels, peuvent être à l'origine de contaminations ponctuelles et/ou diffuses des eaux souterraines. Selon le type d'activité, des contaminants spécifiques sont introduits dans l'environnement (dans le sol ou les eaux de surface) et transférés vers la nappe (Burri *et al.*, 2019).

Plusieurs types de contaminants sont ainsi détectés dans les eaux souterraines et peuvent engendrer des pollutions impactant les captages d'alimentation en eau potable (AEP). Dans les zones agricoles, des pollutions diffuses en nitrates et pesticides mettent en péril les captages AEP. La gestion des eaux usées peut également être source de contaminants dits "émergents" dans l'environnement. Par exemple, des résidus pharmaceutiques sont retrouvés aussi bien dans les eaux de surface que dans les eaux souterraines (Morin-Crini *et al.*, 2022).

Des recherches doivent alors être conduites dans le cadre d'une démarche de restauration de la qualité des masses d'eau souterraine. Pour cela, il est important de connaître l'origine précise de la pollution pour pouvoir construire un plan d'actions adapté visant à restaurer la ressource. La complexité d'une étude de l'origine des contaminants sur une zone d'alimentation de captage réside en la difficulté de relier la contamination observée à ou aux sources existantes. En effet, faire le lien entre la source de contamination et le point d'observation s'avère parfois difficile au vu des sources multiples pouvant être présentes sur la zone d'étude.

Dans un contexte où plusieurs sources de contamination se superposent, une approche par multi-traçage géochimique et isotopique peut être envisagée. Nous présenterons ici l'approche multi-traceurs pour caractériser l'origine urbaine ou agricole des contaminants au travers d'un cas d'application à la nappe de la Vistrenque.

Présentation de la zone d'étude

La nappe de la Vistrenque, située dans le Gard, est une source majeure d'eau potable pour les communes de Nîmes Métropole. Elle correspond à une nappe alluviale composée de sables et cailloutis du Villafranchien, déposés par l'ancien lit du Rhône. Son épaisseur varie de l'amont vers l'aval, de 15 à 30 m en moyenne. La nappe est bordée sur sa partie nord-ouest par l'aquifère karstique des calcaires des garrigues. Les deux aquifères sont mis en contact par la faille de Nîmes, d'orientation NNE-SSW. L'aquifère est majoritairement libre, localement sous couverture de limons ou colluvions et devient confiné vers l'aval sous une couche de sédiments quaternaires. La nappe de la Vistrenque est alimentée par recharge directe avec les

précipitations dans sa partie libre. Une recharge latérale par le karst est également observée à proximité de la Garrigue (Poul *et al.*, 1970, Sassine *et al.*, 2015). La plaine de la Vistrenque est majoritairement occupée par des activités agricoles, engendrant une pression vis à vis des nitrates et pesticides. En 1994, la nappe est déclarée zone vulnérable aux nitrates par l'arrêté préfectoral au titre de la "Directive Nitrates". Actuellement 16 opérations "captages prioritaires" ont été définis sur les nappes Vistrenque et Costières pour mener des actions de restauration de la qualité de l'eau sur les paramètres nitrates et phytosanitaires.

La zone d'étude présentée ici correspond à la partie amont de la nappe de la Vistrenque. La zone des captages prioritaires de Lédenon et Meynes comporte 4 captages AEP avec des teneurs dépassant le seuil réglementaire des 50 mg/L en nitrates pour 2 d'entre eux. L'occupation du sol de l'aire d'alimentation de captages (AAC) est dominée par l'agriculture. Les zones agricoles couvrent 65% de l'AAC, dont la moitié correspond à des parcelles viticoles. En plus de l'agriculture traditionnelle, un site agro-industriel (semencier) est implanté au centre du site d'étude. En parallèle des potentielles sources agricoles, une station de traitement des eaux usées (STEU), de 1500 équivalent habitant, rejette en moyenne 150 m³/jours d'effluents d'eaux usées traitées dans un fossé d'évacuation au centre de la zone d'étude.

