

Année académique 2015-2016



Caractérisation des sources de nitrate dans les aquifères cristallins du Centre du Bénin

Pierre Penant

Travail de fin d'étude présenté en vue de l'obtention du grade de master « Ingénieur Civil des mines et géologue à finalité approfondie »

Promoteur : Serge Brouyère

Remerciements

Je tiens à remercier Monsieur Brouyère et Monsieur Orban de m'avoir donné la chance de réaliser un projet aussi attrayant. L'expérience de terrain a été particulièrement enrichissante aussi bien d'un point de vue intellectuel que social. Cette campagne restera un souvenir marquant tout comme le Sodabi.

Elle n'aurait rien été sans la gentillesse de Joël Tossou qui m'a fait découvrir le Bénin comme peu de gens peuvent le découvrir. Ses conseils avisés m'ont également guidé pendant toute la durée de mon travail.

Je souhaite également remercier Pierre Bries, Kevin Garwig et Pierre Jamin pour l'aide qu'ils m'ont apportée dans ce travail ainsi que mes collègues de campagne Mohamet et Nicolas.

Merci également à Valentin Simonet, Maxime Evrard, Cédric Leduc et John Bourgeois pour leur intérêt et leur encouragement à mon égard.

Je n'oublierai pas non plus les villageois et les enfants qui nous ont accueillis et aidés sur le terrain.

Finalement, je tiens à remercier ma mère et mon frère pour leur soutien, leur aide, et leur bonne humeur. Sans oublier mon père dont les encouragements m'ont porté pendant ces nombreuses années d'étude.

Résumé

Dans la partie centrale du Bénin dénommée région des Collines, les eaux souterraines sont la principale ressource d'eau potable pour la population locale. Du point de vue hydrogéologique, les aquifères de cette région sont situés dans un socle discontinu d'origine précambrienne. Ils sont peu productifs et souvent affectés par une contamination. Les nitrates et les fluors sont les causes principales de contamination des captages d'eau utilisés par la population. Dans beaucoup de puits et de forages, la concentration dépasse de loin la concentration maximale en nitrates recommandée par l'organisation mondiale de la santé soit 50 mg/l. De nombreuses sources peuvent être la cause de cette contamination : les fertilisants agricoles, les déjections animales, le fumier, les déjections humaines et les sources naturelles de nitrates (sol et précipitations).

Ce travail est basé sur l'analyse et l'interprétation de données hydrogéochimiques et isotopiques et tente de fournir une explication quant aux raisons anthropiques et naturelles qui gouvernent l'origine de la contamination des aquifères par les nitrates dans la région des Collines. Les données ont été collectées durant une campagne de mesure réalisée à la fin de la saison humide sur une soixantaine d'échantillons prélevés dans toute la région.

Nous avons utilisé différentes méthodes d'investigation afin de déterminer les causes de la contamination et notamment des analyses chimiques et isotopiques couplées avec des méthodes statistiques multivariées. Le résultat de notre démarche montre que les eaux potables provenant des puits et forages utilisés par la population sont essentiellement contaminés en nitrates par le fumier et les déjections animales.

Abstract

In the central part of the Benin (département des Collines), groundwater is the most important resource for drinking-water supply for the populations. From a hydrogeological point of view, the groundwaters are located in discontinuous Precambrian and unproductive aquifers which are very often affected by contamination. Nitrates and Fluoride are one of the principal causes of the contamination of the water catchments used by the people. In many wells and drillings, the concentration exceeds far the maximum concentration of nitrates recommended by the World Health Organization (50 mg/l). Nitrate Contamination of aquifers can come from many sources including synthetic fertilizers, animal wastes and manure, human waste and natural resources (soil and rainfall).

This work is based on the analyses and interpretation of hydrochemical and isotopical data and attempts to explain the anthropic and natural reasons which govern the origins of the contamination of groundwater by nitrates in the "regions des Collines". Data are collected from one field campaign (at the end of the wet season) on about 60 drillings and wells. We used different methods of investigation to determine the causes of the nitrate contamination (chemical and isotopical analyses coupled with multivariable statistical methods). The results show that the waters are mostly contaminated by animal manures but also in some cases by fertilizers.

Table des matières

1. Introduction.....	6
2. Cadre général	7
2.1 Contexte géographique et climatique de la région des Collines.....	7
2.2 Contexte géomorphologique de la région	8
2.3 Contexte géologique, pédologique et hydrogéologique de la région.....	8
2.3.1 Géologie.....	8
2.3.2 Contexte pédologique de la région	10
2.3.3 Contexte hydrogéologique	10
2.4 Occupation du sol.....	12
2.5 Accès à l'eau et aux infrastructures dans la région des Collines.....	14
3. Campagne d'échantillonnage dans la région des Collines	16
3.1 Zones de prélèvement.....	16
3.2 Paramètres physico-chimiques analysés.....	17
3.3 Récolte des échantillons d'eau prélevés dans la région des Collines.....	18
4 Analyse des échantillons d'eau prélevés dans la région des Collines	18
4.1 Résultats et description hydrogéochimique des échantillons d'eau collectés	20
4.1.1 Préambule	20
4.1.2 Statistiques sur les résultats des analyses chimiques effectuées	22
4.1.3 Caractéristique chimiques des eaux souterraines : analyse des éléments majeurs	24
4.1.4 Faciès chimique des eaux	36
4.1.5 Premières conclusions déduites de l'analyse chimique des échantillons	39
5. Étude des compositions isotopiques des échantillons d'eau.....	39
5.1 Caractérisation isotopique des sources de nitrate dans les eaux souterraines.....	40
5.1.1 Fertilisants minéraux.....	43
5.1.2 Les engrais organiques et les déchets d'origine animale.....	44
5.1.3 L'azote dans le sol, azote organique et azote inorganique dissous.....	44
5.2 Les processus affectant la composition isotopique de l'azote inorganique dissous.....	44
5.2.1 La minéralisation	45
5.2.2 La nitrification.....	45
5.2.3 La dénitrification.....	45
5.2.4 L'anammox	46
5.2.5 L'ammonification.....	46
5.2.6 La volatilisation.....	47
5.3 L'identification des sources de nitrate et l'influence de sources multiples.....	47
5.4 Analyse des isotopes stables $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$ des nitrates.....	48

5.4.1 Diagramme $\delta^{15}\text{N}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ et diagramme $\delta^{15}\text{N}$ vs NO_3^-	48
5.4.2 Sources multiples vs dénitrification	51
5.5 Analyse des isotopes stables du bore	53
5.5.1 Diagramme $\delta^{15}\text{N}$ vs $\delta^{11}\text{B}$	54
5.5.2 Les valeurs extrêmes de $\delta^{11}\text{B}$	56
5.5.3 Diagramme B vs $\delta^{11}\text{B}$	57
5.5.4 Utilisation de l'élément Bore.....	59
5.6 Les isotopes du strontium et du sulfate	61
6. Approche statistique	61
6.1 Matrice de corrélation.....	61
6.2 Matrices auto-organisantes	62
6.2.1 Minéralisation des eaux souterraines	63
6.2.2 Source de pollution azotée des eaux souterraines	65
6.2 Approche sur les habitudes agricoles de la région.....	69
6.3 Modèle Bayésien	70
7. Conclusion	77
8. Bibliographie.....	79
9. Annexes	85

1. Introduction

Au Bénin, les eaux souterraines constituent la ressource principale de l'approvisionnement des populations en eau potable. Dans la région des Collines, l'eau souterraine est localisée dans deux types de réservoirs : les aquifères superficiels d'altérites et les aquifères fracturés profonds.

Dans le cadre d'une campagne d'échantillonnage que nous avons menée dans la région des Collines au Bénin entre octobre et novembre 2015, nous avons été amenés à constater des concentrations trop élevées de nitrate dans plusieurs points de captage d'eau utilisés par la population rurale. Cette situation inquiétante ne se présente pas uniquement dans la région centrale du Bénin mais également dans d'autres régions rurales de l'Afrique de l'Ouest.

Les activités humaines sont le plus souvent la cause de cette présence de nitrates dans l'eau de consommation. Associée aux pratiques agricoles et à l'élevage, l'utilisation de fertilisants synthétiques et de fumiers est souvent la cause première de l'apparition de nitrates dans l'eau. De même, les installations septiques inexistantes ou déficientes, de même que la décomposition naturelle de la matière végétale et animale, sont également une source de nitrates dans l'eau de consommation. Ces influences anthropiques génèrent un risque important de contamination. Ce risque est d'autant plus élevé lorsque le sol recouvrant la nappe d'eau présente une porosité importante mais également dans le cas d'un aquifère peu profond. Le captage par des puits de surface tels qu'on peut les rencontrer dans les agglomérations rurales de la région des Collines présente donc un risque élevé de contamination aux nitrates liés aux pratiques domestiques et agricoles de la population et qui se trouve amplifié par le type d'aquifère que l'on y rencontre (aquifère de socle).

Déterminer les sources potentielles de cette pollution et quantifier leur impact sur les eaux de consommation étaient donc une démarche à mener pour le maintien de la santé et du bien-être de la population de la région des Collines

Néanmoins, cette démarche présentait un caractère complexe non seulement à cause des multiples sources de pollution et du caractère particulier des aquifères mais également par le simple fait que la dénitrification des eaux modifie la perception chimique de cette pollution.

Dans ce travail, suite à la détermination des caractéristiques géochimiques des eaux prélevées et après avoir obtenu les analyses isotopiques en ^{15}N , ^{18}O et ^{11}B de nos échantillons, nous avons mené plusieurs démarches scientifiques afin d'essayer de déterminer les causes premières de la pollution aux nitrates lorsqu'elle existait dans les zones de captage des eaux souterraines de la région étudiée.

2. Cadre général

2.1 Contexte géographique et climatique de la région des Collines

La République du Bénin est située en Afrique de l'Ouest. Elle est bordée par le Togo à l'ouest, par le Nigeria à l'est et par le Burkina Faso et le Niger au nord. Le Bénin s'étend sur 122622 km² et présente un faciès allongé selon un axe nord-sud. Sur la zone bordant le golfe du Bénin vit la majeure partie de la population (figure 1).



Figure 1 : Situation géographique du Bénin dans l'Afrique de l'Ouest. Le département des Collines est délimité par la frontière noire (modifié d'après Google Earth, 2016).

Le département des Collines se situe au centre du pays entre les latitudes Nord 7°27' et 8°46' et les longitudes Est 1°39' et 2°44'. Ce département comprend six communes importantes : Banté, Dassa-Zoumè, Glazoué, Ouèssè, Salavou et Savé ainsi qu'un nombre total de 297 villages (Insaë, 2004).

La zone des collines jouit d'un climat de type soudano-guinéen de transition. Cette zone subit l'influence de deux masses d'air : la masse d'air océanique (mousson de l'Afrique de l'Ouest) et la masse d'air continentale plus sèche et plus froide (Boko et al., 2012).

Le régime pluviométrique est unimodal, caractérisé par une zone de pluie allant de mai à octobre et une période plus sèche le reste de l'année. La pluviométrie moyenne annuelle varie de 900 mm à 1100 mm d'eau. Elle se répartit habituellement sur une moyenne de 110 à 120 jours de précipitation par an

(Yédomonhan, 2015). Les températures moyennes sont constamment élevées au Bénin, elles sont de l'ordre de 27°C à 28°C avec une tendance à croître légèrement depuis vingt ans (Boko et al., 2012).

2.2 Contexte géomorphologique de la région

Ayant un relief peu accidenté, le Bénin présente du Sud au Nord, quatre paysages morphologiques différents : la plaine côtière, la pénéplaine cristalline qui occupe la plus grande partie du territoire, le plateau de grès de Kandi situé au Nord-Est du pays et enfin la chaîne de l'Atacora, localisée au Nord-Ouest du pays. Cette chaîne est coupée en deux par une dépression dans laquelle coule le fleuve Pendjari. Le point culminant du Bénin est le mont Sagbarao dans la chaîne de l'Atacora et il culmine à 658 mètres.

La région des Collines se situe entièrement dans la pénéplaine dahoméenne. Elle est caractérisée par une surface évidemment plane mais qui se démarque par endroits par des structures rocheuses plus massives, isolées mais peu élevées dont l'altitude peut atteindre au maximum 400 m de hauteur par rapport au niveau de la mer (inselberg). Cette série de collines le plus souvent isolées où la roche apparaît à nu, forment des alignements orientés Nord-Sud.

2.3 Contexte géologique, pédologique et hydrogéologique de la région

2.3.1 Géologie

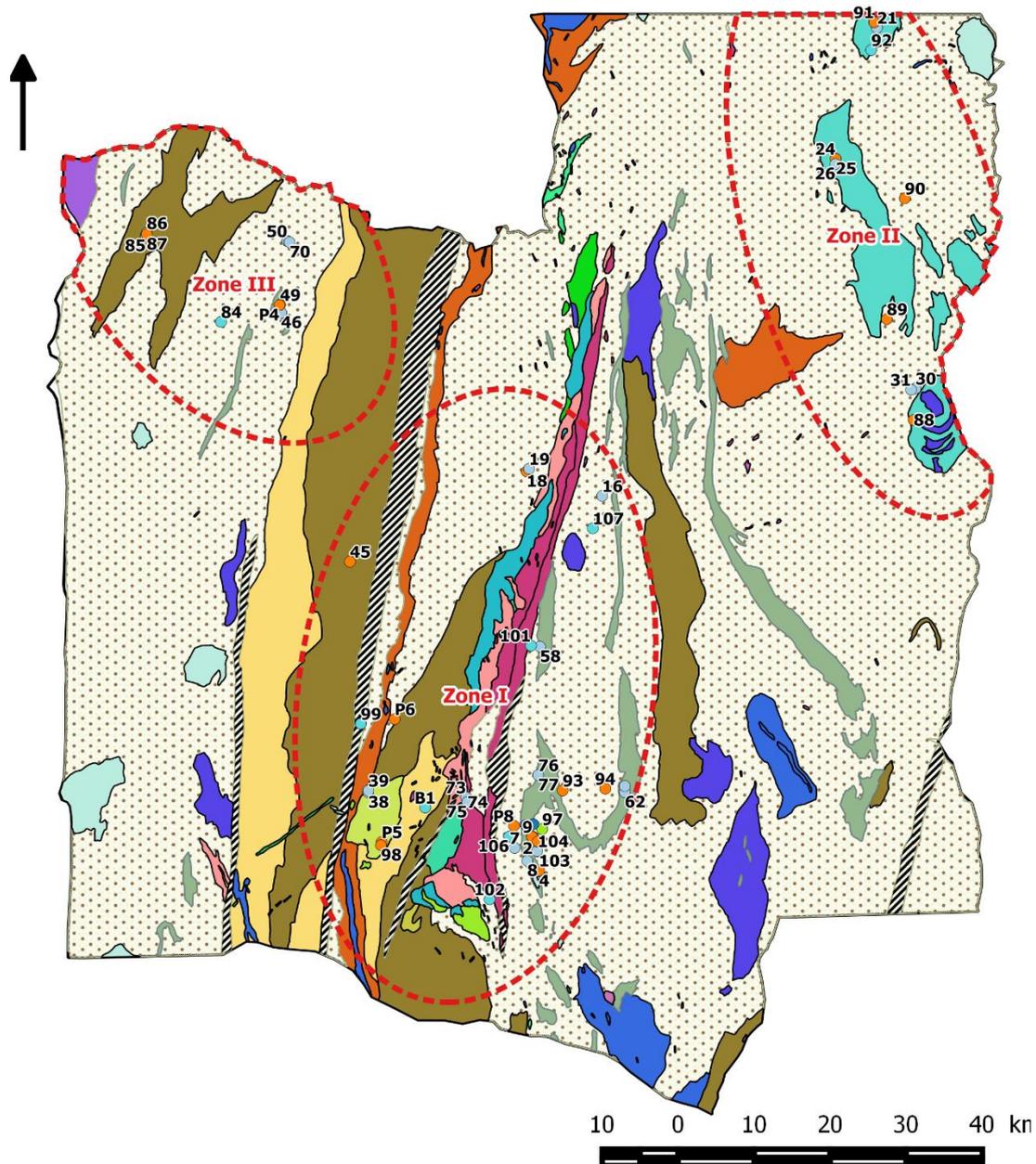
Le territoire béninois est constitué d'un socle cristallin d'âge Précambrien recouvert de formations sédimentaires. Ce socle occupe environ deux-tiers de la superficie du territoire. Les couvertures de ses sédimentaires quant à elles forment trois bassins : le bassin côtier d'âge méso cénozoïque, celui de Kandi d'âge paléozoïque au nord-est et celui des Volta d'âge protérozoïque supérieur cambrien au nord-ouest.

La région des Collines dépend de l'unité structurale de la plaine du Bénin située sur le socle granito-gneissique de la zone centrale du pays. Ses formations ont été affectées par plusieurs phases de déformations, de métamorphisme et de magmatisme au cours des temps géologiques. De ce fait la région présente une grande complexité de formations géologiques tant à l'échelle locale que régionale (Boukari, 1982).

Selon les diverses approches géologiques réalisées, trois grandes unités géologiques dominent cette région à savoir des formations gneiss migmatitiques, des grès et des siltites ainsi que des gneiss œillés à biotites et à amphiboles. Leur âge varient entre 581 et 660 Ma (Aicard. 1957; Bigioggero et al., 1988).

Les formations migmatiques et gneissiques affleurent dans toute la région, mais sont principales dans le secteur de Dassa-Zoumè. Des plutons granitiques et une série sédimentaire engendrent des intrusions dans ces formations (Adissin Ghodji, 2012). Les gneiss et les migmatites sont caractérisés par une lithologie variée comprenant : des gneiss à biotites et hyperstène, des gneiss à biotite et à grenat, des gneiss alcalins à pyroxènes parfois à amphibole et épidote, des gneiss alcalins à biotite qui peuvent présenter des filons de quartz, des gneiss à grenat, des marbres et des quartzites. Des gneiss à amphiboles et des biotites affleurent principalement dans l'ouest de la région, mais également des charnockites visibles aussi dans le Nord et le Sud de la zone (figure 2).

La série volcano-sédimentaire de Ihado-Mahou s'étend sur 100 km entre les formations gneissiques et granitiques, elle est essentiellement composée de dépôts détritiques comme des siltites, des grès, des argilites et des conglomérats polygéniques, mais également des formations volcaniques mafiques affleurant dans la partie sud du bassin et des formations magmatiques felsiques (rhyolites, trachytes, dacites, microgranite, microsénite) et roches magmatiques mafiques (Adissin Ghodji, 2012).



type	Formations géologiques	
● Eau de surface	● Gneiss migmatique à biotites et amphiboles	■ Granite à biotites de Gobada
● Forage	■ Gneiss alcalins à pyroxènes, biotites, amphiboles, épidotites	■ Métagranite porphyroïde
● Pluie	■ Quartzites feldspathiques à muscovites	■ Granites porphyriques
● Puits	■ Charnockite granodioritique rétrotransformée	■ Granite à biotites grenues
● Source	■ Dépôts terrigènes	■ Gneiss à amphiboles et biotites
	■ Rhyolites alcalines - trachytes - dacites	■ Gneiss à biotites, hypersthènes et granulites
	■ Microgranites - microsyénites	■ Blastomylonites et mylonites (accident de Kandi)
	■ Granites alcalins	■ Migmatiques granitoïques
	■ Basaltes en coussins - brèches basaltiques - diabases	

Figure 2 : Carte géologique de la région des Collines, les points correspondent aux ouvrages échantillonnés selon leur type.

La région présente de nombreux plutons granitiques de minéralogies variées, présentant une texture grenue porphyroïde ou à grains fins (figure 3). Les plutons les plus importants dans la région sont le pluton de Dassa-Zoumè qui est le plus important et les massifs de Fita, Tré, Gobada et Tchetti moins importants.

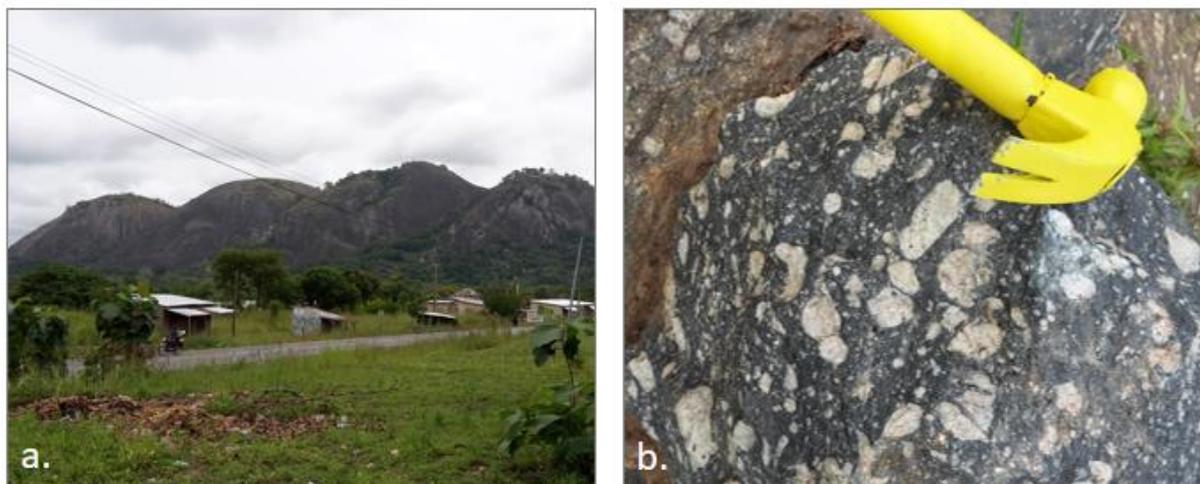


Figure 3 : a. plutons de la région de Savé (Nord-Est), b. texture porphyrique des plutons.

2.3.2 Contexte pédologique de la région

Les différents sols rencontrés au Bénin se différencient en cinq grands types : les sols ferrugineux (65 % du territoire), les sols peu évolués (20 %), les sols ferralitiques (10%), les sols hydromorphes (3%) et les vertisols (2%) (Yousouf et al., 2000). Le type de sol le plus répandu dans la région des Collines est le sol ferrugineux tropical lessivé, sont présents également les sols hydromorphes, les sols minéraux bruts et les sols brun (Junge et al., 2007).

Les sols ferrugineux présentent une valeur agricole correcte pour des cultures telles que le coton, l'arachide, le maïs, le sorgho, le mil, l'igname, le manioc, le ricin, le tabac et l'arachide. Hormis les zones cultivées, la couverture végétale est le plus souvent une savane arbustive ou arborée. Ces sols sont argilo-sableux avec une teneur moyenne en argile de 26,7 %, en limons de 12,9 % et de 60,5 % de sable. La profondeur de ce type de sol est variable mais inférieure à trois mètres, ils permettent une bonne minéralisation de la matière organique (Atlas de la biodiversité de l'Afrique de l'Ouest, 2010).