Méthodologie de l'étude

Afin de caractériser l'origine des contaminants sur l'AAC, des prélèvements ont été effectués sur 17 points d'eau souterraine, 15 points d'eau de surface (sources, fossés et cours d'eau) et 5 effluents d'eaux usées traitées (effluents en sortie de la STEU et rejet d'assainissement non collectif - ANC).

Les deux formations aquifères cibles de l'étude sont les calcaires hauteriviens et barrémiens des garrigues et les alluvions villafranchiennes de la Vistrenque sub-affleurantes ou sous couverture de colluvions.

Les eaux souterraines ont été prélevées une première fois entre mai et juillet 2021, puis une seconde fois entre septembre et novembre 2022. Les cours d'eau étaient à sec pendant la première campagne estivale et ont été prélevés en janvier 2022. Les effluents de la STEU ont été prélevés en été 2021 et hiver 2022.

Afin d'étudier l'origine des contaminants sur l'AAC, plusieurs outils géochimiques et isotopiques ont été utilisés :

- les traceurs élémentaires comme les concentrations en nitrates et chlorures,
- les isotopes stables de l'azote et de l'oxygène des nitrates ($\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$),
- les isotopes du bore ($\delta^{11}\text{B}$),

- l'analyse des pesticides et résidus pharmaceutiques.

Le détail pour chacun de ces traceurs est présenté dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Méthodes et instruments analytiques pour les différents traceurs utilisés.

Analyse	Laboratoire	Instrument & Méthode
Éléments majeurs et mineurs en solution	Université de Nîmes, Laboratoire CHROME	Chromatographie ionique (Metrohm 930 Compact IC Flex)
Concentrations en Bore	Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP)	ICP-OES/AES (JY2000)
$\delta^{11}\text{B}$	Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP)	MC-ICP-MS (Neptune, Thermo Scientific)
$\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$	Institut d'écologie et des sciences de l'environnement (iEES Paris)	IRMS (Delta Vplus, Thermo Scientific)
Molécules organiques (pesticides et résidus pharmaceutiques)	Université de Nîmes, Laboratoire CHROME	HPLC-MS/MS (Shimadzu LCMS-8040)

Résultats et interprétations

Traceurs géochimiques

Une première approche pour caractériser les pôles géochimiques présents au niveau du site d'étude consiste à analyser les éléments majeurs (chlorures Cl^- , sodium Na^+ , potassium K^+ , magnésium Mg^{2+} , calcium Ca^{2+} et sulfates SO_4^{2-}) et mineurs (nitrates NO_3^- , ammonium NH_4^+ et bromures Br^-) en solution.

Le chlorure est un élément conservatif présent naturellement dans l'environnement. En le comparant aux autres éléments, il est possible de dégager des tendances ou des droites de mélange.

L'eau en amont de l'AAC dans la formation karstique est peu chargée en chlorures et nitrates. Plus au sud, les concentrations en chlorures des eaux de la nappe du villafranchien varient significativement de 17,7 à 102,8 mg/L et augmentent autour du centre de la zone d'étude. La concentration en chlorures de l'effluent de la station d'épuration en été est la plus élevée avec 212,7 mg/L de Cl^- .

Les nitrates sont des éléments mineurs présents naturellement à de faibles concentrations dans l'environnement (<10 mg/L). Les intrants anthropiques d'origine agricole (engrais synthétiques, fumier, etc.), urbaine (eaux usées), ou industrielle (e.g. sites gaziers) peuvent

entraîner une augmentation des concentrations en azote jusqu'à obtenir des concentrations en nitrates supérieures aux normes de potabilité. Au niveau du site d'étude, les concentrations en nitrates montrent une forte variabilité. Les concentrations en NO_3^- observées varient entre 3,6 mg/L au niveau de l'effluent de la STEU et 81,7 mg/L au niveau du site agro-industriel.