Le second type de sol communément rencontré dans la région est le sol hydromorphe. Ces sols présentent la caractéristique d'être saturés temporairement par l'eau de pluie. Cette situation amène une réduction et une mobilisation partielle du fer ainsi qu'un ralentissement de la décomposition de la matière organique. Ces sols bien que faiblement présents sont favorables à la culture de riz, de manioc, de maïs, de tubercules, de piment et de niébé. Ils sont formés principalement de sable avec une teneur moyenne de 63 %, de limons (25,1 %) et d'argile (12,3 %) (Atlas de biodiversité de l'Afrique de l'Ouest, 2010).

Les constitutions minéralogiques de ces différents sols sont fortement variables car ils proviennent de processus d'érosion intense entraînant la dégradation d'un socle cristallin très hétérogène. Ils présentent également une faible épaisseur générale (Taylor et al., 2001).

2.3.3 Contexte hydrogéologique

La région des Collines est composée de deux réservoirs hydrologiques principaux typiques des régions tropicales à substratum cristallin en communication permanente l'un avec l'autre, si bien que l'eau souterraine qu'ils contiennent correspond à un aquifère unique (Boukari, 1982) :

- Un aquifère d'altérites superficiel correspondant aux arènes sablo-argileuses caractérisés par une bonne fonction capacitive permettant le stockage de l'eau
- Un aquifère de socle fissuré et fracturé sous-jacent ayant un caractère transmissif comporte souvent des produits d'altération

Ainsi, l'aquifère type rencontré dans la zone des Collines est un modèle bicouche zone altérée-zone fissurée, dont la capacité du réservoir est liée d'une part à l'épaisseur et la porosité utile des altérites et d'autre part à la densité du réseau de fractures dans le substratum sain.

Les vitesses d'infiltration moyenne observées montrent que la recharge s'effectue au travers de la matrice poreuse sur tous les sites, mais également par des voies préférentielles telles que des fractures importantes (Kotchoni et al., 2015).

2.3.3.1 Les aquifères d'altérites

Les aquifères d'altérites sont captés par la plupart des ouvrages (d'une profondeur inférieure à 10 mètres) de la région. Ils correspondent à la partie superficielle altérée de la roche mère, elles sont principalement constituées d'horizons sableux, argileux, graveleux et latéritiques. La puissance de cet aquifère est généralement faible variant entre cinq et vingt mètres (Boukari, 1982 ; Tossou, remarque personnelle).

Globalement, les études faites montrent que les altérites ont une perméabilité faible entre 1.10^{-7} m/s et 9.10^{-7} m/s, avec une porosité utile estimée entre 2 % et 5 % en fonction de la roche mère. La porosité de fissure n'est quant à elle que de 0,1 % à 0,2 %. Les caractéristiques de ce type d'aquifère ne permettent pas une exploitation des eaux sur le long terme et tout particulièrement en saison sèche (Boukari, 1982).

Les aquifères d'altérites contiennent cependant des ressources en eau appropriées pour leur usage en milieu rural (Engalenc, 1979). Cependant, le rendement de ces aquifères est généralement très faible du fait que les altérites présentent une faible perméabilité en raison de leur forte proportion en minéraux argileux.

La surface piézométrique de l'aquifère d'altérites est presque parallèle à la topographie et le plus souvent superficielle, généralement d'une profondeur variant entre cinq et dix mètres en dessous de la surface du sol. Néanmoins, des poches de stockage locales d'eau peuvent se rencontrer dans les zones à forte amplitude piézométrique (Engalenc, 1979).

2.3.3.2 Les aquifères de socle fissuré et fracturé

Les aquifères du socle sont caractérisés par un réseau de fractures important, lui conférant une fonction drainante. Les fractures du socle cristallin conduisent correctement l'eau mais ne l'emmagasinent pas assez. La composition de ces aquifères est celle des formations géologiques constituant le socle cristallin, ce sont essentiellement des gneiss, des granites et des migmatites fracturées. La capacité d'emmagasinement de cet aquifère se limite aux systèmes d'interconnexion de fractures, de joints et de fissures ouvertes dans la roche (Unicef, 2005).

Les ouvrages captant les aquifères fracturés profonds sont des forages pouvant atteindre 40 à 80 mètres selon leur localisation. Les potentialités hydrogéologiques et hydrauliques de ces puits sont généralement faibles, les débits d'exploitation dépassent rarement $5 \text{ m}^3/\text{h}$ mais certains forages peuvent exceptionnellement capter des débits de l'ordre de $30 \text{ m}^3/\text{h}$. Cet aquifère est caractérisé par une transmissivité de l'ordre de $7.10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ et un coefficient d'emmagasinement de 2.10^{-2} , ces valeurs ont été obtenues après des essais de pompage sur les forages captant la nappe profonde dans la région de Dassa-Zoumé.

Les aquifères de socle ont des réserves en eau évaluées en moyenne à 440 mm d'eau. L'analyse conjointe des variations piézométriques et des précipitations a démontré que la recharge annuelle représentait un peu plus de 20 % de la pluie en moyenne (22 % pour l'année 2014). Environ 60 % des réserves seraient ainsi renouvelées annuellement (FAO, 2016).

2.4 Occupation du sol

Le département des Collines est caractérisé par une activité rurale importante s'organisant autour d'agglomérations formant des villages, l'agriculture et l'élevage sont les activités économiques principales de la région (figure 4). La figure 5 présente les différentes unités d'occupation du sol dans le département des Collines. Les données utilisées à la réalisation de cette carte émanent d'images satellites « Landsat TM » de 2006 à une échelle 1/100000^e, rendues disponible par le Centre National de Télédétection du Bénin (CENATEL).



Figure 4 : a. zone urbaine de la région de Dassa-Zoumè, b. Culture de tubercules, c. zone villageoise, d. zone forestière.

La région est dominée par la présence de zones agricoles de cultures et de jachères (60 %) dédiées à l'exploitation de maïs, de céréales, de tubercules, de légumineuses, d'arachide et de coton. La culture de coton bien qu'elle ne soit pas prépondérante est essentielle pour la survie économique de la région (IFDC, 2009). Pour certaines de ces cultures et principalement pour le coton, l'utilisation d'intrants synthétiques azotés (NPK et Urée) est nécessaire pour l'amélioration des rendements (Dagbenonbakin et al., 2014). Les zones de jachères permettent quant à elle une refertilisation naturelle du sol, elle peut également être réalisée par la technique du brûlis. L'occupation des cultures et jachères est dominante dans le Sud du bassin (Zone 1) aux alentours des agglomérations de Dassa-Zoumé de Glazoué et de Savalou.

La couverture végétale de la région est essentiellement constituée de savanes, de plantations et de forêts, occupant 30 % de la superficie de la région. Ces formations végétales sont principalement visibles dans le Nord de la région. Les couvertures forestières sont prépondérantes dans la partie Nord-

Ouest de la zone (Zone 3), elle comprend des forêts claires, des forêts denses et saxicoles ainsi que des forêts galeries s'étendant le long des cours d'eau. Les savanes peuvent par contre être occupées par des emprises agricoles (Oloukoi et al., 2006 ; Tente et al., 2011).

L'occupation de la surface par des agglomérations de type rural est de l'ordre de 3 %. Les zones anthropisées les plus grandes sont les chefs-lieux des six communes : Banté, Dassa-Zoumé, Glazoué, Ouèssè, Savalou et Savè. Le reste de cette entité est constituée d'arrondissements ruraux et de hameaux de culture.

Des études sur l'impact des activités anthropiques dans la région des Collines sur les ressources naturelles ont été conduites dans toute la région. Elles mettent en avant une nette régression des formations végétales liées à une pression démographique importante, des procédés de carbonisation, le prélèvement de bois et l'agriculture (Oloukoi et al., 2006 ; Tente et al., 2011 ; Akognongbé et al., 2014).

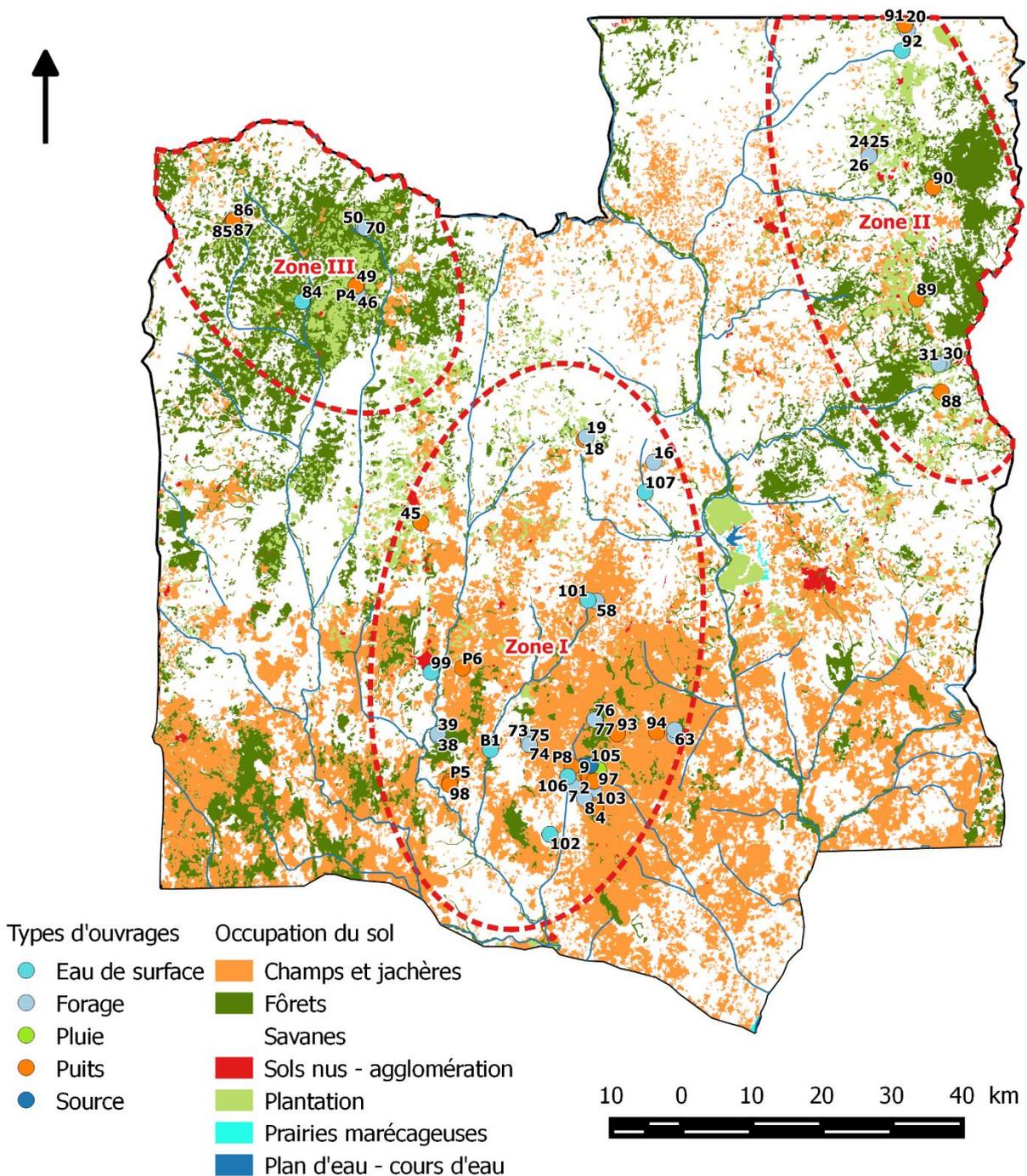


Figure 5 : Occupation du sol de la région des Collines, les points correspondent aux ouvrages échantillonnés selon leur type.

2.5 Accès à l'eau et aux infrastructures dans la région des Collines

La source d'approvisionnement en eau dans le département des collines est principalement l'eau souterraine récoltée par l'intermédiaire d'ouvrages de captage. La réalité rencontrée notamment dans la zone des collines et dans toutes les zones rurales n'est pas le manque d'eau, en effet le taux de desserte en milieu rural dans le département est estimé à 69 % en 2014 (INSAE, 2013), mais bien le fait que dans la majorité des cas, l'eau collectée ou puisée par la population ne présente pas les caractéristiques minimales de salubrité indispensable à une consommation sans danger.

Pour répondre à ce problème sanitaire, les autorités gouvernementales ont donc décidé d'installer en grand nombre des points de captage. Ainsi, depuis 25 ans, un peu moins de dix milles installations de captage ont été réalisées : forages équipés de pompes à motricité humaine, puits cimentés à grand diamètre, systèmes d'adductions d'eau villageoise (figure 6). Néanmoins malgré le rythme de construction des installations de captage, cette démarche volontariste se révèle encore insuffisante, il faudrait environ 1500 « équivalents point d'eau » (EPE) et 200 réhabilitations de site en usage pour arriver à atteindre les normes minimales souhaitées par l'organisation mondiale de la santé (INSAE, 2013).



Figure 6 : Types d'ouvrage, a. forage à motricité humaine type Vergnet, b. forage à motricité humaine type India, c. puits à petit diamètre, d. puits à grand diamètre. a. et b. capte la nappe profonde ; c. et d. capte la nappe d'altérites.

Le département des Collines connaît de nombreux problèmes dans la mobilisation et dans l'approvisionnement de ses ressources en eau. Ces difficultés sont liées en autres aux débits de captage des ouvrages qui sont faibles, à un taux de desserte en eau de certain village largement inférieure à l'estimation moyenne annuelle ainsi qu'à une mauvaise gestion des ouvrages d'approvisionnement. À cela s'ajoute, une qualité d'eau ne répondant pas aux normes de l'OMS, en effet, le département présente les contaminations les plus importantes en nitrates et en fluorures (Dovonon, 2011).

Concernant les infrastructures sanitaires, elles sont très limitées dans tout le pays mais plus particulièrement dans le département des Collines. La majorité de sa population (85 %) pratique encore la défécation à l'air libre, pourcentage largement supérieur à la moyenne de 54 % du pays (Pnud, 2013). Uniquement 28,5 % de la population en milieu urbain et 8 % en milieu rural dispose d'installations d'évacuation des fèces (Tossou, remarque personnelle). Pour le reste de la population, la nature est l'exutoire habituel utilisé pour l'évacuation de tous les déchets : ordures ménagères, eaux usées, eaux-vannes. À cela s'ajoute la divagation de nombreux animaux de basse-cour au sein des systèmes ruraux qui représente également une source de déjections également importante.

Ces mauvaises conditions d'hygiène et d'assainissement sont des risques potentiels non négligeables qui peuvent impacter les aquifères notamment lorsque les ouvrages ne jouissent pas de protection spécifique ou lorsque l'épaisseur de la formation d'altérites est particulièrement mince.

3. Campagne d'échantillonnage dans la région des Collines

3.1 Zones de prélèvement

La campagne d'échantillonnage de septembre à octobre 2015 a été réalisée en fin de recharge des aquifères après la saison des pluies. Elle s'est déroulée dans la région de Dassa-Zoumé, région qui a été scindée en trois zones dites : « zones de suivi (ZS) ». Chacune de ces zones a été définie sur base de critères géologiques et hydrogéochimiques.

Dans le cadre de cette campagne d'échantillonnage, près de soixante échantillons d'eau souterraine et de surface ont été prélevés en divers endroits : forages, puits, sources, plans d'eau et cours d'eau. L'ensemble de tous les ouvrages échantillonnés ont été répartis de façon relativement homogène dans chacune des zones de suivi.

La première zone de suivi (ZS1) est située dans la partie centrale et méridionale de la région. Elle est formée en grande partie de roches granito-gneissiques et de diverses formations volcano-sédimentaire affleurant à plusieurs endroits. L'épaisseur des altérites est généralement faible. D'un point de vue hydrogéologique, la surface piézométrique mesurée à chaque ouvrage est généralement peu profonde. Du point de vue hydrochimique, cette zone de suivi présente des teneurs en nitrates variant entre 0,03 mg/L et 444,81 mg/L, qui sont largement plus élevées que la valeur de 50 mg/l référencée par l'OMS.

La seconde zone de suivi (ZS2) est localisée dans la partie nord-est de la région de Dassa-Zoumé. Elle présente des formations rocheuses granitiques et gneissiques ainsi que des altérites de faible épaisseur. Les teneurs en nitrates qui fluctuent entre 0,25 mg/L et 354 mg/L.

La troisième zone de suivi (ZS3) s'étend dans la partie nord-ouest de la zone d'étude. Elle présente majoritairement des formations migmatito-gneissiques et des formations d'altérites d'épaisseur plus faible. La surface de la nappe aquifère est mesurée à des profondeurs plus élevées que dans les zones de suivi ZS1 et ZS2. Les concentrations en nitrates varient entre 0,2 mg/L et 264,73 mg/L

La région présente des aquifères d'altérites (aquifère de porosité) et des aquifères de socle (aquifère de fracture). Les eaux souterraines de ces deux types d'aquifères ont été échantillonnées en prélevant de l'eau des puits pour capter la nappe d'altérites et de l'eau de forage pour capter la nappe du socle cristallin. En complément, des échantillons d'eau de surface ont également été prélevés lors de la campagne d'octobre 2015.

3.2 Paramètres physico-chimiques analysés

Lors de chaque prélèvement, les paramètres physico-chimiques de l'eau ont été mesurés à l'aide d'un instrument de type « Hanna HI 9913 01 ». Cet appareil de mesure permet une mesure simultanée du pH, de la conductivité électrique (EC), de la quantité totale de solide dissous (TDS) et mesure également la température (T°) de l'eau prélevée.

Une sonde reliée à l'appareil de mesure permet d'effectuer la mesure en temps réel sur site dès que les échantillons ont été prélevés. L'étalonnage des paramètres mesurés se réalise automatiquement à l'aide de deux séries de tampons pH et de tampons EC mémorisés dans l'appareil.

La gamme de mesure de cet appareil couvre toute l'échelle des pH. Quant à la conductivité électrique, la gamme de mesure de l'appareil s'étend de 0,00 à 20,00 mS/cm. Pour les quantités de solide dissous dans l'eau, l'appareil est capable de détecter des concentrations allant de 0,00 à 10,00 g/l (catalogue agriculture, Hanna).

L'intérêt scientifique des paramètres mesurés sur site peut être synthétisé de la façon suivante :

- La température influence la solubilité des sels et des gaz et notamment la quantité d'oxygène dissous dans l'eau.
- Le pH ou potentiel d'hydrogène définit la concentration de l'eau en ions hydrogène H^+ (acidité de l'eau). Pour une eau naturelle souterraine, la gamme des valeurs de pH peut varier de 4 à 10 en fonction notamment de la nature géologique des terrains traversés. Les eaux de la région sont caractérisées par des eaux généralement légèrement acides (Lagnika et al., 2014)
- La conductivité électrique (EC) définit numériquement la capacité d'une solution à conduire le courant électrique. Ce paramètre s'exprime généralement en millisiemens par mètre (mS/m). Les éléments minéraux présents dans l'eau sont conducteurs tandis que les éléments organiques le sont beaucoup moins. La conductivité électrique d'une eau naturelle peut varier entre 50 et 1500 $\mu S/m$.
- La quantité totale de solides dissous dans l'eau (TDS) représente la concentration (mg/L) totale des substances dissoutes dans l'eau regroupant les substances minérales et les substances organiques.

En laboratoire, d'autres mesures ont été effectuées et entre autre :

- Les concentrations en éléments en solution (exprimés en mg/L) afin de mettre en évidence les teneurs élevées en certains. Ces pics de concentration peuvent être dus à des phénomènes naturels voire à des contaminations causées par des activités humaines ou industrielles. Des concentrations élevées en chlorures, fluorures, sulfates, nitrates, carbonates, phosphates sont liées le plus souvent à une origine anthropique.
- Le potentiel d'oxydoréduction (en volt) ou potentiel redox Eh, influence les états d'oxydation des éléments chimiques. Lorsque la concentration en oxygène diminue dans un milieu, ce dernier devient plus réducteur (diminution du potentiel redox). L'étude de l'évolution du potentiel redox dans les eaux permet notamment de constater par cette mesure les modifications des teneurs en oxygène de l'eau prélevée.

L'eau peut également présenter des concentrations importantes en azote et en phosphore, tous deux sont des éléments utilisés entre autre dans les intrants des exploitations agricoles, il est également possible de les retrouver dans les déchets organiques d'origine animale et humaine. Un usage trop conséquent des sources de ces éléments peut générer des concentrations élevées très voire trop importantes dans le milieu. Les concentrations en azote et en phosphore, en nitrites, nitrates, ammoniac et ammonium ainsi qu'en phosphates sont évidemment des paramètres importants pour

le suivi de la qualité des eaux naturelles. La problématique des teneurs en nitrates dans les eaux de notre zone d'étude s'est révélée préoccupante notamment avec des teneurs en nitrates dépassant pour beaucoup d'ouvrages le seuil limite défini par l'OMS.

Ces teneurs sont dues au fait que lors d'un apport d'azote (acides aminés, protéines, urée, ...) dans l'eau, les molécules d'azote se transforment d'abord en ammonium (NH_4^+). Ensuite, ce dernier va s'oxyder en nitrites puis en nitrates sous l'action de microorganismes nitrifiants, c'est le phénomène nitrification. En conditions anaérobies, les bactéries présentes vont alors transformer les nitrates en produisant de l'ammoniac (NH_3) ou de l'ammonium (NH_4^+). Dans l'eau souterraine, les sources de nitrates peuvent provenir de l'utilisation d'engrais pour la fertilisation des cultures agricoles mais également des déjections humaines et animales voire des rejets d'eaux usées domestiques (Robins, 1998).

3.3 Récolte des échantillons d'eau prélevés dans la région des Collines

Les échantillons d'eau émanant de la région des collines ont été récoltés durant deux campagnes d'échantillonnage qui se sont déroulées en septembre et en octobre 2015. Le secteur d'étude est situé dans une zone de transition climatique entre le climat béninois au sud et le climat soudanien au nord (Medeou et al., 2015). Il résulte de cette position de la région des Collines une saison pluvieuse de mars à octobre et une saison sèche de novembre à février. La période d'échantillonnage a été effectuée à la fin de la saison des pluies. Le pic de montée des eaux commence généralement entre juin et juillet, juste après le démarrage de la saison pluvieuse et le pic de montée des eaux est enregistré en septembre et en octobre (Tossou, non publié). Comme la phase pluvieuse principale de l'année était déjà terminée, on peut considérer que les aquifères s'étaient normalement rechargés avant notre prise d'échantillon.

Les échantillons ont été prélevés dans deux contenants en polyéthylène différents :

- Le premier d'un volume de 250 ml était dédié à l'analyse des éléments majeurs de l'eau.
- Le second d'un volume inférieur (200 ml) avait pour finalité l'analyse isotopique de l'eau prélevée.

Préalablement à la prise d'un échantillon représentatif du captage, la colonne d'eau de l'ouvrage a été renouvelée trois fois. Ensuite chaque flacon a été rincé trois fois avec de l'eau provenant de l'ouvrage à échantillonner afin d'éviter toute contamination présente lors des manipulations des récipients. Soixante-deux échantillons ont été collectés ainsi que deux échantillons d'intrant correspondant aux deux engrais synthétiques utilisés dans la région : le NPK et l'urée 46. Cependant ces derniers n'ont pas été analysés.

Afin d'éviter toute contamination ultérieure notamment durant le transport, chaque flacon a été rempli à ras bord afin de limiter la présence d'air en contact avec la surface de l'eau. Durant toute la campagne de prise d'échantillons, ceux-ci ont été transportés dans un sac isotherme et transférés systématiquement et sans délai au retour dans un réfrigérateur après chaque journée de terrain.

4 Analyse des échantillons d'eau prélevés dans la région des Collines

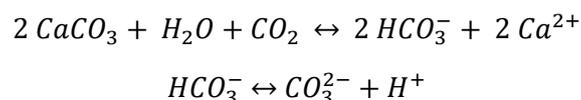
Les échantillons ont été transmis au laboratoire d'hydrogéologie et de géologie de l'environnement de l'Université de Liège (ARGENCO) ainsi que dans un laboratoire extérieur afin d'y réaliser les analyses isotopiques. Afin de connaître les éléments chimiques majeurs présents dans chaque échantillon d'eau collecté ainsi que leur concentration, différentes méthodes de laboratoire ont été utilisées :

La spectrométrie d'absorption atomique a été utilisée pour la détermination des éléments chimiques et ions tels le Fe_{3+} , le Mn_{2+} et le SiO_2 . Cette technique d'analyse est basée sur le principe suivant : lorsqu'il y a un apport d'énergie sur un atome, celui-ci va l'absorber et sa configuration orbitale va être modifiée. L'atome passera d'un état stable vers un état excité ou instable. Ensuite, l'atome reviendra à son état stable en libérant un photon. Lors de l'utilisation de la spectrométrie d'absorption atomique, l'énergie fournie est engendrée par une source lumineuse appelée lampe à cathode. Un contact est créé entre les atomes et la source lumineuse. L'échantillon d'eau est transformé en aérosol et la flamme atomise les constituants de l'aérosol en les positionnant en travers du faisceau de la lampe à cathode creuse. La lampe à cathode creuse émet un spectre lumineux spécifique à l'échantillon ce qui permet l'analyse des constituants de l'aérosol (Rosado, 2013).

La méthode titrimétrique permet quant à elle de déterminer les proportions de Ca^{2+} dans les échantillons d'eau. Cette titration se fait en utilisant un complexant d'acide éthylènediamine tétracétique (EDTA) afin de déterminer la dureté calcique. Le sel disodique de l'EDTA, à un pH de 10 et en présence des alcalinoterreux de l'eau, va former un complexe du type chélate. La disparition des éléments à doser est marquée par le virage d'un indicateur spécifique (l'acide calcone carboxylique) qui en se combinant avec le calcium va former un précipité rouge (Louvrier, 1976).

La troisième méthode d'analyse qui a été utilisée sur les échantillons d'eau prélevés est l'électrophorèse capillaire (Capillary Ion Analysis ou « CIA ») pour l'analyse des éléments chimiques : K^+ , Mg^{2+} , Na^+ , NH_4^+ , Br^- , Cl^- , F^- , NO_3^- , SO_4^{2-} . Le principe de cette technique se base sur une migration, sous l'effet d'un champ électrique, des différentes espèces porteuses de charges qui sont en solution dans un liquide au contact d'un support adéquat (Petitjean et al., 2001). Le support peut être une bandelette en plastique recouverte d'une substance poreuse (gel imprégnée d'un électrolyte par exemple). Les deux extrémités de la bandelette sont positionnées dans deux réservoirs indépendants reliés par les électrodes à un générateur de tension. Sous l'effet de réactions électrochimiques, les particules chargées se déplacent vers le pôle de signe opposé à leur propre charge. Chaque composé est caractérisé par son temps de migration (Petitjean et al., 2001).

Enfin, les ions OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- et CO_2 ont été déterminés par calcul à partir des valeurs de pH et de TAC. Les ions bicarbonates et les ions calcium de l'eau ont pour origine la dissolution du carbonate de calcium selon les réactions suivantes :



Le CO_2 total correspond à la somme des carbonates, des bicarbonates et de l'acide carbonique présent. Selon la teneur en CO_2 libre par rapport à l'équilibre, il peut y avoir formation de carbonate de calcium solide ou dissolution du carbonate de calcium.

L'acidité de l'eau découle donc de la présence de dioxyde de carbone dissous (CO_2 libre) et d'acides forts libres. Le dioxyde de carbone dissous est présent dans toutes les eaux naturelles dans des concentrations variables selon l'origine géologique ou environnementale de l'eau. Les eaux dont le pH varie entre 4,5 et 8,3 sont caractérisées généralement par une présence, sous forme dissoute, de dioxyde de carbone (CO_2 libre) à une concentration mesurable (Rodier et al., 2009).

Afin de connaître les conditions d'équilibre calco-carbonique, il est nécessaire de connaître la concentration du CO_2 libre. Cependant, il existe un grand risque d'erreur lié à cette mesure et une mesure du pH réalisée in situ peut être préférable. En effet, cette mesure in situ du pH permet de

savoir si l'eau est composée d'acides forts libres ou de dioxyde de carbone. Telle est la raison de notre mesure de pH in situ.

L'alcalinité d'une eau correspond à la présence de bases et de sels d'acide faibles. Dans l'eau naturelle, ces composants sont principalement présents des hydroxydes, des carbonates et des hydrogénocarbonates. Il existe également d'autres sels d'acides faibles pouvant influencer les mesures d'alcalinité il s'agit des acides humiques, de phosphates, de citrates, de tartrates et également de silice qui peut interagir lorsque le pH de l'eau est supérieur à 8,5 (Rodier et al., 2009).

Il existe deux titres pour quantifier l'alcalinité d'une eau à savoir le titre alcalimétrique simple (TA) et le titre alcalimétrique complet (TAC), exprimée en degré français ou en mg/L de CaO. Le titre alcalimétrique simple (TA) correspond, sans l'intervention des sels d'acides faibles secondaires à la somme des composants suivants :

$$TA = [CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H_2CO_3] - [H_3O^+]$$

Il s'annule lorsque :

$$[CO_3^{2-}] + [OH^-] = [H_2CO_3] + [H_3O^+]$$

Le titre alcalimétrique simple est donc égal à la somme des concentrations des ions carbonates et des ions hydroxydes à laquelle sont soustraites les concentrations des ions hydronium et des ions d'acide carbonique.

Ce résultat obtenu à partir de ces mesures ne rend pas possible la différenciation entre la part du titre alcalimétrique correspondant à la concentration des carbonates et la part correspondant à la concentration en ions hydroxyde.

Afin de déterminer précisément les valeurs de ces concentrations, il est nécessaire d'utiliser des calculs complexes utilisant les données de pH et de TAC, de ce fait la mesure du TA, due à sa faible fiabilité, ne présente qu'un intérêt limité.

Le titre alcalimétrique complet (TAC) correspond à la somme des ions suivant :

$$TAC = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H_3O^+]$$

Il est nul lorsque :

$$[HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] = [H_3O^+]$$

Généralement, $[CO_3^{2-}]$ et $[OH^-]$ sont négligeables par rapport à $[HCO_3^-]$ dans ces conditions, de ce fait l'expression peut s'écrire :

$$[HCO_3^-] = [H_3O^+]$$

Les concentrations des ions hydrogénocarbonates, carbonates et hydroxydes trouvées à partir des résultats de mesure du TAC et du pH, sont calculées aujourd'hui par voie informatique.

4.1 Résultats et description hydrogéochimique des échantillons d'eau collectés

4.1.1 Préambule

Le tableau des données disponibles présenté en annexe (Annexe 1) fournit les différents paramètres physico-chimiques étudiés pour chaque échantillon d'eau. Les informations sur le lieu de collecte de l'échantillon, le type d'ouvrage dans lequel ce dernier a été prélevé et la zone de suivi correspondant à la localisation du prélèvement complètent les mesures physico-chimiques.

Le set de données présente donc l'ensemble des données prises in situ lors de notre mission ainsi que les caractéristiques de l'eau mesurées en laboratoire.

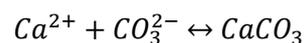
Pour chaque échantillon, nous disposons donc des mesures suivantes :

- La température en degrés Celsius (°C).
- Le potentiel hydrogène (pH).
- La conductivité électrique ($\mu\text{S}/\text{cm}$).
- Le potentiel d'oxydoréduction (Eh).
- Certains isotopes stables utiles à la traçabilité des contaminants tels le deutérium, l'isotope ^{15}N de l'azote, l'isotope ^{18}O de l'oxygène et l'isotope du bore ^{11}B .
- Le caractère de l'eau.
- La dureté totale, permanente et temporaire.
- Le titre alcalimétrique complet (TAC)
- Les éléments dissous majeurs et mineurs : Ca^{2+} , Fe^{3+} soluble, K^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ , NH_4^+ , Sr^{2+} , Br^- , Cl^- , F^- , PO_4^{3-} , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , CO_2 libre, SiO_2 .

Toutes les valeurs des concentrations en éléments dissous sont exprimées en milligramme par litre (mg/L). Pour certaine concentration en éléments dissous, les analyses ont montré des valeurs inférieures à la limite de détection liée évidemment au type de méthode d'analyse utilisée. Ces valeurs sont marquées par 'n.d' pour « non déterminée ». Lors de l'utilisation du set de données, les valeurs des concentrations situées sous la limite de détection ont été remplacées par une valeur arbitraire entre zéro et cette même limite.

D'un point de vue théorique, il est important de mettre en évidence l'intérêt d'une analyse de l'eau comprenant les teneurs en divers éléments dissous afin de comprendre toute les interactions et/ou équilibres chimiques qui peuvent exister entre ces divers éléments.

Par exemple, dans le cas où une eau est en équilibre calcocarbonique (équilibre avec le carbonate de calcium), une relation existe entre la concentration (en $\text{M} \cdot \text{l}^{-1}$) en calcium et la concentration en carbonate :



$$\text{Avec } K'_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$$

La constante de solubilité K'_s est fonction de la température et de la force ionique de l'eau. Il est possible de définir les propriétés calcocarboniques d'une eau en considérant le taux de saturation défini par la relation suivante :

$$TS = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{K'_s}$$

Dans le cas où $TS < 1$ l'eau est alors agressive, c'est-à-dire qu'elle a la capacité de dissoudre du carbonate de calcium. Si dans le cas où $TS > 1$, l'eau est alors calcifiante, elle engendre un dépôt de carbonate de calcium. Dans le cas où $TS = 1$, l'eau est à l'équilibre calcocarbonique, ce qui se rencontre rarement et est donc peu probable dans la nature (Rodier et al., 2009).

Partie de l'ensemble des ions et de molécules dissous dans l'eau, calcium et carbonate jouent un rôle dans divers équilibres au travers de six entités chimiques fondamentales : Ca^{2+} , CO_3^{2-} , HCO_3^- (CO_2 libre), H_3O^+ et OH^- . Les autres ions n'influencent les équilibres que par leur poids dans la balance ionique. Ils

interfèrent, sur la force ionique et donc sur la valeur des constantes apparentes. Ces éléments dits caractéristiques correspondent aux ions suivants : Mg^{2+} , Na^{+} , K^{+} , SO_4^{2-} , Cl^{-} et NO_3^{-} .

Le calcul de la force ionique se fait en tenant compte de tous ces éléments majeurs mais également d'ions qui peuvent se retrouver à une concentration significative dans l'eau tels que les ions ammonium, les ions fluorure ou encore les ions ferreux. La silice, quant à elle, n'est ionisée qu'à partir d'un pH supérieur à 8,5. Dès lors, en dessous d'un pH de l'eau inférieur à cette valeur, la silice ne doit pas être prise en compte (Rodier et al., 2009).

4.1.2 Statistiques sur les résultats des analyses chimiques effectuées

Les paramètres physico-chimiques mesurés sur le terrain comprennent la température, le pH et la conductivité électrique. Le tableau ci-dessous présente un résumé statistique (valeurs moyennes et écarts) pour l'ensemble des données récoltées (tableau 1). La partie de gauche du tableau présente les valeurs statistiques de l'ensemble des mesures effectuées. Quant à la partie de droite, elle présente une première différenciation entre les eaux provenant de la nappe superficielle d'altérites et les eaux émanant de la nappe du socle cristallin.

Tableau 1 : Résumé statistique des paramètres mesurés sur le terrain.

Paramètres physico-chimiques	Paramètres statistiques globaux					Altérite (18)	Socle (35)	Surface (8)	Source (2)
	moyenne	minimum	maximum	Écart-type	C.V.	moyenne	moyenne	moyenne	moyenne
T (°C)	28,4	21,5	31,6	1,56	0,05	28,5	28,4	29	26,3
pH	6,51	5,32	7,62	0,49	0,08	6,63	6,47	6,62	5,96
Conductivité électrique	695,94	20	1800	488,68	0,7022	850	769,7	171,25	85

En termes de températures mesurées sur le terrain, Celles-ci varient de 31,6 °C à 21,5 °C pour l'ensemble des échantillons d'eau prélevés. Le spectre des températures est relativement large et s'explique de la façon suivante. L'échantillon numéro 26, caractérisé par la température la plus faible, a été échantillonné au sein d'un aquifère profond dans la commune d'Ouessè. Par contre, l'échantillon 106 dont la température est la plus élevée, est lié à une eau de surface prélevée au barrage de Lotho.

Nous notons que les températures des échantillons provenant des puits (aquifères d'altérites) et des forages (aquifères du socle) sont sensiblement les mêmes, que les températures les plus élevées sont rencontrées au droit des eaux de surface alors que les températures les plus faibles sont rencontrées lors de l'échantillonnage des sources. Ces valeurs de température sont notamment typiques des températures atmosphériques moyennes observées dans les régions à climat subtropical (Boko et al., 2012).

Les valeurs de pH des eaux échantillonnées sont comprises entre 7,62 et 5,32. Sur tous les échantillons analysés, seulement huit échantillons ont un pH basique : ce sont principalement des eaux collectées dans les altérites et celles émanant des eaux de surface. Un seul échantillon a un pH supérieur à sept, il s'agit de l'échantillon 97 correspondant aux précipitations échantillonnées à Dassa-Zoumè

D'autre part, cinquante-six prélèvements (c.-à-d. la majorité) présentent un caractère acide. Nous pouvons les séparer en deux groupes à savoir :

- Les eaux collectées au sein de l'aquifère profond dont le pH varie de 5,58 à 7,62 (Valeur moyenne de 6,47).
- Les échantillons de l'aquifère superficiel dont le pH varie entre 5,32 et 7,54 (valeur moyenne de 6,63).

Les valeurs de ces pH sont similaires que les eaux proviennent des aquifères de fractures ou des aquifères d'altérites. Elles présentent un caractère très faiblement acide et sont donc très proches de la neutralité avec une moyenne de pH de 6,54. Il en est de même pour les eaux de surface et les eaux souterraines de la région qui présentent aussi des valeurs proches de la neutralité (valeur moyenne égale à 6,53)

Par contre, l'eau de source présente un caractère plus acide avec une valeur moyenne de pH égale à 5,96, deux sources ont seulement été échantillonnées dans la zone d'étude lors de notre campagne

Ces valeurs de pH nous permettent d'affirmer que le HCO_3^- est la forme prédominante de carbone inorganique dans le milieu au détriment du H_2CO_3^* . Lorsque la valeur du pH est égale à 6,3 ; les activités du HCO_3^- et du H_2CO_3^* sont équivalentes mais si sa valeur est supérieure à 6,3, le HCO_3^- est l'espèce prédominante (figure 7) (Appelo et al., 2005).

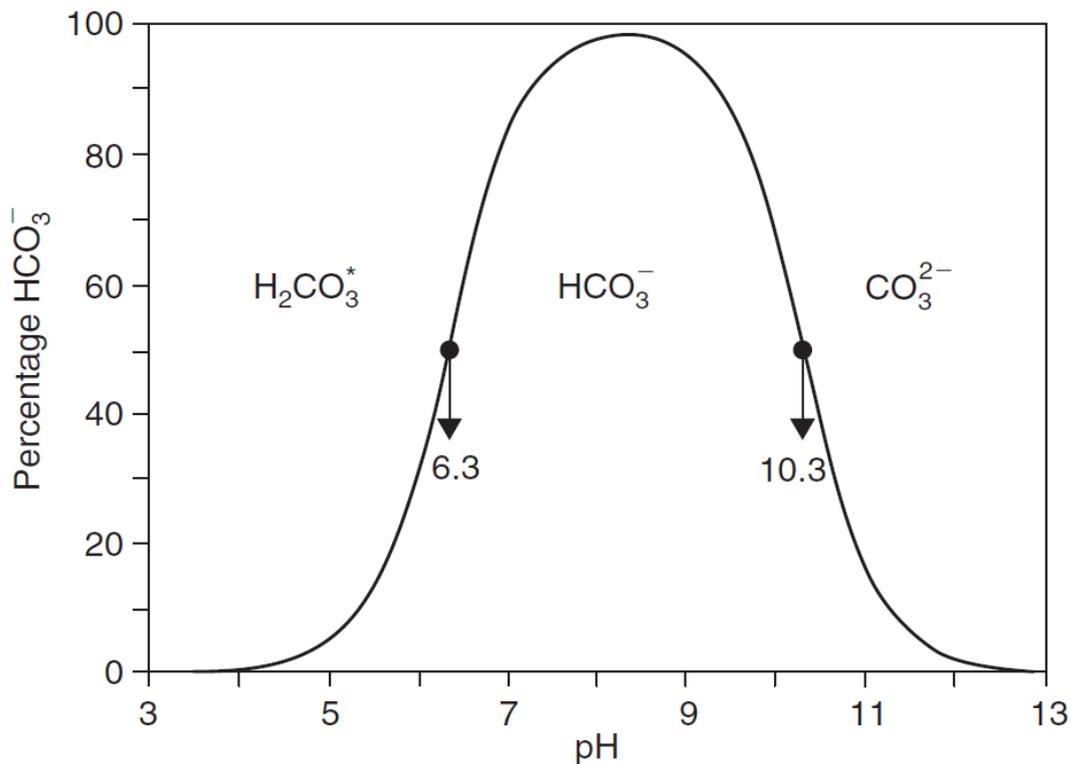


Figure 7 : Pourcentage de HCO_3^- du carbonate total dissous en fonction du pH (Appelo et al., 2005).

Selon les différentes zones de suivi, les valeurs du pH fluctuent légèrement. Notons que les valeurs moyennes de pH de la zone de suivi un, deux et trois sont respectivement de 6,71 ; 6,31 et 6,02. Elles présentent donc toutes trois un caractère légèrement acide.

La conductivité électrique des eaux du département des Collines fluctue entre 1800 et 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ avec une conductivité électrique moyenne de 695,94 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Cette large gamme de valeurs indique une disparité importante entre des eaux faiblement minéralisées et d'autres fortement minéralisées.

Les eaux analysées de la zone de suivi numéro 1 sont les plus minéralisées (788 $\mu\text{S}/\text{cm}$ comme valeur moyenne) alors que les eaux des zones de suivi deux et trois de valeur moyenne respective de 559,17 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et 493,64 $\mu\text{S}/\text{cm}$ le sont comparativement moins. Il est également important de comparer la conductivité des eaux provenant des différents types d'aquifères. Ainsi, les eaux de l'aquifère d'altérites sont plus minéralisées que les eaux d'aquifères de fractures dans les zones de suivi un et deux (respectivement 995,56 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et 941 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour la ZS1 ainsi que 768 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et 461,67 $\mu\text{S}/\text{cm}$

pour la ZS2). Par contre, dans le cas de la zone de suivi trois, l'aquifère profond possède une conductivité plus importante que l'aquifère superficiel : leurs valeurs respectives sont de 631,67 $\mu\text{S/cm}$ et 410 $\mu\text{S/cm}$.

Généralement, les eaux des réservoirs profonds sont caractérisées par une conductivité électrique plus importante que les eaux des réservoirs superficiels. Cette caractéristique est due au temps de percolation et de résidence de l'eau normalement plus long quand l'eau parvient en profondeur. De plus, les valeurs élevées de conductivité des nappes d'altérites correspondent aussi à des pollutions ponctuelles de celles-ci (Yameogo, 2008). Elles sont notamment marquées par des teneurs anormalement élevées en éléments anthropiques inopportuns tels que des nitrates (NO_3^-), le chlore (Cl^-) ou les sulfates (SO_4^{2-}) qui en augmentent la conductibilité électrique (Amadou et al., 2014).

On pourrait également s'inquiéter d'une évolution saisonnière de la conductivité électrique entre la saison des pluies et la saison sèche. En effet, plusieurs influences pourraient s'opérer, la période de recharge de la nappe pourrait correspondre à une chute des valeurs de conductivité à cause d'un apport d'eau faiblement chargée en ions et la période de décharge elle, correspondrait à une hausse de la conductivité. Ce pourrait être un premier phénomène probable. Une autre raison d'une modification de la conductivité lors de la mise en charge du réservoir serait engendrée par une mise en solution des ions présents dans le sol laquelle s'accompagnerait d'une hausse de la conductivité électrique. Cette mise en solution serait typiquement causée par la présence d'une pollution anthropique présente dans la nappe supérieure d'altérites (Kamagaté, 2006).

Les études menées par J. Tossou (non publiée) n'ont pas amené ce type de constatation et il n'y apparaît pas de différences significatives entre les caractéristiques chimiques des eaux relevées durant les périodes de basses eaux et de hautes eaux.

4.1.3 Caractéristique chimiques des eaux souterraines : analyse des éléments majeurs

L'analyse des éléments majeurs a permis de définir les caractéristiques hydrochimiques de l'eau et de déterminer les différents facies des eaux souterraines de la région. Le tableau suivant présente les résultats statistiques des éléments majeurs représentatifs des eaux prélevées lors de la campagne d'échantillonnage de novembre 2015 (tableau 2).