Les échantillons ont été reporté dans un diagramme des concentrations en nitrate en fonction des chlorures (Figure 1). Différents pôles peuvent être définis :

- le pôle recharge : correspond aux précipitations, avec de faibles concentrations en Cl^- et NO_3^- ;
- le pôle urbain : correspond aux effluents de la STEU, avec peu de NO_3^- mais de fortes concentrations en Cl^- ;
- le pôle agricole : correspond aux points en amont piézométrique du site agroindustriel, avec une faible valeur en Cl^- et 30 mg/L de NO_3^- en moyenne ;
- le pôle agro-industriel théorique : correspondrait à la signature en Cl^- et NO_3^- au niveau du site agro-industriel, par interpolation.

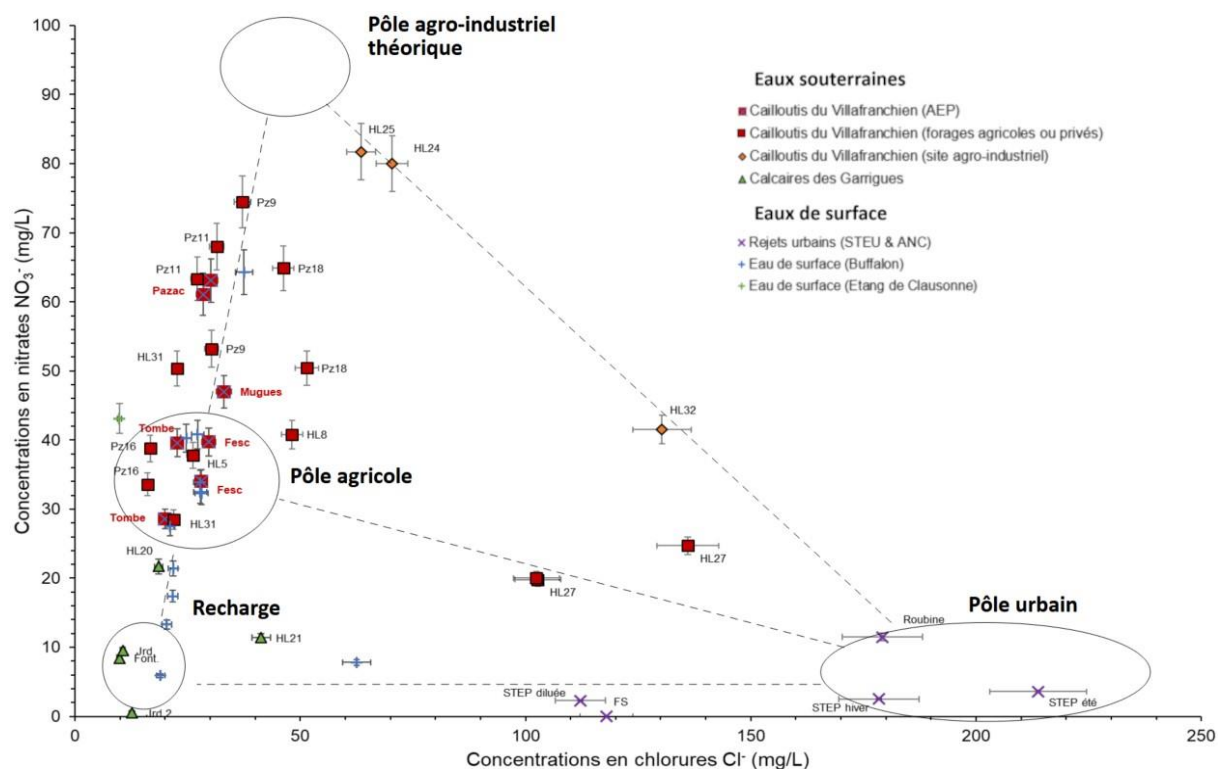


Figure 1 : Modèle conceptuel des mélanges entre les pôles géochimiques de l'AAC sur fond de graphique NO_3^- vs Cl^- (mg/L). (err.5%).