Tableau 2 : Résumé statistique des éléments majeurs analysés

Eléments chimiques	Paramètres statistiques globaux					Altérite	Socle	Source	Surface
	moyenne	minimum	maximum	écart-type	C.V.				
Ca^{2+}	69,18406	3,9	211,95	56,6549	0,818901	76,76529	81,17	5,23	13,765
Fe^{3+} (aq)	1,0173	0,0037	16,2	2,6834	2,6377	0,1868	0,0744	0,3645	5,2899
K^+	16,2026	0,061	142,509	27,1714	1,67698	24,6686	15,0794	1,3215	11,4314
Li^+	0,040116	0,002	0,155	0,038141	0,950757	0,041111	0,04		
Mg^{2+}	22,316	0,691	115,945	23,36075	1,046816	26,09659	25,56624	0,9855	4,27975
Mn^{2+} (aq)	0,121732	0,000373	1,28	0,245315	2,015202	0,007415	0,180275	0,005595	0,180841
Na^+	49,0373	2,554	157,676	35,31943	0,720256	66,567	53,15436	10,487	8,407875
NH_4^+	0,496077	0,128	1,026	0,311642	0,628213	0,745	0,493		0,142
Sr^{2+}	0,536839	0,034	2,119	0,428212	0,797654	0,563188	0,5645		0,123667
Br^-	0,10825	0,007	0,575	0,107864	0,996438	0,119647	0,123939	0,0165	0,0172
Cl^-	64,64561	0,045	226,614	62,81305	0,971652	91,68482	68,04915	2,0795	7,47125
F^-	1,123141	0,005	4,349	1,11769	0,995147	0,899	1,434471	0,364	0,166625
PO_4^{3-}	0,320342	0,035	2,873	0,469314	1,465039	0,292	0,26	0,263	0,520625
NO_2^-	0,459232	0,019	7,241	1,00428	2,186868	0,611	0,169143	0,7775	1,137375
NO_3^-	92,9953	0,028	444,806	113,9646	1,225487	140,0151	89,13635	1,215	3,147
SO_4^{2-}	33,74656	0,065	140,72	36,74043	1,088716	46,43912	36,90718	0,522	4,747125
OH^-	0,002631	0,000235	0,008922	0,001844	0,700666	0,003085	0,002833	0,000841	0,001332
CO_3^{2-}	0,230558	0,002977	0,830278	0,239388	1,038299	0,237994	0,291283	0,010362	0,039851
HCO_3^-	213,011	10,97305	536,4596	145,0464	0,680934	204,0417	263,6426	38,43159	74,9549
CO_2 libre	12,59097	0,966545	58,36975	9,724674	0,772353	10,22803	15,07534	11,45659	8,475655
SiO_2	53,70345	8,691	147,7	24,24091	0,451385	45,48353	54,12179	52,165	57,18625

4.1.3.1 Calcul des balances ioniques

Les teneurs en éléments majeurs sont disponibles pour la plupart des échantillons. Dès lors, la balance ionique peut être aisément calculée pour les eaux souterraines de la région. Elle correspond au rapport d'une différence entre les charges positives (cations) et les charges négatives (anions) sur la somme de ces mêmes cations et anions.

$$\text{Balance ionique} = \frac{[(\text{somme des cations}) - (\text{somme des anions})]}{[(\text{somme des cations}) + (\text{somme des anions})]} * 100$$

Grâce à la méthode des balances ioniques, il est possible de contrôler la qualité des analyses réalisées sur les éléments majeurs. La balance ionique ou NICB (Normalized Inorganic Charge Balance) est exprimée en pourcent, la somme des cations et la somme des anions étant exprimées en milliéquivalent par litre (meq/l) (Ollagnier et al., 2007). Les éléments suivants ont été considérés dans le calcul de la balance ionique : Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} et NO_3^- exprimés en meq/l.

La théorie avance une égalité entre la somme des charges négatives et la somme des charges positives au sein d'un échantillon d'eau. Par voie de conséquence, la balance ionique d'un échantillon d'eau analysé doit être égale ou proche de zéro pourcent. Un écart sur cette balance peut correspondre à une erreur engendrée lors de l'analyse chimique des échantillons.

Néanmoins, lorsque la balance ionique varie entre -1% et 1% par rapport à la valeur nulle, la fiabilité des résultats d'analyses est considérée comme excellente. Dans le cas où sa valeur se situe entre -5% et 5%, les résultats sont considérés comme fiables. Par contre, au-dessus de ce seuil de 5%, la fiabilité des résultats d'analyse est considérée comme médiocre (Ollagnier et al., 2007).

Dans le cas de nos analyses, la balance ionique de tous les échantillons confondus est de 1,97 % et démontre une bonne fiabilité des résultats d'analyse. Le graphique suivant présente les balances ioniques calculées sur tous les échantillons collectés (figure 8). Ils sont répartis en quatre groupes selon l'origine géographique du prélèvement.

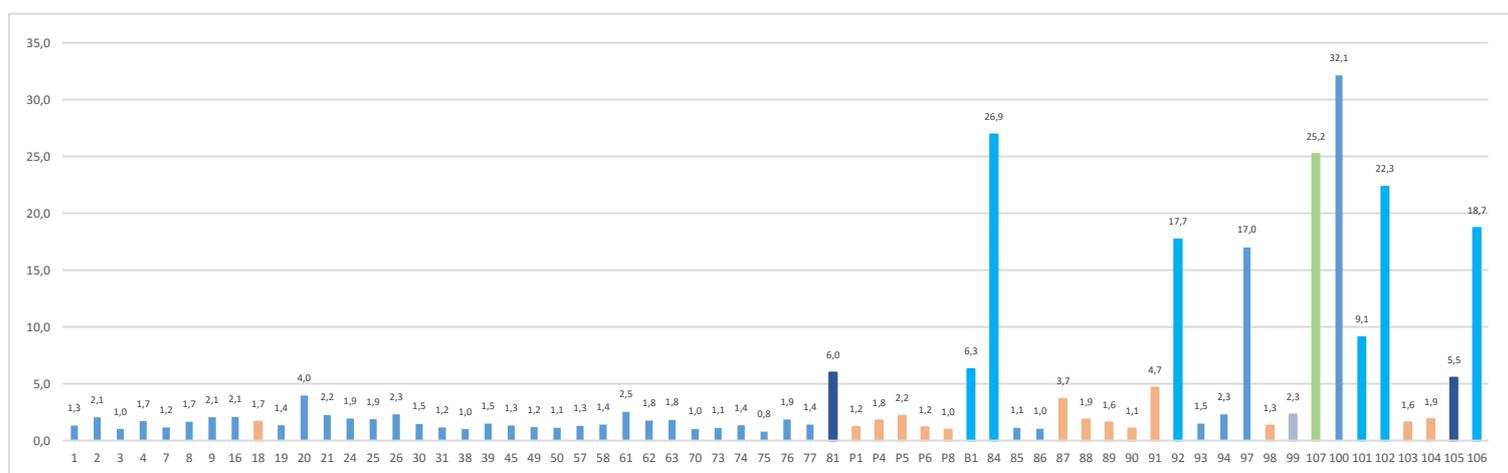


Figure 8 : Histogramme représentant les balances ioniques pour chaque échantillon récolté dans l'aquifère de socle (bleu), l'aquifère d'altérites (orange), les eaux de surface (bleu ciel), les sources (bleu foncé) et l'eau de pluie (vert).

Les balances ioniques des échantillons d'eau de surface (bleu ciel), des eaux de source (bleu foncé) ainsi que les échantillons n°97 correspondant à l'eau de pluie et le n°100 provenant de la nappe du socle cristallin (bleu), présentent des valeurs supérieures à 5%.

L'échantillon n°97 d'eau de pluie récolté à Dassa-Zoumé est caractérisé par une valeur de balance ionique de 17%, supérieure à la limite de 5 % entraînant une mauvaise fiabilité des résultats d'analyse dans le cas de cet échantillon. Il en est de même pour l'échantillon n°100 dont la balance ionique est de l'ordre de 32%. Cette erreur provient probablement du fait que plusieurs ions n'ont pas été pris en compte lors du calcul de la balance ionique, il sera rejeté lors des analyses ultérieures. Il en est de même pour la majorité des échantillons d'eau de surface. En effet, seule la balance ionique de l'échantillon n°99 (Ahossèdo Rivière) est inférieure à 5%. Les échantillons n°81 et n°101 ont des balances ioniques comprises dans l'intervalle 5% < NICB < 10%, tandis que les échantillons n°84, 92, 107, 102 et 106 atteignent des valeurs supérieures à 10%. Ces anomalies correspondent à des déficits en anions.

En conclusion, l'ensemble des balances ioniques calculées permet de mettre en évidence la fiabilité des résultats d'analyse sur les éléments majeurs. Les balances ioniques trop élevées caractérisant plusieurs échantillons peuvent être justifiées par l'absence de prise en compte de plusieurs ions dans le calcul des balances ioniques. Il est important de préciser que certains éléments chimiques présentent des concentrations inférieures au seuil de détection, ce qui peut entraîner des erreurs supplémentaires mais de moindre importance. En effet, il s'agit de concentrations relativement faibles qui influencent faiblement les calculs des balances ioniques.

4.1.3.2 Analyse des anions

Les anions analysés dans les échantillons sont le Br⁻, le Cl⁻, le F⁻, le PO₄³⁻, le NO₂⁻, le NO₃⁻, le OH⁻, le CO₂⁻ et le HCO₃⁻ (figure 9). Les ions bicarbonates sont majoritaires dans l'ensemble des eaux analysées aussi bien dans les eaux des aquifères d'altérites que dans celles des aquifères du socle. Les valeurs moyennes atteignent 204,04 mg/l pour l'aquifère d'altérites et 263,64 mg/l pour les eaux de l'aquifère de socle. L'origine des bicarbonates provient de la dissolution des minéraux carbonatés présents dans les roches, dissolution associée à l'action combinée du CO₂ des eaux météoriques et du CO₂ du sol.

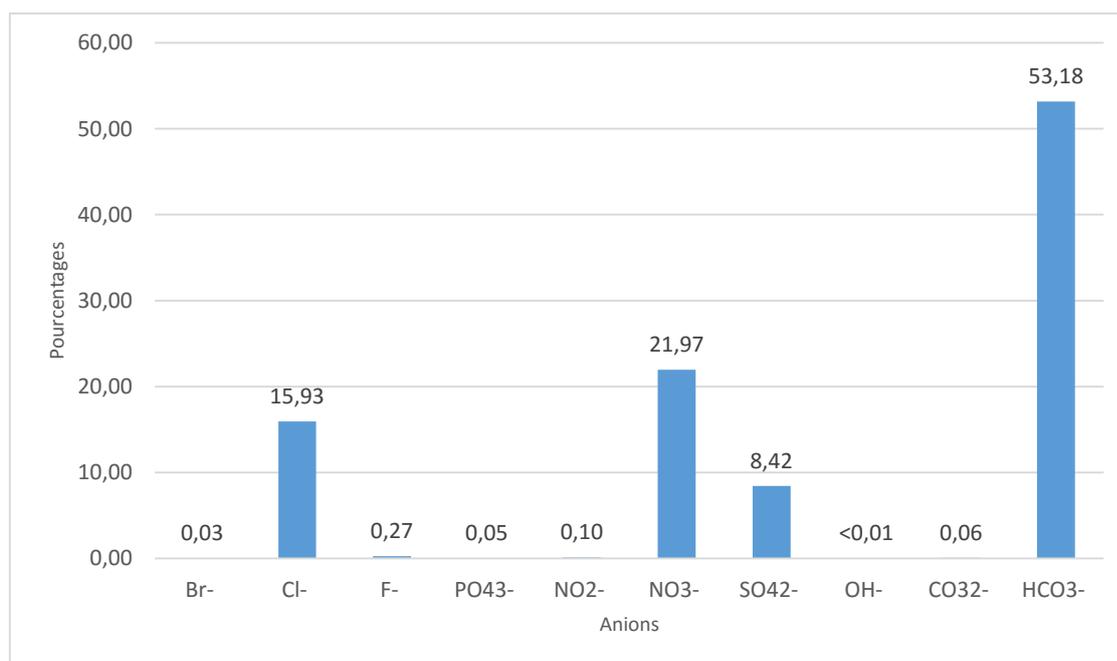


Figure 9 : Proportion des anions dans l'ensemble des échantillons du set de données.

La proportion des ions Cl^- , NO_3^- et SO_4^{2-} est également importante, avec respectivement des valeurs moyennes de 64,64 mg/l, 92,99 mg/l et de 33,75 mg/l. Dans le cas de ces ions, leur coefficient de variation est élevé, cela traduit une large variabilité des valeurs des concentrations en ions. Ainsi les concentrations minimales et maximales pour ces trois éléments sont respectivement de 0,045 mg/l et 226,614 mg/l pour les chlorures, de 0,028 mg/l et 444,806 mg/l pour les nitrates et 0,065 mg/l et 140,72 mg/l pour les sulfates

Les chlorures

La présence de chlorures dans les échantillons peut être justifiée par une origine atmosphérique (aérosols contenus dans les précipitations). Leur présence peut être aussi liée à l'interaction eau-roche, en effet de nombreuses roches ignées peuvent contenir des minéraux chlorurés, Boukari (1982) avait observé dans son étude, la présence de minéraux chlorurés accessoires dans la région (chlorite, apatite) Une origine anthropique peut également justifier des teneurs élevée en chlorure notamment par l'utilisation d'engrais voire de désinfectants à base d'eau de javel. La matière organique d'origine animale peut également contenir des teneurs en Cl^- non négligeables (Kloppmann, 2003).

Les concentrations en chlorure dans les eaux souterraines peuvent être très importantes : plusieurs échantillons présentent des valeurs supérieures à 200 mg/l notamment les échantillons n°9 (Essèkpré), n°58 (Mangoumi-Aïdjesso) et n° P6 (Puits Zounzonkanmé) (figure 10).

Les teneurs les plus importantes sont rencontrées dans la première zone de suivi (ZS1) avec une concentration moyenne de 78,09 mg/l, se distinguant des teneurs des zones de suivi n°2 et n°3 qui présentent une teneur nettement inférieure respectivement de 40,35 mg/l et 39,41 mg/l.

Remarquons que les teneurs en chlorure peuvent présenter des hétérogénéités importantes pour des ouvrages géographiquement proches. Cette observation peut être constatée pour les trois zones de suivi. Par exemple les échantillons 24, 25 et 26 (ZS2) montrent des différences de plus de 100 mg/l. Il en est de même pour les échantillons 73, 74 et 75 de la ZS1 et les échantillons 24, 25 et 26 pour la ZS3.

Notons que l'organisation mondiale de la santé (OMS) ne préconise pas de teneur maximale en chlorure pour la potabilité des eaux. Néanmoins, la présence élevée de Cl^- peut avoir un impact gustatif notamment à partir de 250 mg/l.

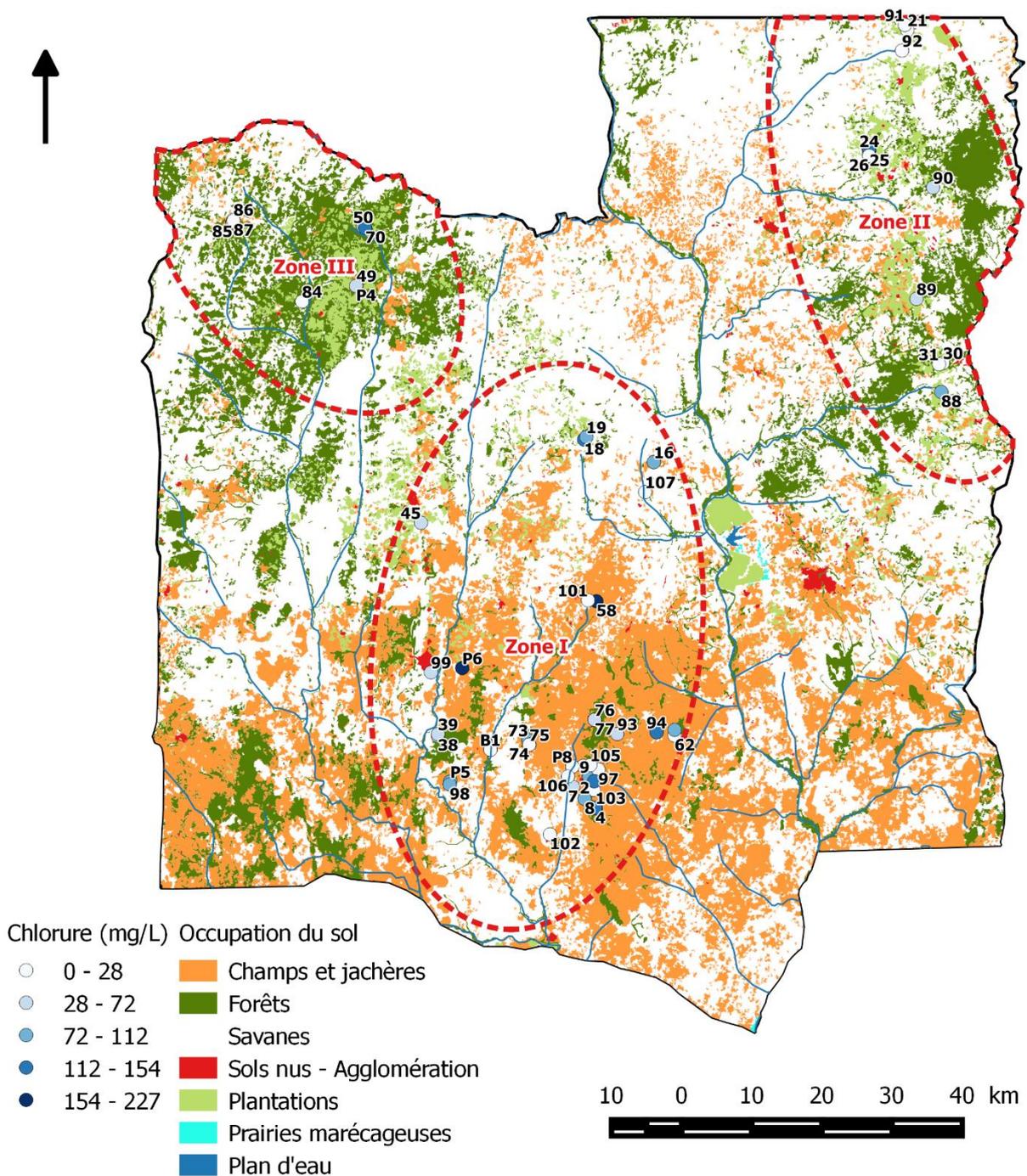


Figure 10 : Concentrations en Cl⁻ selon l'occupation du sol de la région des Collines.

Les sulfates

Les origines des sulfates dans les eaux souterraines sont multiples, ils peuvent provenir de l'oxydation des minéraux sulfurés formant le socle cristallin, de formations évaporitiques lessivées, de l'oxydation d'espèces sulfurées dans les eaux météoriques formant des précipitations acides mais peuvent avoir également une origine anthropique (Ollagnier et al., 2007)

Les concentrations en sulfates des échantillons analysés s'étendent entre 0,028 mg/l et 140,72 mg/l avec une valeur moyenne de 33,75 mg/l. Ces valeurs montrent une grande variabilité des teneurs en sulfate des zones étudiées (figure 11). De plus, plusieurs échantillons montrent des concentrations

supérieures à 100 mg/l et par exemple les échantillons n°1 (Issalou), n°2 (Essèkpa), n°9 (Essèkpré) et n°70 (Banon).

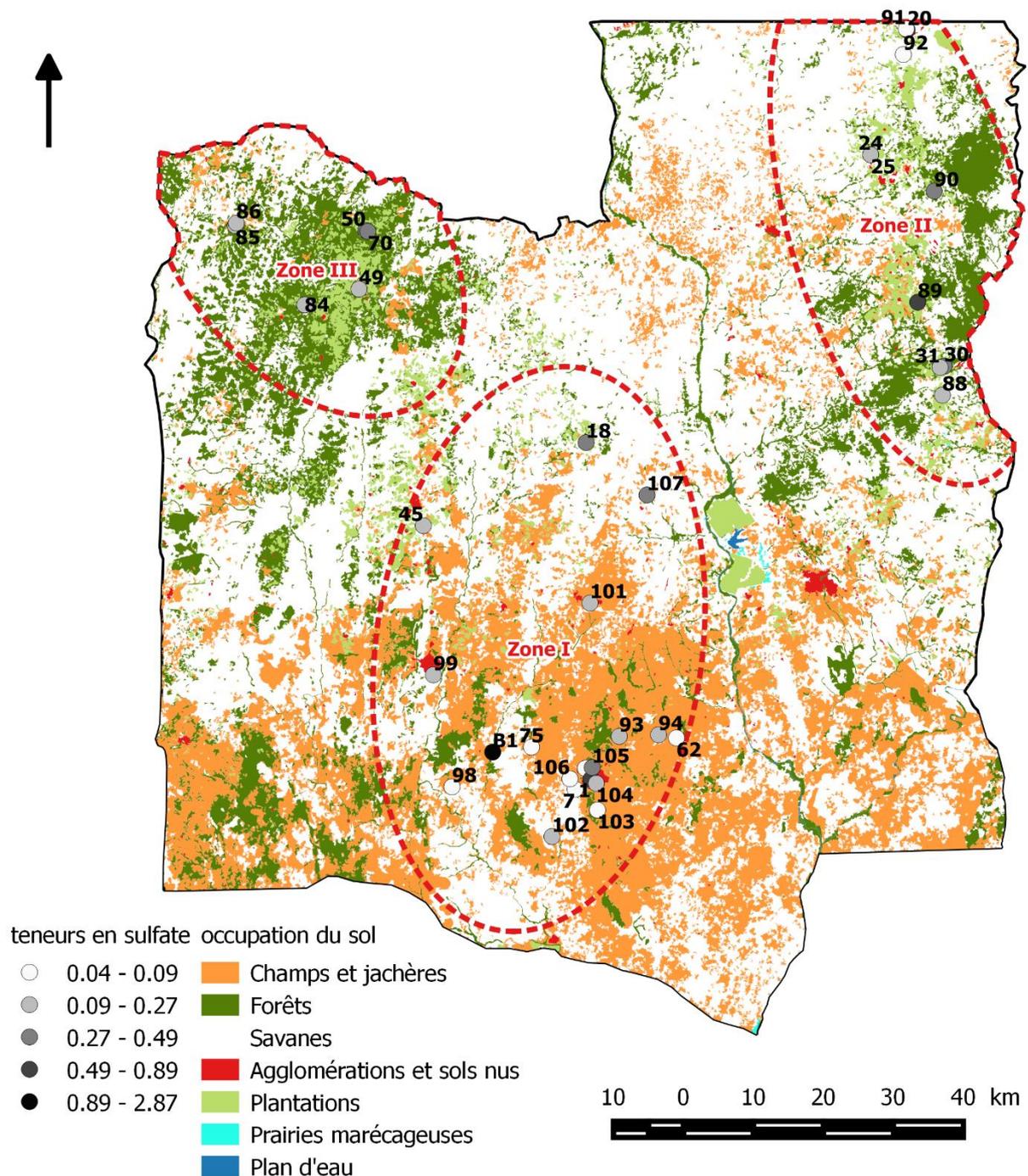


Figure 11 : Concentrations en SO_4^{2-} selon l'occupation du sol de la région des Collines.

Comme dans le cas des chlorures, la zone de suivi n°1 montre les concentrations moyennes en sulfates les plus élevées (39,40 mg/l) par rapport aux « ZS2 » (26,77 mg/l) et « ZS3 » (23,92 mg/l). De plus, les eaux des aquifères d'altérites (46,44 mg/l) exposent des compositions moyennes en sulfates plus élevés que celles des eaux des aquifères de socle (36,91 mg/l).

Les concentrations en sulfates sont liées au potentiel d'oxydoréduction du milieu. Ainsi dans un milieu anaérobique, l'oxydation des minéraux sulfurés est limitée et la formation de sulfate en est donc

réduite. Du fait que des mesures en oxygène dissous n'ont pas pu être réalisées lors de la campagne d'échantillonnage, il est donc difficile de caractériser le phénomène d'oxydation des minéraux sulfurés dans le cadre de notre étude.

La géologie de la région n'étant pas caractérisée par des formations évaporitiques, elles n'induisent donc pas la mise en solution de sulfates dans les eaux souterraines. Les points d'échantillonnage présentant les teneurs les plus grandes en sulfates peuvent être affectés par des pollutions anthropiques. Chose importante, aucun échantillon ne présente une teneur en sulfate supérieure à la norme de 250 mg/l définie par l'OMS et les eaux sont donc chimiquement acceptables pour la consommation humaine en tout cas par rapport au niveau des sulfates qui y sont présents.

Les nitrates

Les teneurs en nitrates de la zone d'étude dépassent pour la majorité des points d'échantillonnage les normes de potabilité définies par l'OMS (≤ 50 mg/l). Sur les 61 échantillons pour lesquels les teneurs en nitrates ont été déterminées, 31 présentent des concentrations supérieures à 50 mg/l. Dans le cas des 35 échantillons prélevés dans le réservoir profond, 17 dépassent la limite de potabilité. Pour les 17 échantillons issus de la nappe d'altérites, 14 présentent des teneurs supérieures à 50 mg/l (figure 12).

Les valeurs de concentration en nitrates déterminées dans la région varient entre 0,028 mg/l (échantillon n°3, Léproserie) et 444,81 mg/l (échantillon P6, Puits de Zounzonkanmè), avec une moyenne de 92,99 mg/l. Cela montre une grande variabilité des teneurs dans tout le département des Collines.

Les concentrations en nitrates sont plus grandes dans le réservoir superficiel que dans le réservoir profond avec des teneurs moyennes respectives de 140,01 mg/l et de 89,14 mg/l. Les concentrations observées dans les différentes zones de suivi sont relativement semblables les unes par rapport aux autres, avec des teneurs moyennes de 94,04 mg/l pour la ZS1, de 93,02 mg/l pour la ZS2 et de 79,11 mg/l pour la ZS3. Constatons que chaque zone dépasse allégrement la teneur limite de 50 mg/l.

Les sources du nitrate présent dans les eaux souterraines peuvent avoir une origine naturelle notamment au travers des eaux météoriques et des interactions entre le sol et la végétation. Elles peuvent être aussi d'origine anthropique, l'épandage agricole d'engrais et son lessivage, l'élevage et les rejets d'eaux usées domestiques sont des causes des plus communes de pollution des eaux en nitrates. Généralement, des teneurs supérieures à 10 mg/l reflètent une contamination anthropique en nitrate (Kloppmaan, 2003 ; Ollagnier et al., 2007).

Sur l'ensemble des points échantillonnés, 40 présentent des teneurs en nitrates supérieures à 10 mg/l. On y retrouve l'ensemble des échantillons récoltés dans la nappe d'altérites sauf l'échantillon n°P8 (Puits Evêchée) (figure 12).

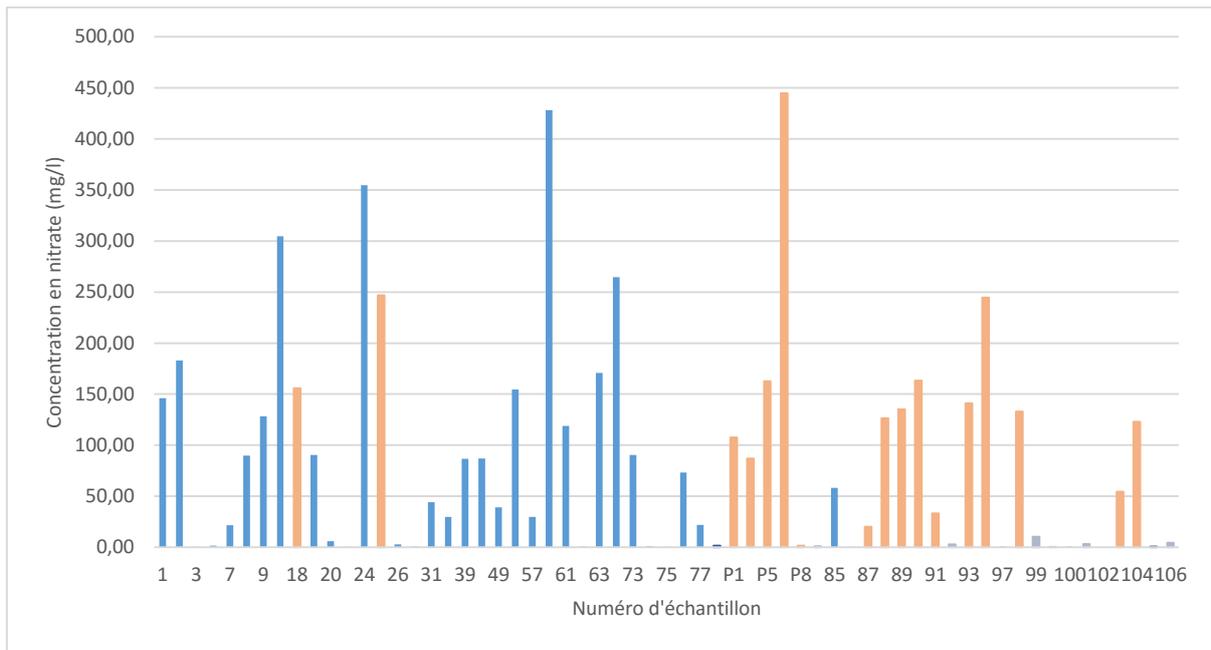


Figure 12 : Teneurs en nitrate des échantillons du set de données.

Les diagrammes binaires permettent de mettre en évidence des corrélations et des tendances éventuelles entre les concentrations en éléments majeurs dans les échantillons analysés. Ainsi, une corrélation positive entre deux éléments dissous entraîne une possible origine commune. Le diagramme binaire entre les chlorures et les nitrates illustre les relations entre les ions Cl^- et NO_3^- (figure 13).

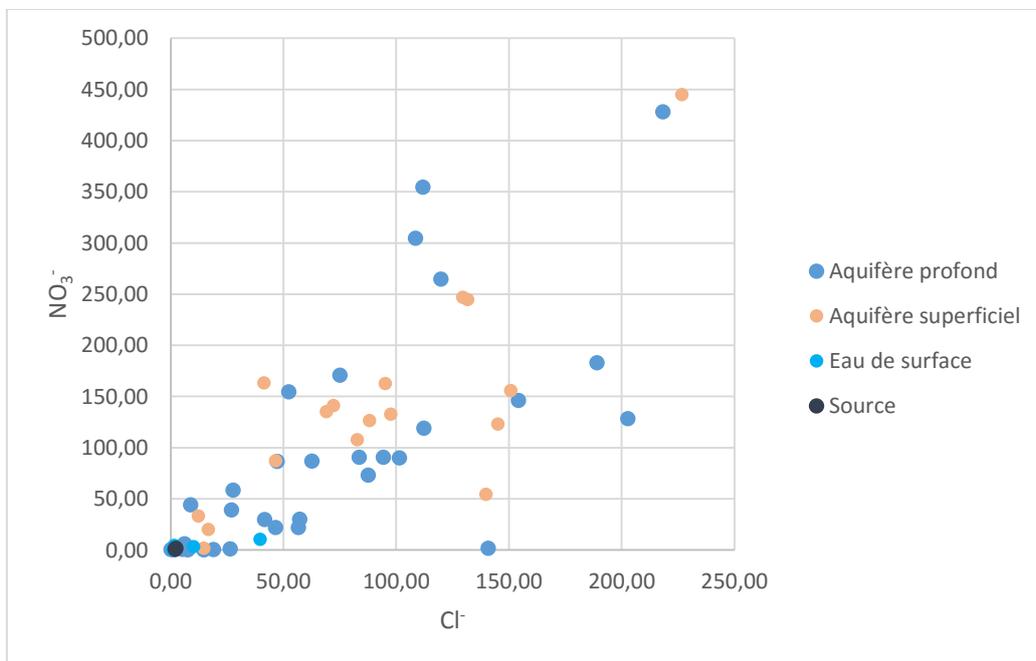


Figure 13 : Relation entre les teneurs en nitrate et en chlore des échantillons du set de données.

Le graphique ci-dessous nous montre que l'essentiel des échantillons sont impactés par des apports anthropiques divers. On constate systématiquement une bonne corrélation entre les teneurs en nitrates et en chlorures sauf pour deux échantillons présentant des concentrations élevées en chlorures mais plus faibles en nitrates : l'échantillon n°4 (CS/Tré) collecté dans la nappe du socle et

l'échantillon n°103 dans la nappe d'altérites (Puits Tré CS). Ces deux échantillons ont été prélevés au même endroit. Cette mauvaise corrélation pourrait être due au phénomène de dénitrification ou à un apport naturel en chlorures (Widory et al., 2004 ; Ollagnier et al., 2007).

Le diagramme binaire permet également d'avoir une première idée de l'origine des concentrations en nitrates. Comme dit précédemment, la relation entre les nitrates et les chlorures est évidente dans les eaux souterraines. Elle pourrait être liée au fait que ces deux éléments se retrouvent notamment dans les épandages utilisés dans les exploitations agricoles.

4.1.3.3 Analyse des cations

Les cations analysés sont les suivants : Ca^{2+} , Fe^{3+} , K^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ , NH_4^+ , Sr^{2+} . Les proportions en cations dans les eaux de la région sont représentées dans l'histogramme suivant. Le calcium est le cation principal, viennent ensuite le sodium, le magnésium et le potassium qui présentent des concentrations effectives. Les autres cations ne sont présents qu'à l'état de trace (figure 14).

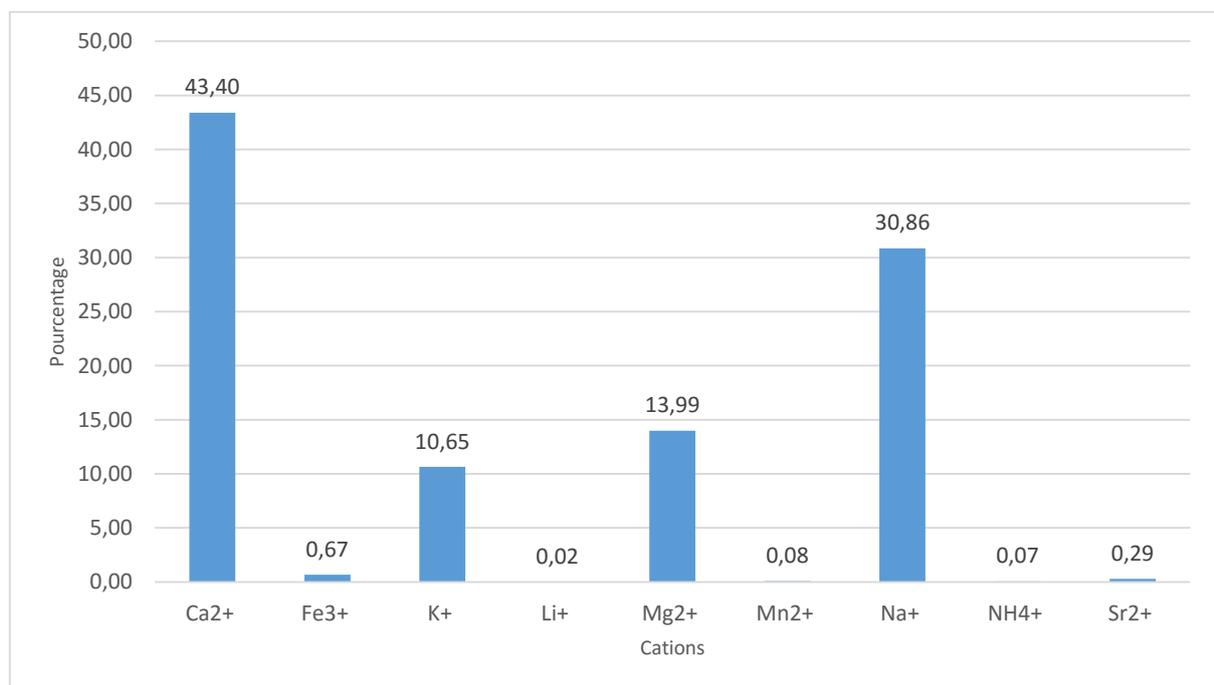


Figure 14 : Proportion des cations des échantillons du set de données.

Le calcium

Le calcium provient majoritairement des minéraux formant les roches métamorphiques et ignées de la région (plagioclases, apatite, fluorine,...). Les eaux de pluie de la région présentent des teneurs en calcium de 3,9 mg/l, beaucoup plus faibles que les teneurs présentes dans les eaux souterraines. Les teneurs dans ces eaux ont une gamme de concentration allant de 11,59 mg/l (échantillon n°91 Malété Djabata) à 211,95 mg/l (échantillon n°58 Mangoumi-Aïdjesso) avec une teneur moyenne de 69,18 mg/l.

Le graphique présentant les concentrations en calcium par rapport aux concentrations en chlorures, met en évidence l'enrichissement des eaux souterraines en calcium vis-à-vis de l'eau de pluie. Cet apport est principalement dû à l'interaction eau-roche lors du transfert de l'eau météorique dans les nappes aquifères (figure 15).

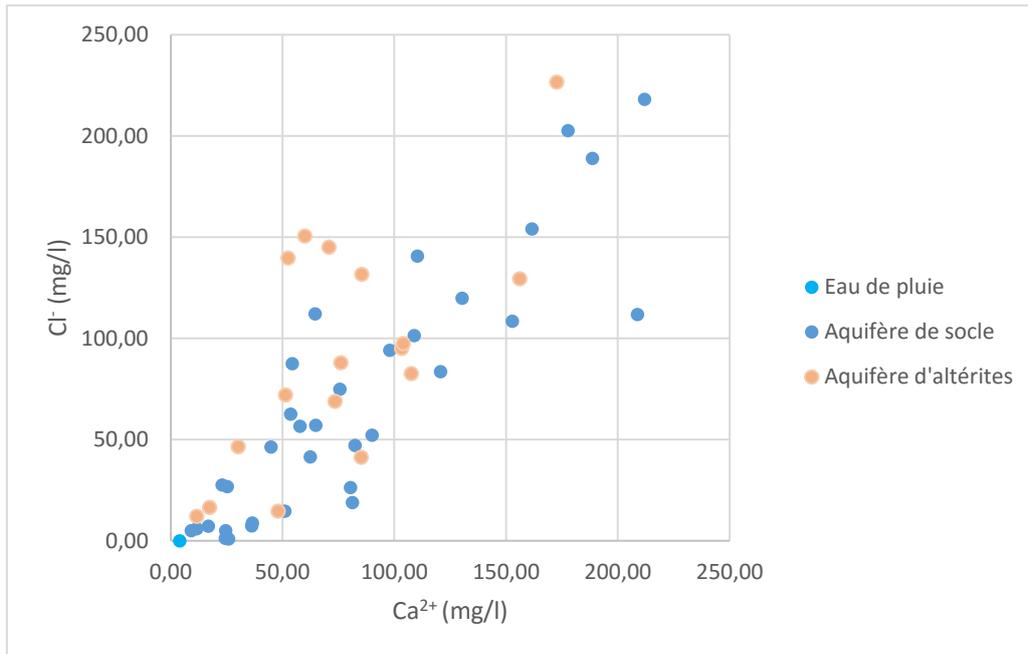


Figure 15 : Relation entre les teneurs en calcium et en chlore des échantillons du set de données.

Le sodium

Les concentrations en sodium s'étendent entre 8,3 mg/l (échantillon n°100 Gbanlin Hansoe) et 157,68 mg/l (échantillon n°103 Puits Tré CS) avec une valeur moyenne de 49,04 mg/l pour l'ensemble des échantillons. Le sodium est également un élément constitutif des minéraux typiques de la région des collines : plagioclases, hornblende. L'origine du sodium dans les eaux souterraines est donc essentiellement liée à l'interaction eau-roche. L'abondance en sodium devrait dépendre du temps de transit de l'eau dans le massif rocheux. Pourtant les teneurs moyennes des eaux du réservoir profond (53,15 mg/l) sont plus faibles que les teneurs moyennes des eaux du réservoir superficiel (66,57 mg/l). Cette différence pourrait être due à une minéralisation de la formation d'altérites plus riche en sodium que le socle cristallin.

Les analyses de l'eau de pluie de la région ne nous ont pas permis d'en connaître la concentration en sodium. Il n'a donc pas été possible de la comparer aux concentrations en sodium des différents échantillons. Il est cependant possible de comparer la teneur des échantillons prélevés à la droite de dilution de l'eau de mer.

Le magnésium

Le magnésium est naturellement présent dans la biotite qui est un des principaux minéraux présents dans les roches de la zone. La gamme des teneurs en magnésium des eaux souterraines varie entre 1,13 mg/l (échantillon n°91 Malété Djabata) et 115,94 mg/l (échantillon P6 Puits Zounzonkanmè). La teneur en magnésium de l'eau de pluie est de 0,76 mg/l.

Comme dans le cas du calcium, ce sont les interactions entre l'eau et la roche qui régissent les concentrations en magnésium des eaux souterraines. Les teneurs moyennes des eaux de la nappe d'altérites et de la nappe de socle sont respectivement de 26,1 mg/l et 25,57 mg/l.

Le diagramme binaire suivant présente les teneurs en magnésium par rapport aux teneurs en chlorure. Les eaux souterraines analysées présentent un enrichissement en magnésium par rapport à l'eau de pluie (figure 16).

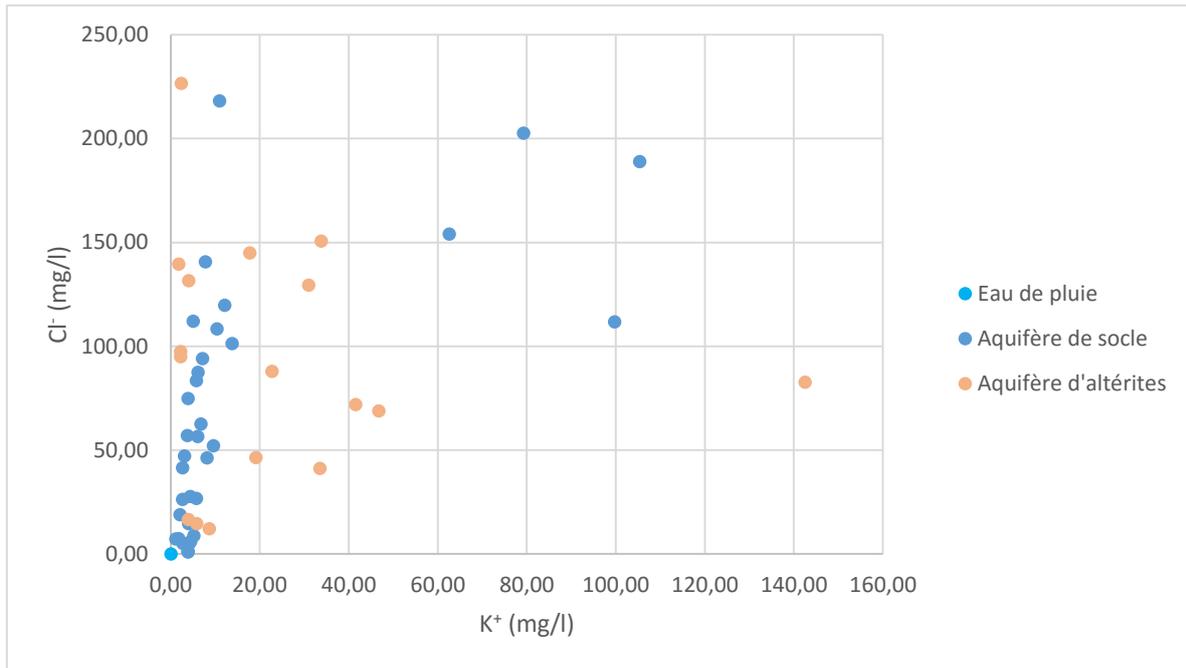
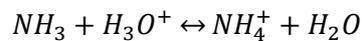


Figure 17 : Relation entre les teneurs en potassium et en chlore des échantillons du set de données.

L'ammonium

Les ions ammonium (azote ammoniacal) NH_4^+ sont en équilibre avec la forme moléculaire NH_3 selon la relation suivante :



L'ion ammonium est la forme la plus réduite dans les eaux souterraines : Il provient des précipitations météoriques dont la concentration habituelle varie entre 0,1 et 2 mg/l (BRGM, 2006). Il existe d'autres sources d'azote ammoniacal :

- L'azote ammoniacal résulte notamment de la dégradation des nitrates par des bactéries autotrophes ou par des éléments métalliques.
- Il provient de la dégradation de la matière organique, présente dans les urines sous la forme d'urée ou d'acide urique. Les déjections animales sont également des sources importantes (Audouin, 1991).
- Ils peuvent être présents en grande quantité dans certaines gammes de fertilisants synthétiques (Bateman et al., 2007)

Les concentrations en ammonium sont généralement faibles dans les eaux souterraines. En effet, les ions ammonium ont tendance à être fortement adsorbés sur la surface des minéraux. De plus, l'ammonium s'oxyde très rapidement dans un milieu aérobie, ainsi ses concentrations sont plus importantes dans les milieux exempts d'oxygène (de l'ordre de 3 mg/l).

L'organisation mondiale de la santé préconise une teneur maximale en NH_4^+ de 0,5 mg/l. La concentration moyenne du set analysé est de 0,496 mg/l avec un maximum de 1,026 mg/l pour l'échantillon P6 (Puits Zounzonkanmè) et une teneur minimum de 0,31 pour l'échantillon n°91 (Malété Djabata). La nappe d'altérites est marquée par une teneur moyenne (0,745 mg/l) qui est plus importante que la nappe de socle (0,493 mg/l). Sur l'ensemble des échantillons analysés, seulement 12 échantillons présentent des teneurs supérieures à la limite de détection des appareils de mesure et 6 échantillons ont des teneurs supérieures à la limite de potabilité.

4.1.4 Faciès chimique des eaux

L'analyse des différents éléments majeurs a permis de dresser un diagramme de Piper représentant les différents faciès des eaux souterraines et de surface. Ce diagramme représente les anions et les cations analysés sur deux triangles spécifiques. Leurs côtés indiquent les teneurs relatives de chacun de ces ions majeurs. Le triangle de gauche représente la proportion en cations (Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+) et le triangle à droite la proportion en anions (HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-).

La position relative des résultats permet de définir les dominances anioniques et cationiques ainsi que des regroupements par famille qui présentent des faciès similaires. Ces faciès sont définis à partir de l'anion dominant et du cation dominant. L'analyse globale de l'échantillon est représentée dans un losange permettant de définir le faciès de l'eau étudiée.

Le premier diagramme de Piper (figure 18) est représenté en fonction des réservoirs dans lesquels les échantillons ont été collectés. Le calcium étant le cation dominant et le bicarbonate l'anion dominant, l'hydrofaciès principal est logiquement de type bicarbonaté calcique.