Sur base de cette projection, les captages AEP ne semblent pas être affectés par le pôle eaux usées urbaines. Les captages avec les concentrations les plus élevées se rapprochent du pôle riche en nitrates qui pourrait correspondre à une source de contamination locale par les activités du site agro-industriel.

Traceurs isotopiques

Les traceurs isotopiques peuvent être utilisés afin d'affiner les tendances observées.

Les nitrates, de formule chimique NO_3^- , sont obtenus par combinaison de 2 isotopes de l'azote (^{14}N et ^{15}N) et 3 isotopes de l'oxygène (^{16}O , ^{17}O et ^{18}O). Les isotopes l'azote et de l'oxygène des nitrates sont des traceurs d'origine et de transformation de l'ion nitrate permettant de différencier (Kendall, 1998) :

- les nitrates atmosphériques ;
- les engrais agricoles ;
- des nitrates produits par nitrification :
 - o des eaux usées animales/humaines ; o du NH_4^+ des engrais et précipitations ; o de la nitrification issue de la matière organique des sols.

Le bore (B) est un oligo-élément présent naturellement dans l'environnement. Le $\delta^{11}\text{B}$ exprime le ratio entre les isotopes ^{10}B et ^{11}B . Le couplage des isotopes du bore avec le $\delta^{15}\text{NNO}_3^-$ doit permettre de différencier l'origine des nitrates en faisant la distinction entre les nitrates issus d'engrais synthétiques (minéraux), d'engrais organiques (fumier, lisier, fientes) ou d'effluents urbains (STEU ou ANC) (Widory *et al.*, 2004).

Sur le secteur d'étude, l'analyse des isotopes des nitrates des eaux des formations du Villafranchien montre des valeurs comprises entre 2,9 et 8,5 ‰ vs Air- N_2 en $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$. Les rapports isotopiques du $\delta^{11}\text{B}$ montrent une variabilité significative allant de 4,7 à 33,6 ‰ vs NBS 951.

Le couplage des isotopes de l'azote et du bore permet de mettre en évidence les sources potentielles de nitrates. Ici, trois des captages AEP montrent une tendance vers une signature de nitrates issus de la nitrification d'engrais minéraux. Le quatrième captage montre lui une signature en nitrates similaire aux signatures isotopiques d'engrais organiques de fumier.

Enfin, les trois forages les plus proches de la zone de rejet de l'effluent de la station d'épuration (HL25, HL27 et HL32, Fig.1) montrent une tendance vers une signature isotopique similaire aux signatures isotopiques des effluents de station de traitement des eaux usées d'origine urbaine.

Les traceurs isotopiques confirment les observations faites avec les traceurs géochimiques. Les captages AEP semblent impactés par des nitrates d'origine agricole, principalement issus d'engrais synthétiques.

Traceurs organiques

Les traceurs géochimiques et isotopiques ont mis en évidence une signature d'effluents d'eaux usées urbaines dans la nappe sur au moins trois forages. Bien que n'étant pas à l'origine de la pollution en nitrates, l'infiltration d'effluents urbains peut être une source potentielle de contaminants émergents sur les eaux souterraines du secteur d'étude.

Certains résidus pharmaceutiques peuvent être utilisés comme traceurs organiques pour contraindre l'étendue du panache. La carbamazépine est un antiépileptique et une molécule persistante pouvant être retrouvée dans les nappes (Clara et al., 2004). Ici, les concentrations en carbamazépine sur les eaux souterraines varient de 0 à 1000 ng/L. Ces résidus pharmaceutiques, ainsi qu'un cortège d'autres molécules organiques, ont été détectés sur trois des captages AEP (moyenne de 30 ng/L pour la somme de carbamazépine et son métabolite l'époxy-carbamazépine).

Conclusion

La comparaison des différents traceurs étudiés a permis de mettre en évidence la présence d'une forte contamination agricole diffuse à laquelle se superpose une source de pollution ponctuelle localisée au centre de la zone d'étude. La signature en $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ et $\delta^{11}\text{B}$ des captages AEP semble être impactée par des nitrates issus d'engrais synthétiques. Cependant, la combinaison du $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$, des pharmaceutiques et $\delta^{11}\text{B}$ indique la présence d'une infiltration d'effluents traités d'eau de STEU au droit de la zone d'étude.

L'utilisation de l'approche multi-traceurs permet une meilleure compréhension de l'origine des contaminants. Les traceurs géochimiques permettent d'identifier les différents pôles géochimiques présents et de sélectionner ainsi les traceurs isotopiques adéquats. L'origine des contaminants peut alors être confirmée par l'utilisation de traceurs isotopiques tels que les isotopes stables de l'azote et du bore. Selon le site d'étude, des traceurs complémentaires, tels que les traceurs organiques, peuvent permettre de mieux contraindre l'origine des contaminants.

Références

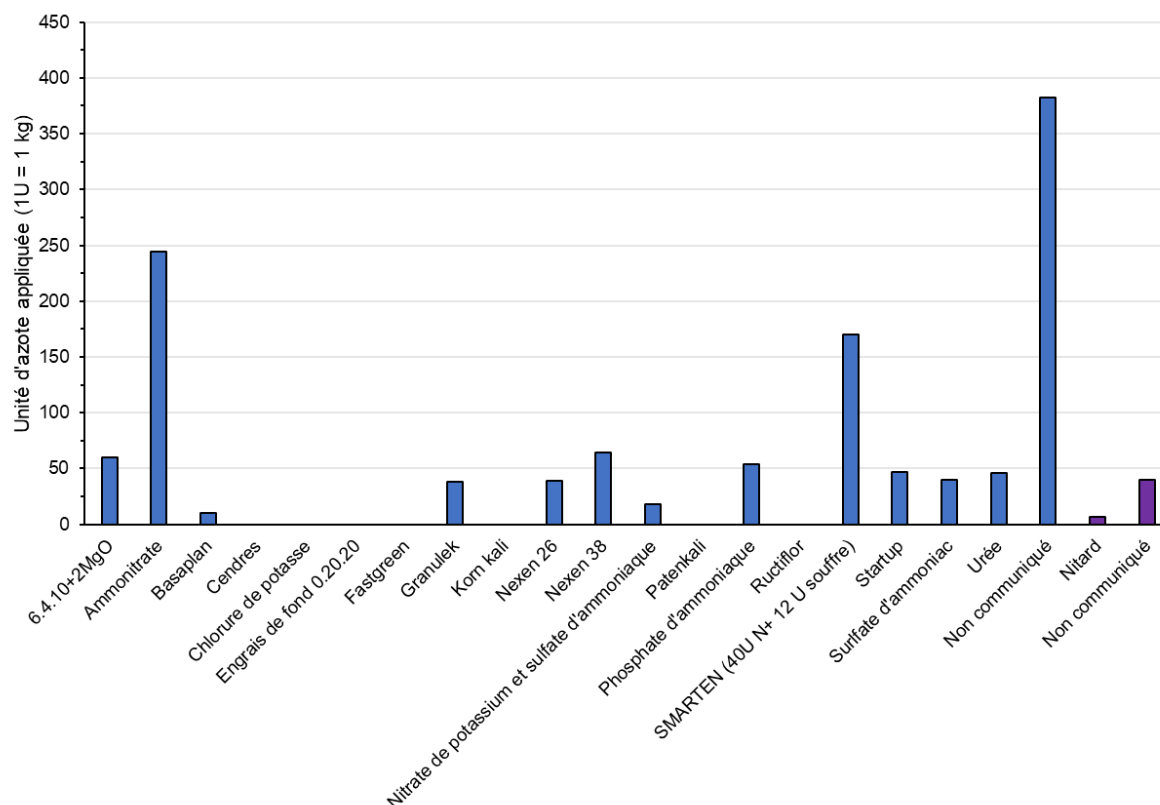
- Burri, N.M., Weatherl, R., Moeck, C. and Schirmer, M., 2019. A review of threats to groundwater quality in the anthropocene. *Science of the Total Environment*, 684, pp.136-154.
- Clara, M., Strenn, B. and Kreuzinger, N., 2004. Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: investigations on the behaviour of

carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration. *Water research*, 38(4), pp.947-954.

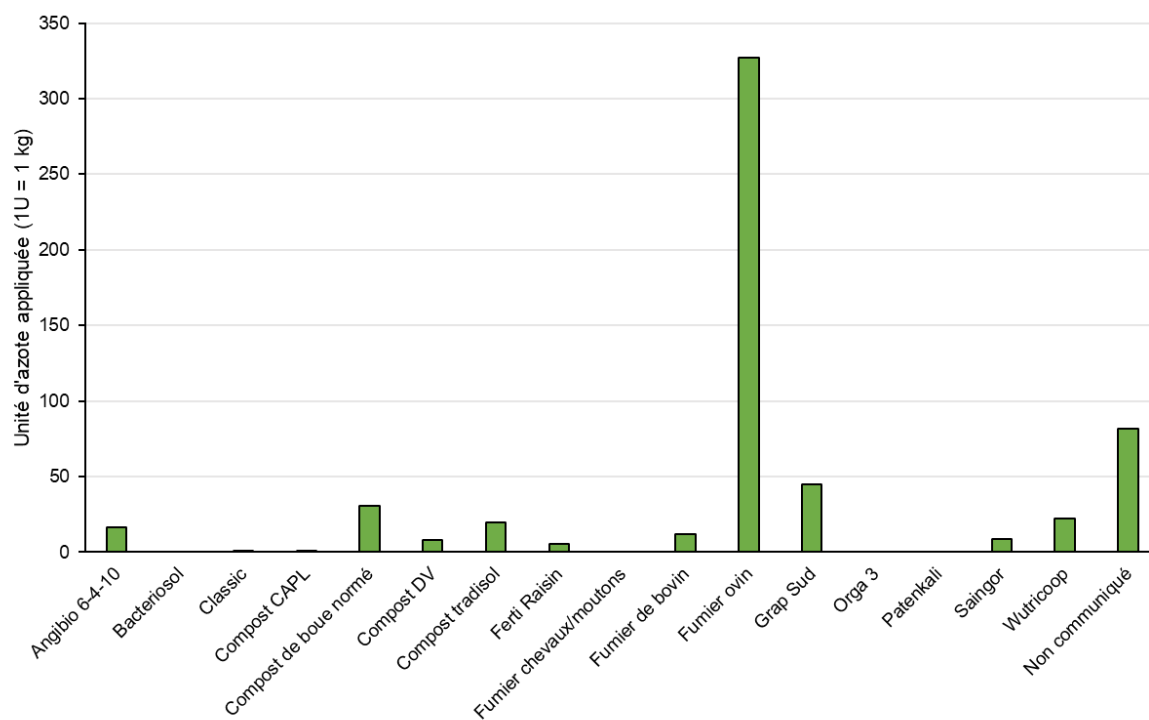
- Kendall, C., 1998. Tracing nitrogen sources and cycling in catchments. In *Isotope tracers in catchment hydrology* (pp. 519-576). Elsevier.
- Morin-Crini, N., Lichtfouse, E., Liu, G., Balaram, V., Ribeiro, A.R.L., Lu, Z., Stock, F., Carmona, E., Teixeira, M.R., Picos-Corrales, L.A. and Moreno-Pirajan, J.C., 2022. Worldwide cases of water pollution by emerging contaminants: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 20(4), pp.2311-2338.
- Poul, X., Bayer, F., Buard, C., 1975. Etude hydrogéologique de la Costière – Vistrenque (Gard). Rapport BRGM 75 SGN 220 LRO, 120 p.
- Sassine, L., Khaska, M., Ressouche, S., Simler, R., Lancelot, J., Verdoux, P. and La Salle, C.L.G., 2015. Coupling geochemical tracers and pesticides to determine recharge origins of a shallow alluvial aquifer: case study of the Vistrenque hydrogeosystem (SE France). *Applied Geochemistry*, 56, pp.11-22.
- Widory, D., Kloppmann, W., Chery, L., Bonnin, J., Rochdi, H. and Guinamant, J.L., 2004. Nitrate in groundwater: an isotopic multi-tracer approach. *Journal of contaminant hydrology*, 72(1-4), pp.165-188.