De manière générale, on constate une relative hétérogénéité des faciès chimiques des eaux. D'une part, dans le cas du triangle des anions, l'ensemble des échantillons sont regroupés au sein de deux pôles. Un premier pôle regroupant la majorité des eaux de surface, les eaux de source, l'échantillon d'eau de pluie, un échantillon de la nappe d'altérites (échantillon P8 - Puits de l'évêché) et quelques échantillons provenant de l'aquifère de socle. Un second pôle, s'étirant sur le pôle « chlorure – nitrate » ($\text{Cl}+\text{NO}_3$) présente essentiellement des échantillons provenant de l'aquifère de socle et de l'aquifère d'altérites. L'évolution vers ce deuxième pôle explique la contamination en nitrate des eaux souterraines.

D'autre part, dans le cas du faciès cationique, la majorité des échantillons se localise dans la zone neutre au centre du triangle où aucun anion n'est dominant. Cependant deux échantillons (échantillon n°50 : Banon-Kossola et l'échantillon n°70 : Banon) provenant du réservoir profond présentent un faciès chimique évoluant vers le pôle « magnésium ». Les deux échantillons d'eau de source possèdent un faciès se rapprochant plus du pôle « sodium-potassium ».

La combinaison des faciès anioniques et cationiques met en évidence deux grands groupes de faciès chimiques : le faciès chloruré calco-magnésien et le faciès bicarbonaté calco-magnésien. Ces deux faciès diffèrent par leurs concentrations en HCO_3^- et en $\text{Cl}-\text{NO}_3$. Cependant deux échantillons de la nappe d'altérites (échantillon n°103 - Puits Tré CS et l'échantillon n°91 – Puits Malété Djabata) montrent un faciès chloruré sodique et potassique, en effet, leurs concentrations en sodium et potassium sont plus élevées que l'ensemble des autres échantillons d'eau. De plus, les deux échantillons d'eau de source (l'échantillon n°81 – Source IGBO et l'échantillon n°105 – Source IGBO2) ainsi qu'un échantillon de la nappe de socle (l'échantillon n°20 – Malété-Djabata) sont caractérisés par un faciès chimique de type carbonaté sodique et potassique. Ces trois échantillons sont marqués par des teneurs importantes en bicarbonates ainsi qu'en sodium.

En ce qui concerne l'eau de pluie (échantillon n°97), elle présente un faciès bicarbonaté calcique. Il existe plusieurs sources d'éléments chimiques dissous pouvant affecter les précipitations. De manière commune, en Afrique de l'Ouest, ces sources sont terrigènes, océaniques et biogéniques. La source terrigène influence la concentration des eaux de précipitation en calcium, magnésium et sulfate. La source océanique liée à la mousson Atlantique est à la base de l'apport de sodium et de chlore. La source biogénique apporte les éléments NO_3^- , NH_4^+ et K^+ aux précipitations à travers les feux de brousse (Taupin et al., 1997 ; Freyrier et al., 1998 ; Kamagaté, 2006).

Diagramme de Piper

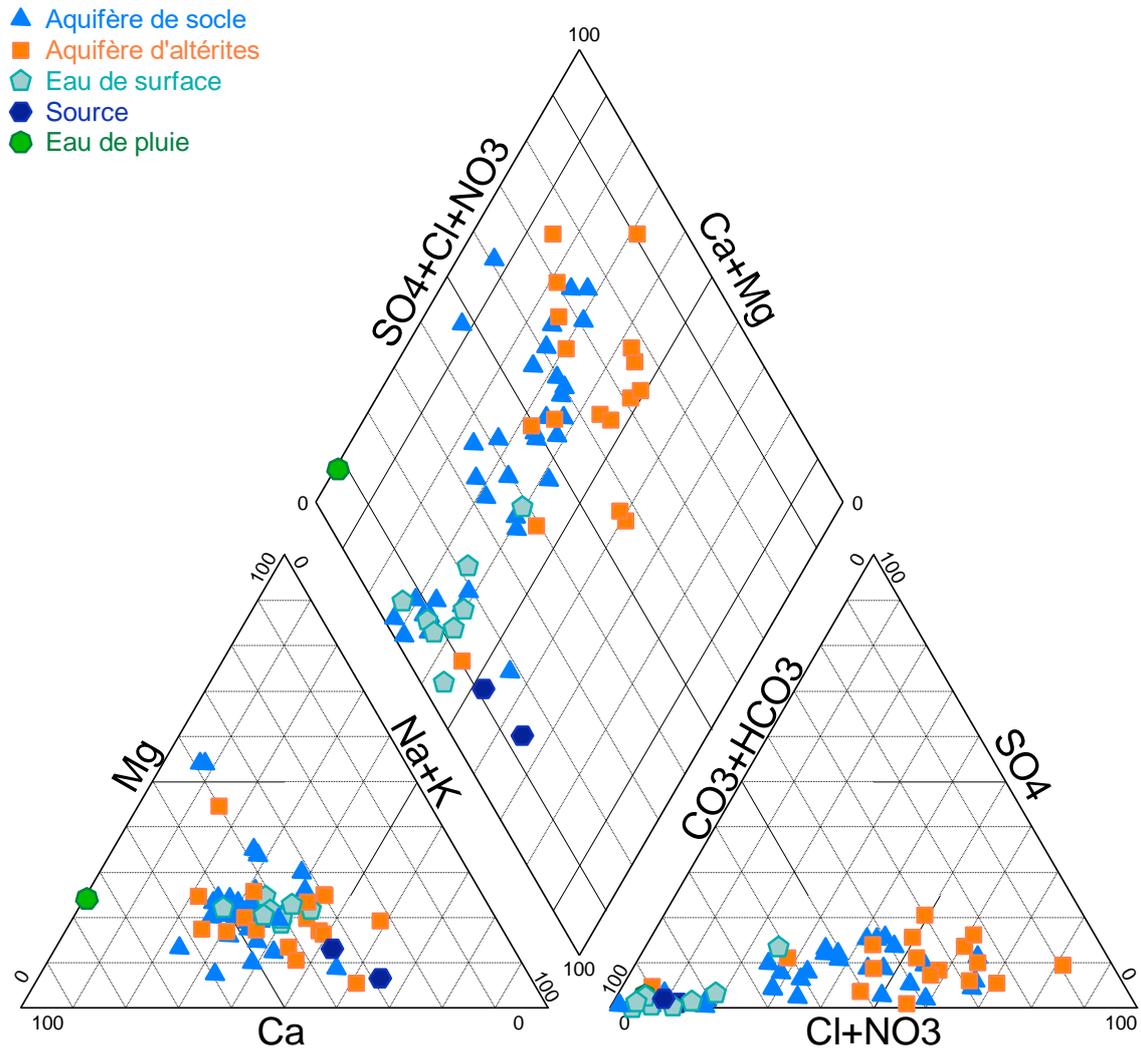


Figure 18 : Diagramme de Piper des échantillons du type de réservoir dans lesquels ils ont été collectés.

Le deuxième diagramme de Piper présente les faciès chimiques des eaux en fonction des différentes zones de suivi (figure 19).

Diagramme de Piper

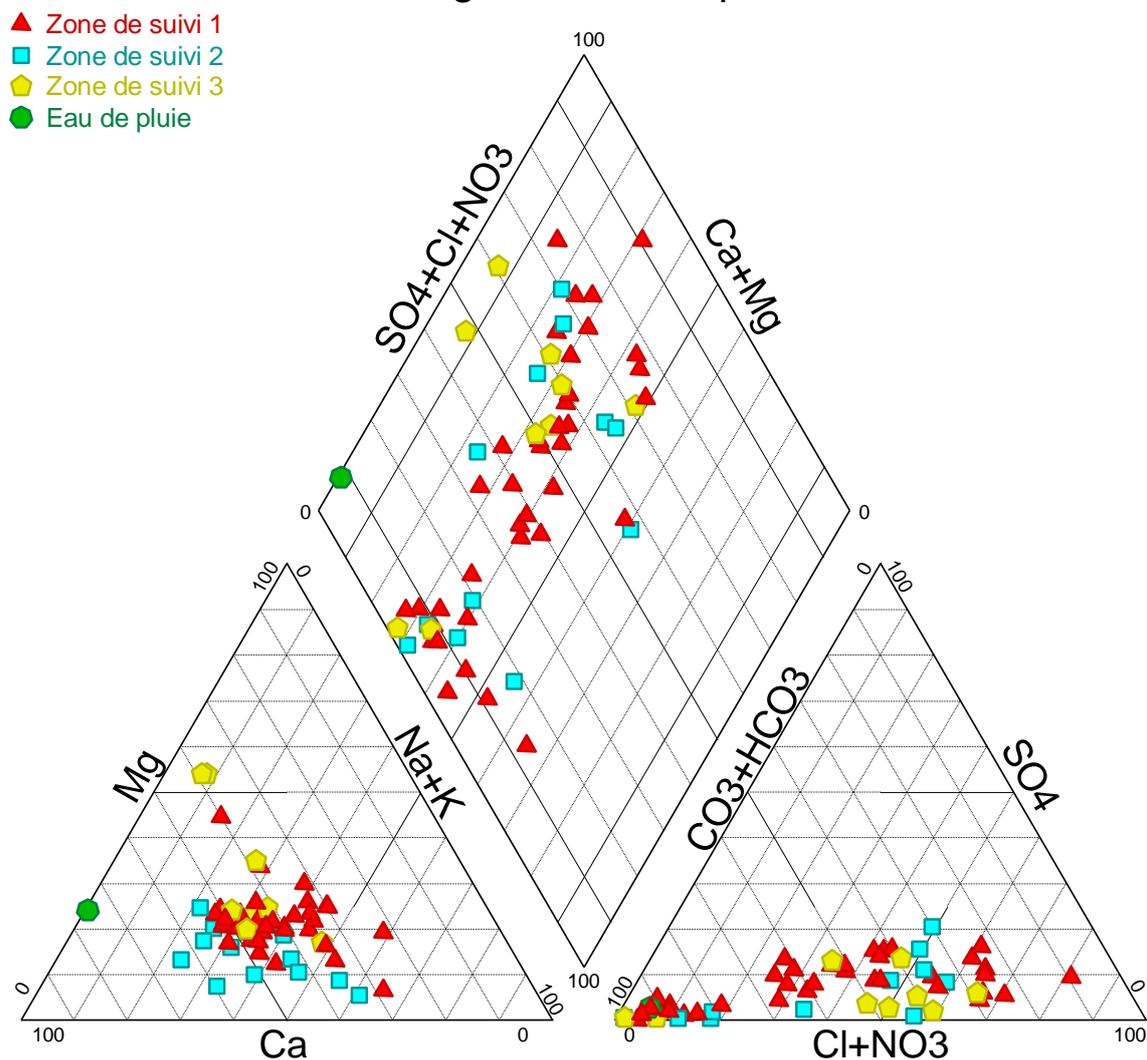


Figure 19 : Diagramme de Piper des échantillons selon les zones de suivi dans lesquels ils ont été collectés.

Les faciès de l'ensemble des eaux ont ainsi été déterminés. La figure suivante présente une synthèse permettant de visualiser le faciès chimique de chaque échantillon selon son réservoir source et la zone de suivi dans laquelle il a été collecté. Ainsi, pour chaque échantillon, la couleur de fond correspond au réservoir source et la couleur du bord correspond à la zone de suivi dans laquelle l'échantillon en question a été prélevé.

Les faciès chimiques principaux rencontrés sont caractéristiques du socle rocheux d' l'Afrique de l'Ouest, généralement le faciès bicarbonaté calcique et magnésien ainsi que le faciès chloruré calcique et magnésien dominant par rapport aux autres faciès (Abdou Babaye, 2012).

Eaux bicarbonatées calciques à magnésiennes

Il s'agit du faciès majoritaire, il englobe plus de 49% des échantillons analysés. L'ensemble des eaux de surface sont caractérisés par cet hydrofaciès, ainsi que la plupart des eaux provenant de l'aquifère de socle (figure 19). Il n'existe pas de répartition géographique particulière des eaux bicarbonatée calciques, en effet, ces dernières sont présentes dans les trois zones de suivi de la région

Eaux chlorurées calciques et magnésiennes

C'est le second faciès prédominant dans la région, il inclut plus de 42% des échantillons du jeu de données. La majorité des échantillons de la nappe d'altérites présentent ce type de faciès, ils présentent des teneurs en nitrates et en chlorures importantes, c'est le cas, entre autre, pour les ouvrages suivants : puits Zounzonkanmè (échantillon P6), puits Gnonkpingnon (échantillon n°94), puits Kilibo gare (échantillon n°90). Les échantillons d'eaux chlorurées calciques sont présentés dans les trois zones de suivis, il n'y a donc pas de distinctions géographiques marquées, cependant la majorité des ouvrages de la zone de suivi 3 sont caractérisés par ce type de faciès.

Eaux carbonatée sodique et potassique

Trois échantillons présentent ce genre de chimie des eaux, cela correspond à seulement 5% du total des échantillons, ils présentent une prépondérance des éléments alcalins vis-à-vis des ions alcalino-terreux. Les deux points d'échantillonnage de la zone de suivi 1 correspondant aux sources sont caractérisés par cette chimie. Également, l'échantillon n°20 (Malété-Djabata) provenant de la nappe profonde est caractérisé par ce faciès marqué par de faibles concentrations en calcium et une conductivité électrique peu importante.

Eaux chlorurées sodique et potassique

Ce dernier groupe ne comporte que deux échantillons (de l'ordre de 3% de l'ensemble des échantillons) provenant de la nappe d'altérites. L'échantillon n°91 (Puits Malété Djabata) est localisé dans la zone de suivi 2 tandis que l'échantillon n°103 (Puits Tré CS) se situe dans la première zone de suivi.

En conclusion, les eaux rencontrées dans la région des Collines présentent essentiellement des faciès bicarbonatés calciques à magnésien et chlorurés calciques à magnésien. Certains ouvrages montrent un caractère plus nitraté et chloruré signe d'apports extérieurs. La chimie des eaux provenant de la nappe d'altérites met en évidence une pollution anthropique à déterminer précisément.

4.1.5 Premières conclusions déduites de l'analyse chimique des échantillons

L'étude des éléments majeurs, mineurs et des paramètres physico-chimiques des échantillons d'eau collectés dans la région des Collines nous a permis de mettre en évidence des teneurs anormalement élevées en plusieurs éléments chimiques (Cl^- , Ca^{2+} , K^+ , NH_4^+) et de confirmer des contaminations en nitrates dans la majorité des ouvrages du département. Ces concentrations anormales se présentent géographiquement de façon très hétérogène sur toute la surface de la zone. En effet, des ouvrages à proximité l'un de l'autre peuvent présenter des concentrations très différentes en éléments chimiques. Les sources potentielles de contaminations sont multiples : intrants agricoles synthétiques, engrais organiques, déjections animales et humaines, eaux-usées. Les compositions chimiques de ces différentes sources peuvent être relativement semblables et ne permettent pas une identification efficace des sources responsables des contaminations. Les interprétations basées sur les analyses isotopiques permettront de mieux définir les sources de pollution.

5. Étude des compositions isotopiques des échantillons d'eau.

L'analyse isotopique des échantillons d'eau est un aspect supplémentaire permettant de déterminer les composés qui contaminent les eaux souterraines du département des Collines. Ainsi, en étudiant la composition isotopique des eaux prélevées, il est possible de déterminer leur origine ainsi que les processus possibles qui ont pu affecter le fractionnement isotopique. Les rapports isotopiques

analysés sont ceux des isotopes stables du nitrate $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$, le rapport isotopique $\delta^{11}\text{B}$ du bore ainsi que les rapports isotopiques de l'hydrogène $\delta^2\text{H}$ et de l'oxygène dans la molécule d'eau $\delta^{18}\text{O}$.

Les rapports isotopiques des isotopes stables du nitrate permettent de distinguer les différents apports pouvant provenir d'engrais synthétiques, de litières organiques (fumier) ainsi que d'effluents urbains ou d'eaux-vannes. L'utilisation de ces isotopes permet également de mettre en évidence les processus naturels pouvant affecter le fractionnement isotopique tels que l'ammonification, la nitrification ou la dénitrification. Le rapport isotopique des isotopes stables de l'hydrogène $\delta^2\text{H}$ et de l'oxygène $\delta^{18}\text{O}$ dans la molécule d'eau permettent de mettre en évidence la contribution possible des eaux météoriques et des eaux de superficielles sur la composition de l'eau échantillonnée. Le rapport isotopique $\delta^{11}\text{B}$ est utile lors de l'étude de l'influence de certains polluants comme les engrais et les eaux usées. Il est également sensible au pH et aux processus d'adsorption-désorption sur les argiles.

La signature isotopique des isotopes stables du nitrate, de l'eau, du bore ou encore, même s'ils n'ont pas été analysés, du strontium et des sulfates permettent de déterminer, avec un degré de certitude relatif, l'origine de la concentration en nitrate retrouvée dans les aquifères étudiés (Cravotta, 1997).

Dans les échantillons prélevés, la contribution des isotopes est exprimée en un rapport dénommé δ . Cette valeur δ représente la différence pour mille entre le rapport de deux isotopes par rapport à un rapport isotopique de référence standard. Ces rapports de référence sont pour l'oxygène le VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water ou Eau océanique normalisée de Vienne) et pour l'azote, l'air atmosphérique (Clark et Fritz, 1997). La valeur δ peut donc se calculer pour l'élément X par la relation suivante :

$$\delta X_{\text{échantillon}} = \left[\frac{R_{\text{échantillon}} - R_{\text{standard}}}{R_{\text{standard}}} \right] \times 1000$$

5.1 Caractérisation isotopique des sources de nitrate dans les eaux souterraines.

Les différentes sources de pollutions potentielles en nitrate présentent des compositions isotopiques en azote ($\delta^{15}\text{N}$), bore ($\delta^{11}\text{B}$) et oxygène ($\delta^{18}\text{O}$) qui leur sont propres. Lors de cette étude, les sources probables de pollution dans le département des collines n'ont pas été caractérisées spécifiquement. De ce fait, les valeurs de référence utilisées afin d'interpréter nos données sont celles qu'il est possible de retrouver dans la littérature. Ces données types de la littérature doivent être prises avec beaucoup de précautions, car les compositions isotopiques des eaux dépendent de nombreux facteurs spatiaux et temporels propres notamment à chaque région, aux types de cultures, à l'alimentation des animaux, etc.

Plusieurs scientifiques ont listé et synthétisé les différentes études déterminant les compositions isotopiques des sources de nitrate (Widory et al., 2004 ; Xue et al., 2009 ; Ransom et al., 2016). Ce dernier a compilé l'ensemble des études réalisées sur le sujet entre 1986 et 2008, offrant une base de données conséquentes pouvant servir de référence. En observant la figure suivante (figure 20a.) présentant différentes gammes de valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ du nitrate, des premières constatations peuvent déjà être faites :

- Les rapports isotopiques en azote $\delta^{15}\text{N}$ des engrais sont généralement centrés autour de 0 ‰ du fait que le processus de synthèse de l'azote atmosphérique est très peu fractionnant.
- Les rapports isotopiques $\delta^{15}\text{N}$ des fumiers et des déjections animales se différencient des engrais par des valeurs plus importantes variant entre +5 ‰ et 25 ‰.

- Tout comme les fumiers, les eaux usées sont enrichies en $\delta^{15}\text{N}$ par rapport aux autres sources d'azote et varient entre +4 ‰ et +19 ‰.
- Les valeurs $\delta^{15}\text{N}$ typique des dépôts d'azote atmosphérique sont situées entre -13 ‰ et +13 ‰. Ces valeurs sont contrôlées par des réactions chimiques complexes dans l'atmosphère et diverses sources anthropiques comme la combustion des énergies fossiles (Xue et al., 2009 ; Kendall, 1998).
- Les valeurs caractéristiques de $\delta^{15}\text{N}$ de l'azote du sol fluctuent entre 0 ‰ et +8 ‰. Ces valeurs sont liées à des effets relatifs de la minéralisation et de la nitrification. Les autres facteurs influençant le $\delta^{15}\text{N}$ sont la profondeur, la végétation et le climat.

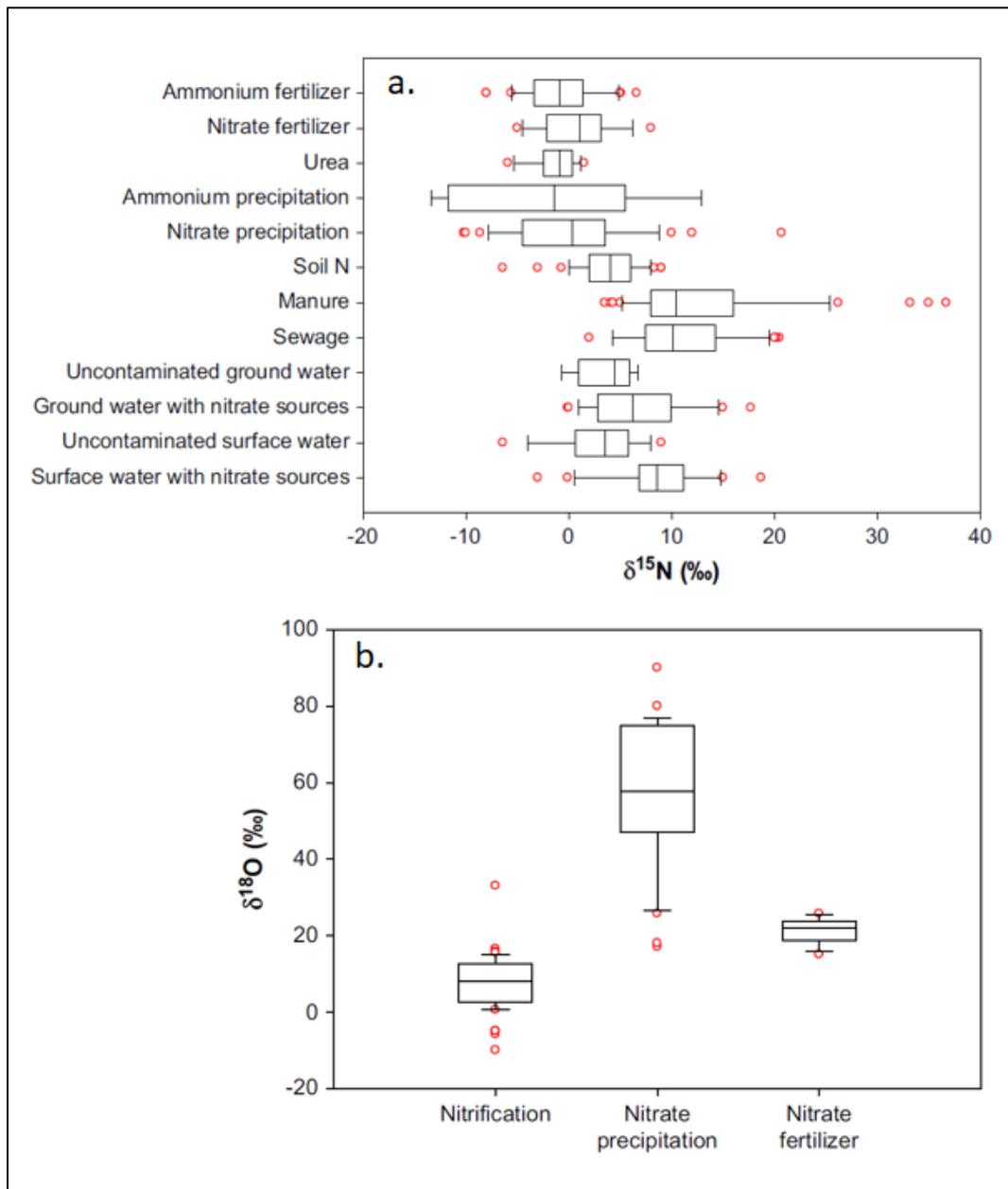


Figure 20 : **a.** Boîtes à moustaches des valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ du NO_3^- provenant de différentes sources. **b.** Boîtes à moustaches des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ du NO_3^- caractéristiques de la nitrification, des nitrates des précipitations et des nitrates des engrais. Les données numériques s'étalent autour d'une valeur centrale avec une variabilité allant entre le 10^e et le 90^e centile. Les cercles rouges représentent des outliers. L'ensemble de ces valeurs ont été reprises de la littérature par Xue et al (2009).

Afin de se démarquer du recouvrement des valeurs isotopiques, l'utilisation du $\delta^{18}\text{O}$ dans la détermination des sources de nitrate en plus du $\delta^{15}\text{N}$ est nécessaire. Dans le graphique (figure 20b.), Xue et al (2009) regroupent dans le pôle « nitrification » les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ de la production microbienne de NH_4^+ des engrais et précipitations, du NO_3^- dérivant de l'azote du sol et du NO_3^- dérivant du fumier et des eaux usées. Plusieurs constatations peuvent être faites :

- la signature isotopique en $\delta^{18}\text{O}$ du nitrate atmosphérique (de 52,5 ‰ à 60,9 ‰) et du nitrate microbien du sol (de 0,8 ‰ à 5,8 ‰) diffèrent significativement.
- Le $\delta^{18}\text{O}$ des engrais synthétiques varie entre +17 ‰ et +25 ‰ puisque l'oxygène provient principalement de l' O_2 atmosphérique ($\delta^{18}\text{O} = 23,5$ ‰).
- Le $\delta^{18}\text{O}$ du nitrate des précipitations est contrôlé par des processus atmosphériques complexes, qui entraînent une grande variabilité spatiale et temporelle des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$. Ainsi, elles varient entre +25 ‰ et +75 ‰.

Le nitrate dérivant de la dénitrification devrait théoriquement avoir des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ fluctuant entre -10 ‰ et +10 ‰ étant donné que l'eau naturelle possède typiquement des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ entre -25 ‰ et +4 ‰ et le $\delta^{18}\text{O}$ de l'oxygène atmosphérique est de 23,5 ‰. Cependant, il a été montré que les $\delta^{18}\text{O}$ caractéristiques de la dénitrification peuvent avoir des valeurs supérieures de 5 ‰ par rapport à la valeur théorique maximale de 10 ‰ (Xue et al., 2009 ; Mayer et al., 2001).

Les compositions isotopiques du bore présentées dans la figure suivante ont été regroupées par Widory et al (2004) (figure 21).

- La composition isotopique en bore des engrais varie entre -2 et 18 ‰.
- Celle des fumiers fluctue sur une large gamme allant de +18 ‰ et +42 ‰.
- Le δ^{11} des eaux usées se différencie peu des δ^{11} des engrais, ces valeurs s'étendent entre -5 ‰ et 18 ‰.

Il faut préciser que le $\delta^{11}\text{B}$ des apports d'origine animale est principalement influencé par le mode d'alimentation des animaux (Komor, 1997), ainsi il peut présenter un caractère local et varie relativement. L'avantage de l'utilisation de la composition isotopique du bore est qu'elle n'est pas influencée par les processus d'oxydo-réduction comme la dénitrification.

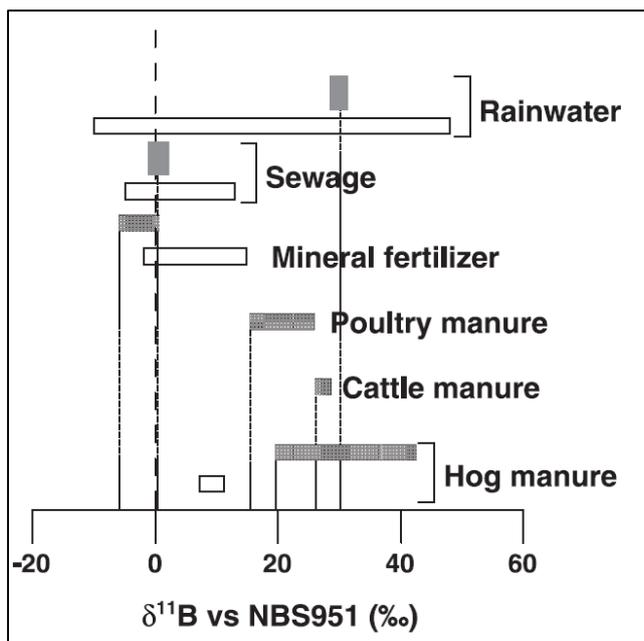


Figure 22 : Récapitulatif des gammes des variations isotopiques du bore $\delta^{11}\text{B}$ (Widory et al., 2004).

5.1.1 Fertilisants minéraux.

Il existe de nombreux types d'engrais qui peuvent être utilisés dans l'exploitation agricole. Il est alors important de faire la distinction entre les engrais azotés « naturels », le nitrate « synthétique » produit par l'oxydation de l'ammoniac et le nitrate « microbien » dérivé d'engrais de type « ammonitrate ». Ils peuvent directement contenir l'ion NO_3^+ ou peuvent être constitués de l'ion ammonium NH_4^+ qui se transformera progressivement en NO_3^+ . Les composés les plus courants des engrais sont notamment le nitrate d'ammonium (NH_4NO_3), le sulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), le phosphate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) et l'urée ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$).

Les engrais minéraux inorganiques (NPK, urée) ont des valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ uniformément faibles variant entre -5 ‰ et +5 ‰. Cependant, certains échantillons d'engrais peuvent présenter des gammes de valeurs en $\delta^{15}\text{N}$ plus larges allant de -8 ‰ à +7 ‰ (Vitoria et al., 2004).

Les engrais nitrates présentent également des valeurs distinctives de $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ (Kendall et al., 2007). Les engrais synthétiques, dont l'oxygène est principalement dérivé de l' O_2 atmosphérique, sont caractérisés par des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ fluctuant entre +17 et +25 ‰ (Vitoria et al., 2004). Le nitrate dérivant de la nitrification des engrais à base d'ammonium (ammonitrate) ont, eux des $\delta^{18}\text{O}$ plus faibles allant habituellement de -5 ‰ à +15 ‰ (Kendall et al., 2007). Komor (1997) a mesuré plus précisément les valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ pour les différents types d'engrais, elles sont de -2 à 0,7 ‰ pour les nitrates d'ammonium et l'urée ainsi que 14,8 ‰ pour les engrais phosphatés.

L'urée est une forme d'engrais azoté la plus utilisée dans notre zone d'étude, il peut être appliqué dans la zone racinaire (8 à 10 cm de profondeur) afin de limiter les pertes d'azote de 30 % et augmenter le taux de recouvrement de l'engrais (Saidou et al., 2014). L'urée est relativement peu chlorée mais contient des quantités non négligeables de bore et de strontium, ses concentrations en nitrate sont négligeables par rapport au N organique. À l'urée est associé le NPK se caractérise par ses fortes teneurs en chlore (115 g/kg) et en strontium, ils contiennent également du phosphore et du potassium (Kloppmann, 2003).

5.1.2 Les engrais organiques et les déchets d'origine animale.

Les engrais organiques, incluant la décomposition naturelle du couvert végétal, les composts d'origine domestique et les déchets liquides et solides d'origine animale, ont communément des valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ plus élevées et s'étendent sur une plus large gamme de compositions que les engrais inorganiques. Cette large gamme reflète simplement leurs origines diverses. Notons que la volatilisation de l'ammoniac (NH_3) provoque un enrichissement en ^{15}N dans le NH_4^+ résiduel. Ce NH_4^+ est ensuite transformé par oxydation en NO_3^- avec un $\delta^{15}\text{N}$ élevé. Les engrais se différencient également par un $\delta^{18}\text{O}$ plus élevé fluctuant entre +7 ‰ et +25 ‰ (Vitoria et al., 2004 ; Xue et al., 2014).

Dans l'hypothèse où des valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ typiques des déchets d'origine humaine ou animale sont rencontrées, ces dernières peuvent se justifier par l'utilisation d'engrais organique. En effet, les isotopes du nitrate montrent alors les effets de l'impact des déjections animales comme Conrad et al ont pu le constater (Conrad et al., 1999).

De par leur origine commune, les déjections d'origine animale ou humaine se différencient assez faiblement des engrais organiques (fumier). Ils possèdent la même origine et sont soumis au même processus de volatilisation du ^{15}N de l'ammoniac résiduel formant, in fine, du NO_3^- caractérisé par un grand $\delta^{15}\text{N}$. Il a été montré que les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ des déchets solides sont enrichies entre 2 et 3 ‰ par rapport à l'alimentation (Kendall et al., 2007). Ainsi à travers ces processus, lorsque les déjections animales d'une valeur typique de $\delta^{15}\text{N}$ de +5 ‰ sont transformées en nitrates, elles se caractérisent par des valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ fluctuant entre +10 ‰ et +25 ‰ (Pardo et al., 2004).

Min et al. (2002) et Choi et al. (2007) ont prouvé qu'il y avait une corrélation entre l'augmentation des concentrations de NO_3^- dans les eaux souterraines et les valeurs du $\delta^{15}\text{N}$ du NO_3^- . Ces dernières sont plus grandes lorsque le fumier est la source de NO_3^- prédominante. La contribution du fumier a élevé les signatures du $\delta^{15}\text{N}$ des eaux souterraines à des valeurs supérieures. En revanche, Iqbal et al (1997) ont observé une corrélation entre l'augmentation des concentrations de NO_3^- dans les eaux souterraines et des valeurs plus négatives $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ lorsque l'engrais est la principale source d'apport d'azote.

5.1.3 L'azote dans le sol, azote organique et azote inorganique dissous.

Le $\delta^{15}\text{N}$ de l'azote total du sol varie entre -2 ‰ et +8 ‰ (Xue et al., 2009). La plupart de l'azote dans les sols se trouve sous forme organique et n'est donc pas facilement disponible pour les plantes. L'azote inorganique dissous (DIN) représente environ 1% de l'azote dans les sols. Ce type d'azote montre des variations en $\delta^{15}\text{N}$ beaucoup plus importantes que l'azote de type organique. Selon l'occupation du sol et la proximité des sources possibles de contaminant, le $\delta^{15}\text{N}$ et le $\delta^{18}\text{O}$ du nitrate du sol peuvent refléter des « conditions naturelles » ou les effets de diverses activités anthropiques (Kendall et al., 2007).

Les valeurs de $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ les plus élevées dans les sols sont généralement attribuées à la dénitrification. Le nitrate du sol est préférentiellement assimilé par les racines des plantes par rapport à l'ammonium du sol, ainsi les sols dont la surface est occupée par des arbres ou des buissons présentent souvent des valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ inférieures à celles des zones ouvertes, de plus, le $\delta^{15}\text{N}$ de l'azote du sol et de l'azote dissous augmente généralement avec la profondeur (Kendall et al., 2007).

5.2 Les processus affectant la composition isotopique de l'azote inorganique dissous.

Dans les écosystèmes, plusieurs réactions biologiques contrôlent le fractionnement isotopique de l'azote, les principales sont : la fixation, l'assimilation, la minéralisation, la nitrification et la

dénitrification. Ces réactions se traduisent généralement par un accroissement du $\delta^{15}\text{N}$ du substrat et une diminution du $\delta^{15}\text{N}$ du produit, à moins que les réactions arrivent à leurs fins.

5.2.1 La minéralisation

Le processus de minéralisation consiste en la transformation de la matière azotée minérale (inorganique) en ammonium par l'action de micro-organismes.

5.2.2 La nitrification.

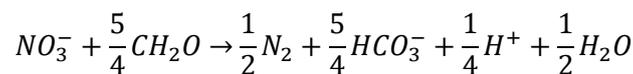
En conditions aérobies, la conversion du NH_4^+ en NO_2^- et NO_3^- s'accompagne d'un fractionnement isotopique marqué de l'azote et forme du NO_3^- appauvri en ^{15}N par rapport au NH_4^+ initial (Xue et al., 2009). Durant la nitrification, le $\delta^{18}\text{O}$ du NO_3^- produit ne dépend pas de la composition isotopique de la matière organique qui se minéralise, mais dépend du $\delta^{18}\text{O}$ de l' H_2O et O_2 incorporé. La réaction globale est la suivante :



La nitrification entraîne une diminution du $\delta^{15}\text{N}$ de l'ordre de 10 ‰ à 30 ‰ du $\delta^{15}\text{N}$ du nitrate (figure 23) (Clark, 2015).

5.2.3 La dénitrification.

Lorsque les conditions deviennent anoxiques, il y a une réduction de l'ion nitrate en azote gazeux, avec comme réaction intermédiaire la formation puis l'utilisation de NO_2^- , N_2O et NO . La réaction complète s'écrit :



Le processus qui consomme principalement le NO_3^- est la dénitrification, à celle-ci est généralement associé une augmentation du $\delta^{15}\text{N}$ et du $\delta^{18}\text{O}$ dans le NO_3^- résiduel (Kendall et al., 2007). Les valeurs en $\delta^{15}\text{N}$ du nitrate résiduel peuvent augmenter de façon exponentielle alors qu'à l'inverse les concentrations en nitrate diminuent (figure 23). Par exemple, la dénitrification du NO_3^- d'un engrais avec une valeur de $\delta^{15}\text{N}$ proche de 0 ‰ peut produire du nitrate résiduel avec des valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ beaucoup plus élevées (par exemple +15 ‰ à +30 ‰) qui se retrouvent dans la gamme de compositions attendues pour les nitrates d'une source de type « fumier » ou « déjection animale ».

Les études réalisées ces dernières décennies ont montré que la dénitrification engendre un accroissement des valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ et de $\delta^{18}\text{O}$ suivant un schéma relativement prévisible (Kendall et al., 2007). En effet, l'enrichissement induit en $\delta^{15}\text{N}$ et en $\delta^{18}\text{O}$ des nitrates suit une pente $\delta^{15}\text{N} : \delta^{18}\text{O}$ de 2 : 1 (Böttcher et al., 1990 ; Kendall et al., 2007). Même si aucun mécanisme clair n'a été suggéré pour ce phénomène, il a été accepté que lorsque les données isotopiques du nitrate provenant d'eau naturelle évoluaient selon une courbe d'un coefficient angulaire de 0,5 ($\delta^{18}\text{O} / \delta^{15}\text{N}$), le motif avancé qui pouvait être avancé était la dénitrification (Kendall et al., 2007).

La dénitrification est un processus essentiellement anaérobie et plusieurs études ont démontré que la dénitrification peut avoir lieu seulement une fois que la concentration en oxygène dissous tombe en dessous d'un certain seuil. Il a été avancé que la dénitrification se réalise probablement à des concentrations en oxygène dissous inférieures à 1 mg/L de O_2 voir inférieures à 2 mg/L de O_2 (Rivett et al, 2008). Dans le cadre de notre étude, les concentrations en O_2 dissous n'ont pas été mesurées lors de notre campagne d'échantillonnage et ne nous pouvons émettre que des hypothèses subjectives quant à l'impact du processus de dénitrification sur nos échantillons.

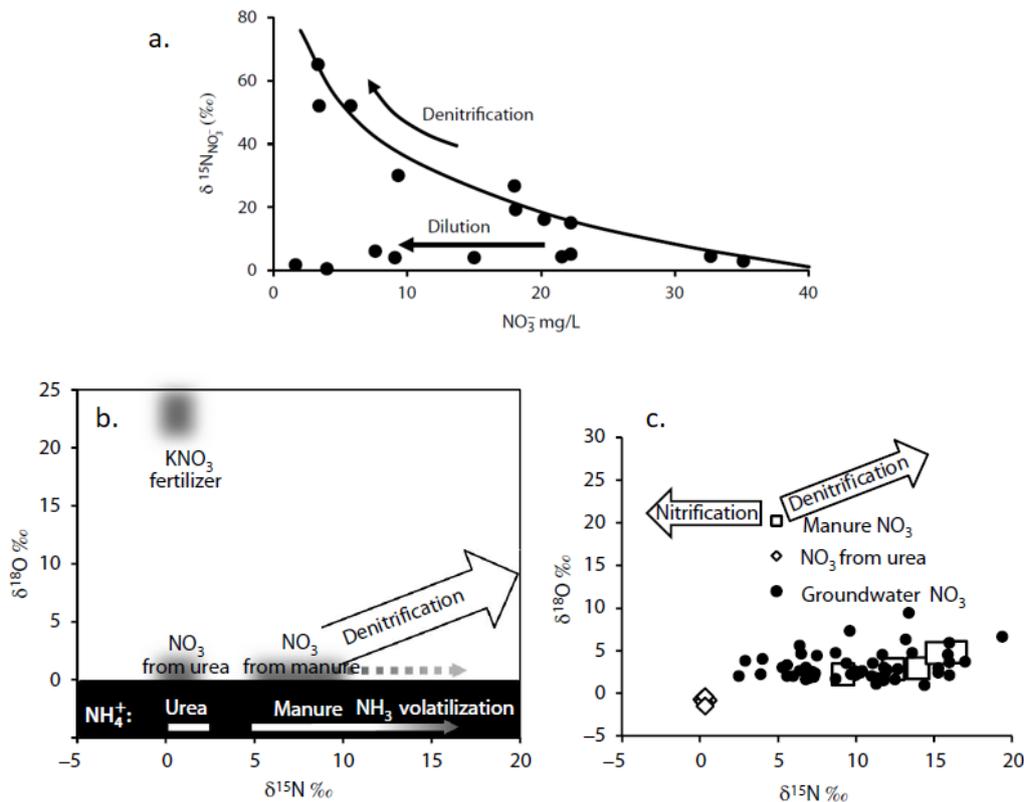


Figure 23 : a. courbe de tendance du ^{15}N lors de l'atténuation des concentrations en nitrate ; b & c processus affectant les différentes sources de nitrate (Clark, 2015).

Néanmoins, pour tenter de déterminer l'influence de la dénitrification sur nos échantillons d'eau, à partir des données disponibles, il nous a été possible de visualiser :

- la corrélation entre la décroissance des concentrations en NO_3^- avec l'augmentation du $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$.
- l'augmentation relative du $\delta^{15}\text{N}$ et du $\delta^{18}\text{O}$ du nitrate résiduel.

La dénitrification peut également être identifiée grâce au graphique $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ vs. $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$. Cela peut présenter un intérêt car la nitrification est susceptible de donner des valeurs de $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ présentant une forte corrélation avec les valeurs de $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$, par contre, si la corrélation n'est pas marquée alors la dénitrification est le principal processus affectant le $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ (Wankel et al., 2006 ; Kendall et al., 2007).

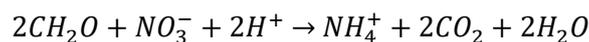
5.2.4 L'anammox

Ce processus transforme l'ammonium en azote, il se traduit par une valeur de $\delta^{15}\text{N}$ plus positive dans le nitrate et l'ammonium résiduel (Clark, 2015).



5.2.5 L'ammonification.

Dans un milieu réducteur, le NO_3^- peut être de nouveau transformé en ammonium par un processus d'ammonification. Ce processus de réduction du nitrate (de NO_3^- en NH_4^+) s'accompagne d'un fractionnement isotopique. Cependant, contrairement à la dénitrification, la diminution des teneurs en NO_3^- ne s'accompagne pas d'un enrichissement isotopique important et les compositions isotopiques en ^{15}N doivent rester constantes (Mariotti et al., 1980).



5.2.6 La volatilisation

Cette réaction entraîne la dissociation du NH_4^+ en $NH_{3(aq)}$ et la diffusion du $NH_{3(aq)}$ en $NH_{3(g)}$. La volatilisation du NH_3 entraîne un enrichissement en azote lourd de l'ammonium résiduel qui est ensuite transformé en NO_3^- et reflète alors la composition enrichie de l'ammonium (Clark, 2015).

5.3 L'identification des sources de nitrate et l'influence de sources multiples.

Théoriquement, les isotopes du nitrate permettent une identification directe de la source, du fait que les deux sources principales de NO_3^- dans l'agriculture, les engrais et le fumier, ont généralement des valeurs de $\delta^{15}N_{NO_3}$ distinctes. Expérimentalement, les gammes de valeurs habituelles de $\delta^{18}O$ et de $\delta^{15}N$ pour les sources dominantes de nitrate peuvent se recouvrir. Le nitrate provenant soit d'engrais à base d'ammonium, soit de la matière organique du sol, soit du fumier ont des valeurs de $\delta^{18}O$ se chevauchant, et donc pour ces sources, le $\delta^{15}N$ est un meilleur discriminateur. A l'opposé, le NO_3^- dérivé des engrais nitrates ou des sources atmosphériques est, quant à lui, facilement discernable des autres sources de nitrate grâce au $\delta^{18}O$, bien que les valeurs de $\delta^{15}N$ se chevauchent.

Ces gammes de valeurs isotopiques sont des points de départ utiles permettant de distinguer les différentes sources de nitrate, cependant il est possible que les valeurs isotopiques réelles des sources nous concernant se situent en dehors de ces plages. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, il existe une grande diversité de fractionnements isotopiques qui ont tendance à obscurcir le signal source d'origine. De plus, il est possible que les eaux souterraines soient affectées par la contribution de plusieurs sources de nitrate. Dans ce dernier cas, il sera important de déterminer les contributions relatives des différentes sources.

Dans le cas où le nitrate des eaux souterraines provient du mélange de deux sources différentes qui sont caractérisées par des valeurs distinctes de $\delta^{15}N$ et en l'absence de fractionnements ultérieurs, la contribution de chaque source peut être déterminée. Plusieurs études ont illustré ce point en mettant en relation le $\delta^{15}N$ vis-à-vis du NO_3^- , les points d'échantillonnage se présentent alors sur une ligne de mélange définie par deux « pôles sources » de composition donnée. Toutefois ces « lignes de mélange » correspondent à des lignes droites uniquement lorsque les concentrations en nitrate des deux pôles sources sont identiques, autrement, les lignes de mélange sont hyperboliques. Par conséquent, une manière de savoir si les données de $\delta^{15}N$ ou de $\delta^{18}O$ peuvent être expliquées par un simple mélange, est de représenter ces valeurs de δ en fonction de $1/NO_3^-$. Malheureusement, les cas réels sont rarement aussi simples, les multiples sources potentielles de nitrate dans les divers écosystèmes ont rarement des compositions isotopiques constantes et les compositions initiales peuvent également être modifiées par divers procédés de fractionnement avant, pendant ou après le mélange.