9. Détail des engrais appliqués sur le secteur de Lédenon

Engrais synthétiques (en bleu) et organo-synthétiques (en violet)



Engrais organiques (en vert)



10. Évaluation des différents traceurs

Évaluation des traceurs pour une pollution d'origine agricole

Traceurs	Type	Agricole						Score total
		Pollution diffuse			Pollution locale			
		<i>Origine</i>	<i>Transfert</i>	<i>Processus</i>	<i>Origine</i>	<i>Transfert</i>	<i>Processus</i>	
Éléments majeurs	geo/geo	1	0	1	1	0	0	-3
Br/Cl	geo/geo	0	1	0	0	0	0	-1
NO ₃ ⁻ /Cl ⁻	geo/geo	1	0	1	1	0	1	-4
δ ¹⁵ N/δ ¹⁸ O	iso/iso	1	1	1	1	1	1	-6
δ ¹⁵ N/δ ¹¹ B	iso/iso	1	0	0	1	0	0	-2
Pesticides	org/org	1	0	0	1	0	0	-2
Gd/pharma	org/org	0	0	0	1	1	0	-2
δ ¹¹ B/CBZ	iso/org	0	0	0	0	0	0	0
δ ¹¹ B/B	iso/geo	1	1	0	1	1	0	-4
δ ¹¹ B/pesti	iso/org	1	1	0	0	0	0	-2
NO ₃ ⁻ ext. sols	sols	1	1	1	1	1	1	-6
δ ¹⁵ N ext. sols	sols	1	1	1	1	1	1	-6

Évaluation des traceurs pour une pollution d'origine urbaine

Traceurs	Type	Urbain						Score total
		Pollution diffuse			Pollution locale			
		<i>Origine</i>	<i>Transfert</i>	<i>Processus</i>	<i>Origine</i>	<i>Transfert</i>	<i>Processus</i>	
Éléments majeurs	geo/geo	1	0	1	1	0	0	3
Br/Cl	geo/geo	1	1	0	1	1	0	4
NO ₃ ⁻ /Cl ⁻	geo/geo	1	1	0	1	1	0	4
δ ¹⁵ N/δ ¹⁸ O	iso/iso	0	1	1	0	0	1	3
δ ¹⁵ N/δ ¹¹ B	iso/iso	1	0	1	1	0	1	4
Pesticides	org/org	1	0	0	1	0	0	2
Gd/pharma	org/org	1	1	1	1	1	0	5
δ ¹¹ B/CBZ	iso/org	1	1	1	1	0	1	5
δ ¹¹ B/B	iso/geo	1	1	0	0	0	0	2
δ ¹¹ B/pesti	iso/org	1	0	0	0	0	0	1
NO ₃ ⁻ ext. sols	sols	0	0	0	0	1	0	1
δ ¹⁵ N ext. sols	sols	0	0	0	0	1	0	1

« J : Nous prenons chaque saison davantage la couleur de ce qui nous traverse ».
Alain Damasio, La Horde du Contrevent (2004)

Résumé

Les masses d'eaux souterraines soutiennent 65% de l'alimentation en eau potable en France. L'accroissement des pressions anthropiques entraîne des pollutions des eaux et la fermeture de captages. La diversité des pollutions existantes et l'apparition de contaminants émergents requièrent une compréhension globale du fonctionnement des masses d'eau souterraine. La mise en place de plan d'actions par les collectivités et gestionnaires de la ressource nécessite d'identifier les origines des contaminants et de définir les zones vulnérables avec précision. L'objectif de ce travail consiste en la mise en place d'une approche multi-traceurs sur la nappe de la Vistrenque (Gard), afin d'étudier l'origine et le transfert des contaminants. Les analyses portent sur les traceurs naturels d'origine de l'eau (les éléments majeurs, mineurs et traces), les isotopes stables de la molécule d'eau ($\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$), les isotopes stables de l'azote des nitrates $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$, l'isotope du bore $\delta^{11}\text{B}$, le gadolinium (Gd), ainsi que sur un cortège de molécules organiques incluant pesticides et résidus médicamenteux, servant eux-mêmes de traceurs. L'application de cette approche multi-traceurs a permis l'identification de l'origine des nitrates sur des zones de captages prioritaires présentant une superposition de sources de nitrate d'origines agricoles et urbaines. L'analyse de la signature isotopique en $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ des nitrates facilement mobilisables des sols s'est montrée être un outil efficace pour caractériser les pollutions azotées en contexte agricole. En comparant les signatures isotopiques des sols et des eaux souterraines, les parcelles à l'origine de la contamination ont été identifiées. En plus d'une contamination agricole, l'infiltration d'un panache d'effluent de station d'épuration dans la nappe a montré l'importance de l'étude des résidus pharmaceutiques et la vulnérabilité des aquifères face aux contaminants émergents. L'ensemble de ces observations a permis de poser les bases pour transposer cette approche à d'autres secteurs d'étude, en se focalisant sur l'opérationnalité de l'approche par multi-traçage géochimique, isotopique et organique.

Abstract

In France, groundwater supports 65% of the drinking water supply. The increasing pressures of human activities lead to water pollution and the closure of water supply wells. The diversity of existing pollutants and the emergence of new contaminants require a comprehensive understanding of the functioning of groundwater bodies. The implementation of action plans by local authorities and resource managers requires identifying the origins of contaminants and defining vulnerable areas with precision. The objective of this work is to establish a multi-tracer approach on the Vistrenque aquifer (France, Gard), to study the origin and transfer of contaminants. Analyses include natural tracers of water origin (major, minor, and trace elements), stable isotopes of water molecules ($\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$), stable nitrogen isotopes of nitrates $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$, boron isotope $\delta^{11}\text{B}$, gadolinium (Gd), as well as a range of organic molecules including pesticides and pharmaceutical residues, serving as tracers themselves. Using this multi-tracer approach, it was possible to identify the origin of nitrates in water catchment areas where agricultural and urban nitrate sources overlap. Analysis of the isotopic signature in $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ of easily mobilized nitrates in soils has proved to be an effective tool for characterizing nitrogen pollution in an agricultural context. The land parcels responsible for contamination were identified, based on the comparison of the isotopic signatures of soils and groundwater. In addition to agricultural contamination, the infiltration of an urban effluent plume from a wastewater treatment plant into the aquifer highlighted the importance of studying the occurrence of pharmaceutical residues and the vulnerability of aquifers to emerging contaminants. All these observations have laid the groundwork for extending this approach to other study areas, focusing on the operability of the geochemical, isotopic, and organic multi-tracer approach.

Mots-clés : Hydrogéochimie, Multi-traçage, Eaux souterraines, Transfert de contaminants, Contaminants émergents, Nitrates

Keywords: Hydrogeochemistry, Multi-tracer approach, Groundwater, Contaminant transfers, Emerging Contaminants, Nitrates