La dénitrification peut fortement compliquer l'interprétation des valeurs de $\delta^{15}N$, du fait du fractionnement isotopique. Le processus de dénitrification peut parfois être confondu avec l'association de sources multiples. L'analyse des deux isotopes $\delta^{18}O$ et $\delta^{15}N$ permet parfois de résoudre les difficultés liées soit à la dénitrification soit également à l'association de plusieurs sources de nitrate.

En conclusion, les problèmes rencontrés lors de l'utilisation des isotopes pour la détermination des sources de nitrate dans les eaux peuvent se résumer de la façon suivante :

- les différentes sources peuvent avoir des compositions isotopiques se chevauchant partiellement.

- les types de sources peuvent présenter des variations spatiales et temporelles importantes dans leurs compositions isotopiques.
- le fractionnement isotopique peut brouiller les compositions isotopiques initiales de chaque type de sources.

Précisons encore qu'un mélange de source suivra une relation hyperbolique alors que le fractionnement est un processus exponentiel. Dès lors s'il y a un mélange de deux sources :

- La relation $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ (ou $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$) vs $1/\text{NO}_3^-$ se traduira par une ligne droite.

En revanche, si le processus de dénitrification se produit :

- La relation $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ (ou $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$) vs NO_3^- se traduira aussi soit par une courbe exponentielle ou par une ligne droite, en considérant le logarithme de NO_3^- .

5.4 Analyse des isotopes stables $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$ des nitrates.

Dans un environnement naturel, la solubilité du nitrate dans l'eau le rend très mobile (Hem, 1895). Dès lors, une contamination potentielle d'un aquifère peut notamment être causées par une concentration de nitrates migrant de la surface du sol vers les réservoirs souterrains. D'après l'organisation mondiale de la santé, une concentration en nitrate supérieure à 50 mg/l rend l'eau impropre à la consommation.

Les sources de nitrates dans les eaux peuvent être diverses, comme nous l'avons vu précédemment. Les valeurs des isotopes $\delta^{15}\text{N}$ et le $\delta^{18}\text{O}$ peuvent se positionner sur le diagramme suivant (figure 24) au sein de différentes zones indiquant l'origine potentielle des nitrates (Kendall *et al.*, 2007). Il est important de préciser que la représentativité des types de source sur ce diagramme est approximative. En effet, ce diagramme théorique n'est pas lié directement à notre zone d'étude. De plus la représentativité des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ des nitrates provenant de l'atmosphère est relative et n'est pas spécifique à la région étudiée.

Dans des conditions idéales, il serait utile de disposer d'échantillons des engrais locaux utilisés dans la zone d'étude afin de réaliser au préalable des analyses. Malheureusement cette approche préliminaire n'a pas été réalisée dans notre cas. Cela complique l'interprétation car les compositions précises des engrais ne sont pas connues, en l'occurrence l'engrais de type NPK qui est l'engrais majoritairement utilisé dans les cultures de la région des Collines (Dagbenonbakin *et al.*, 2014), peut différer dans sa composition en NO_3^- et en NH_4^+ selon le type utilisé. Généralement, ce type d'engrais présente pour sa partie azotée une composition 80 % NO_3^- et 20 % NH_4^+ (Bateman *et al.*, 2007).

5.4.1 Diagramme $\delta^{15}\text{N}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ et diagramme $\delta^{15}\text{N}$ vs NO_3^-

Une analyse rapide du graphique (figure 24) montre que la plupart des échantillons analysés présentent apparemment des compositions isotopiques de types « fumier » ou « eaux usées » avec des valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ généralement supérieures à 10 ‰ et des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ relativement basses, ne dépassant pas généralement 15 ‰.

À première vue, les échantillons se distribuent de part et d'autre de la droite 2 : 1. Cela pourrait préjuger d'une dénitrification potentielle. Cette influence tendrait à être confirmée par le fait que les concentrations en nitrate ont tendance à être inversement corrélées avec les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$, cela est relativement plus visible pour les échantillons provenant de l'aquifère de socle (figure 25). Néanmoins,

alors que la dénitrification devrait engendrer une augmentation des concentrations en HCO_3^- combinée à une diminution des concentrations en NO_3^- , cette nuance n'est pas clairement observée. Ces premières informations nous amènent à penser que la dénitrification est un processus qui n'influence peu voire pas du tout nos échantillons. Les concentrations en oxygène dissous auraient pu être un indice confirmant ou non l'influence de la dénitrification, puisque cette dernière se réalise en condition anoxique.

En étudiant les deux graphiques (figure 4 & 5) d'autres constatations peuvent être avancées :

- Aucun échantillon d'eau souterraine ne présente un $\delta^{15}\text{N}$ proche de 0 ‰ qui pourrait être expliqué par une composante de type « engrais ».
- La plupart des échantillons d'eaux souterraines présentent des $\delta^{15}\text{N}$ supérieurs à 10 ‰ compatibles avec une contribution majoritaire en NO_3^- de type « déjection animale » et/ou « fumier » défini dans la littérature. Cependant, convenons qu'une origine de type « engrais » n'est pas à écarter pour autant, du fait que les engrais azotés utilisés dans la région pourraient avoir une signature isotopique plus élevée que les valeurs répertoriées par la littérature.
- La majorité des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ couvre la gamme de valeurs attendues pour les nitrates provenant des engrais inorganiques de type NH_4^+ ou urée (figure 23b.) et la gamme de valeurs du pôle « fumier ».
- Les échantillons de la nappe d'altérites montrent des compositions en $\delta^{15}\text{N}$ plus faibles que ceux de la nappe profonde. Ainsi les échantillons plus superficiels se rapprochent du pôle de composition « engrais » par rapport aux échantillons de la nappe de socle.
- Un point échantillonné dans l'aquifère de socle s'écarte du jeu de donnée par des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ de l'ordre de 25 ‰. Il s'agit de l'échantillon 73 (zone de suivi 1).
- Les échantillons d'eau de source et d'eau de surface sont généralement marqués par des valeurs plus faibles en $\delta^{15}\text{N}$ et en $\delta^{18}\text{O}$. Seul l'échantillon 106 présente une valeur de $\delta^{18}\text{O}$ plus importante, ainsi que l'échantillon 99 qui présente, quant à lui, des valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$ plus grandes. Les concentrations en nitrate dans les eaux de surface et les eaux de source sont faibles.
- On peut considérer que les eaux de sources correspondent à un pôle « non pollué ». Dès lors, les échantillons de sources sont considérés comme représentant l'état le moins pollué en termes de concentrations en nitrates. Elles sont caractérisées par des valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ et de $\delta^{18}\text{O}$ proche de 0 ‰ (par exemple les échantillons 81 et 105 présentent respectivement des valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ valant 7 ‰ et 3,4 ‰ ainsi que des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ de -3,6 ‰ et -1,2 ‰). Les valeurs du $\delta^{11}\text{B}$ sont plus importantes et sont pour les deux sources de 40,55 ‰ et 34,27 ‰.

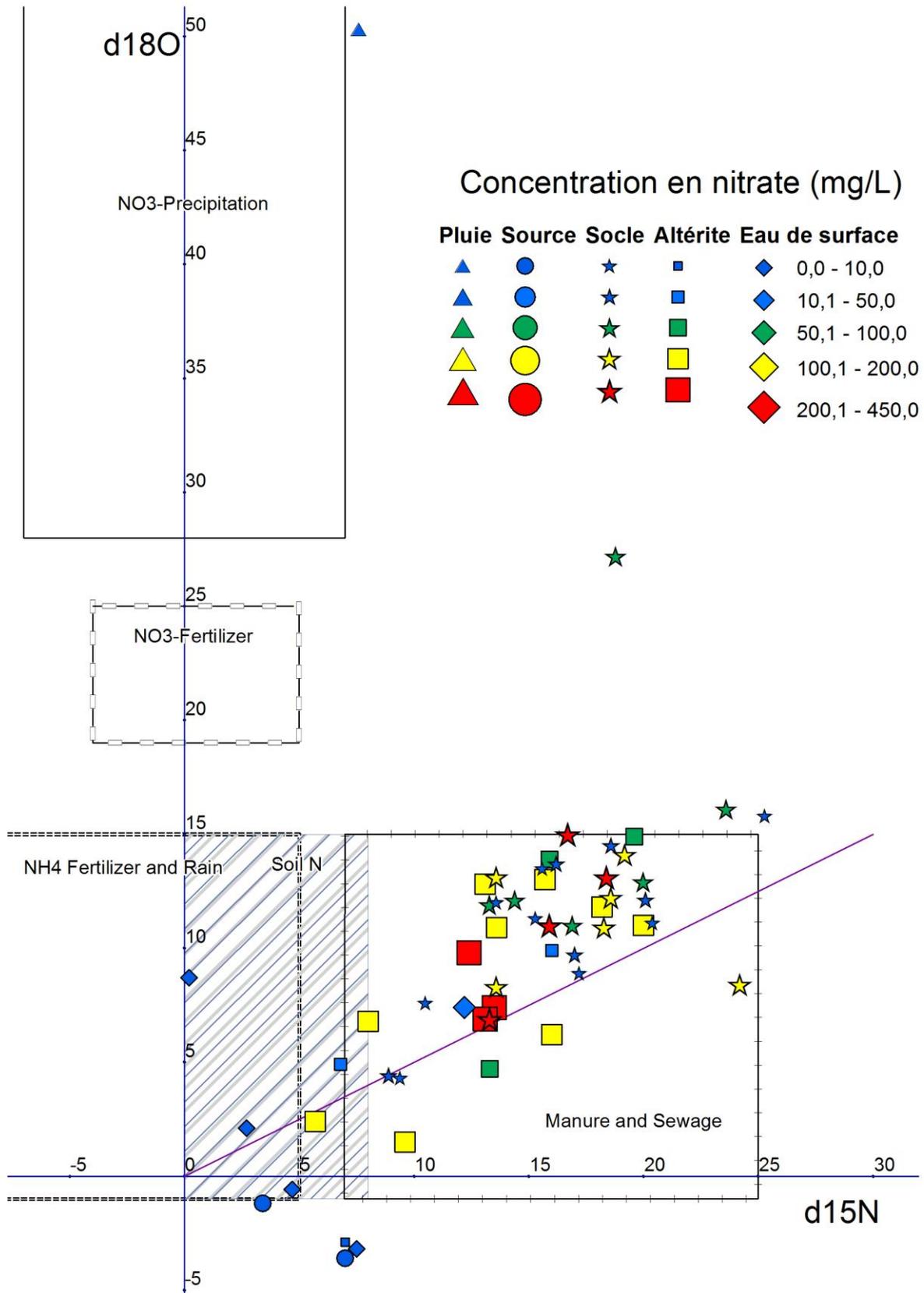


Figure 24 : Rapport isotopique de l'azote contenu dans le nitrate en fonction du rapport isotopique de l'oxygène contenu dans le nitrate. Les boîtes définissent les origines des nitrates selon les valeurs les plus communes rencontrées dans la littérature. La forme des points dépend de l'origine de l'eau (type d'ouvrage), la couleur dépend de la concentration en nitrate.

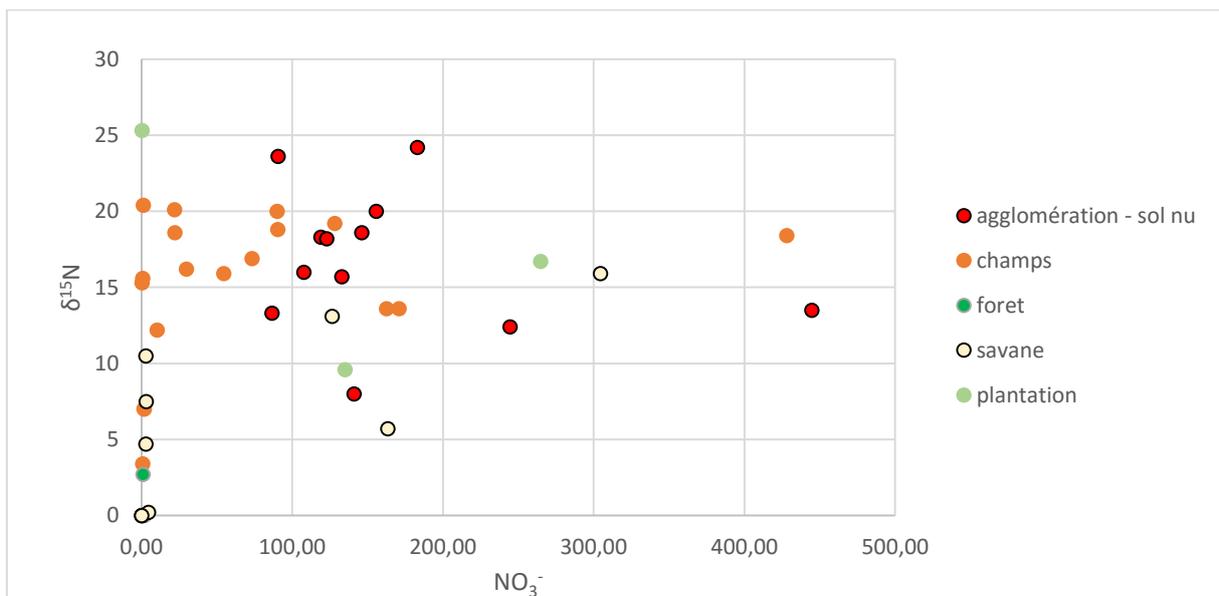
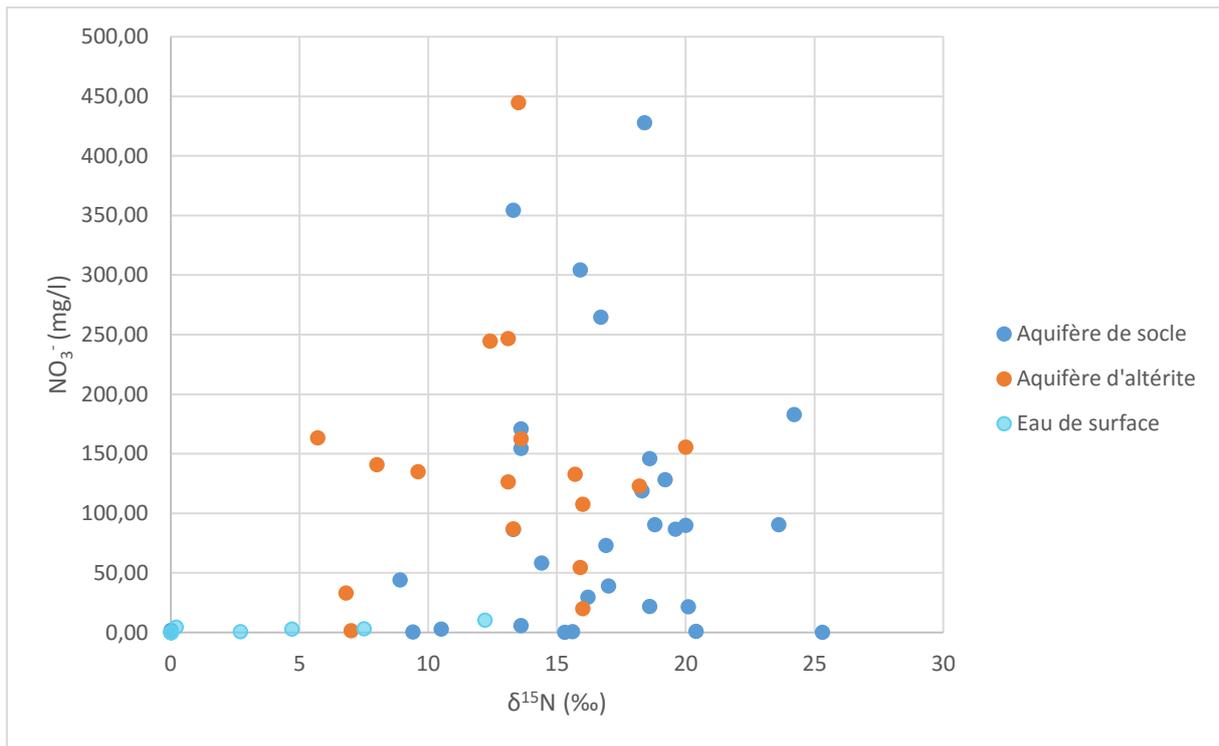


Figure 25 : Rapport isotopique du nitrate en fonction des concentrations en nitrate selon l'aquifère d'échantillonnage selon les types d'ouvrages et selon l'occupation du sol.

5.4.2 Sources multiples vs dénitrification

L'influence de plusieurs sources potentielles de pollution peut éventuellement expliquer les tendances des valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ qui ont été relevées dans notre étude. Ces différentes sources sont caractérisées par des $\delta^{15}\text{N}$ et des concentrations en NO_3^- caractéristiques.

La figure suivante représente les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ en fonction des valeurs de $(\text{NO}_3^-)^{-1}$. La courbe de tendance du set de donnée peut être comparée avec la courbe de tendance pouvant représenter théoriquement le modèle de dénitrification (figure 26) (Robins, 1998 ; Kendall et al., 2007). La droite

d'ajustement du graphique de mélange présente un plus grand coefficient de détermination que celui de la courbe de tendance du processus de dénitrification, ce qui permettrait de dire que le processus principal affectant le set de données est l'influence de plusieurs sources de nitrates. Cette affirmation est cependant à prendre avec précaution, la grande hétérogénéité des données engendre une valeur du coefficient de détermination assez faible. Toutefois, le contexte socio-économique de la région peut justifier l'influence de plusieurs sources de pollutions en nitrates. Les principales activités de la région sont une activité de culture et d'élevage dit de « divagation ». Elles nécessitent, pour la première l'utilisation de fertilisants (organiques ou synthétiques) et pour la seconde, elle génère le rejet de déjections animales, qui peut être confondu avec l'émission d'eaux-vannes en des points ponctuels autour des villages car il n'existe pas de réseaux de collecte des eaux.

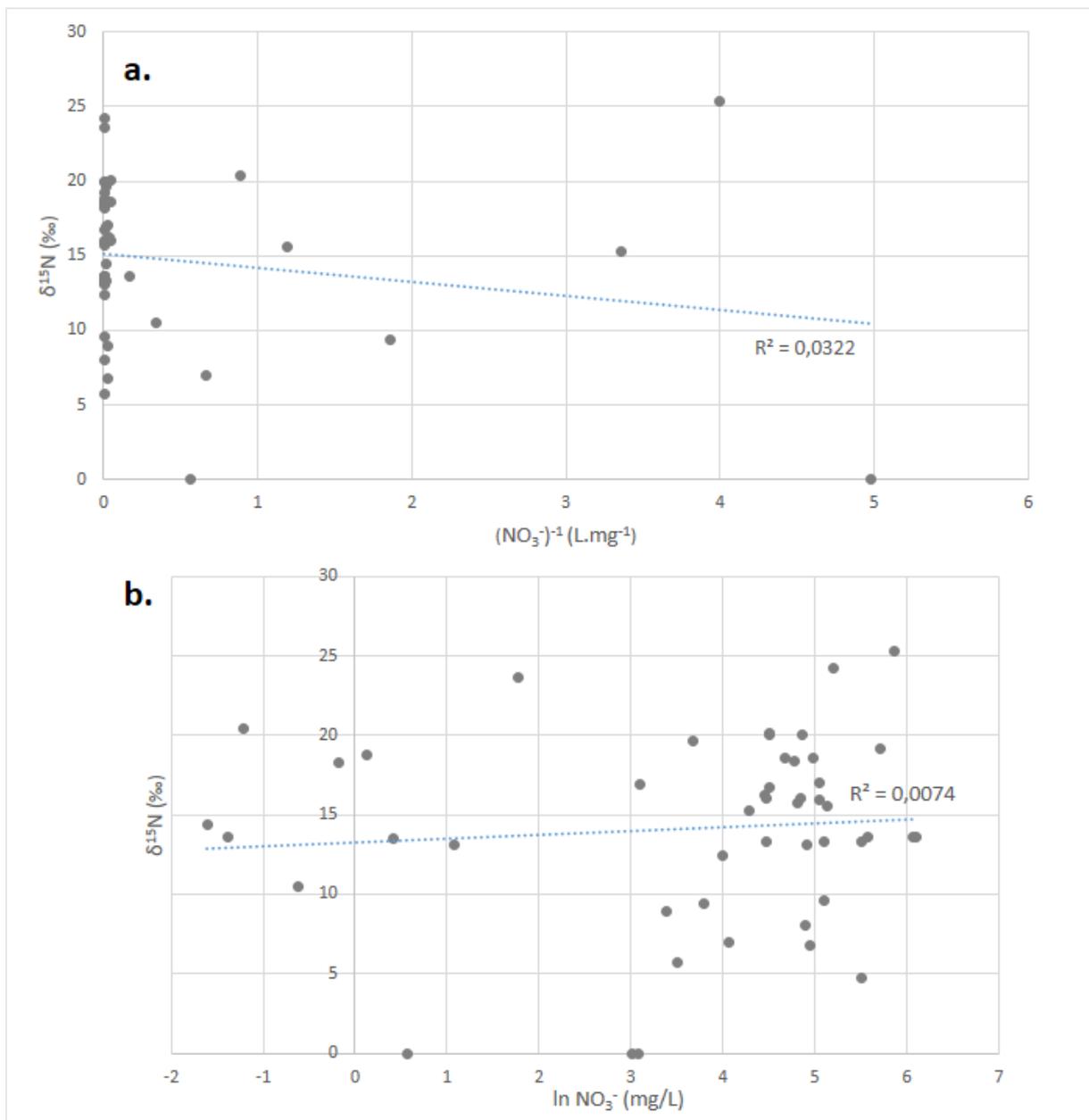


Figure 26 : a. Représentation de la composition isotopique de l'azote en fonction de (a.) $(\text{NO}_3^-)^{-1}$ et de (b.) $\ln \text{NO}_3^-$ afin d'illustrer (a.) le fractionnement du processus de dénitrification et (b.) le modèle de mélange de sources multiples pour les eaux souterraines. L'échantillon 3, étant un outlier, n'a pas été considéré.

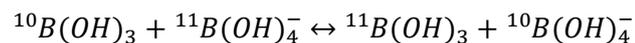
5.5 Analyse des isotopes stables du bore

Dans son état naturel, le bore comporte deux isotopes stables, le ^{11}B et le bore ^{10}B dont les abondances respectives sont de 80,1% et de 19,9%. La grande différence relative de masse entre les isotopes et la réactivité géochimique élevée du bore va générer d'importantes variations du rapport $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$. Dès lors, les rapports isotopiques $\delta^{11}\text{B}$ exprimés en écart relatif et obtenus en divisant le rapport $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ de l'échantillon par rapport au rapport d'un standard seront également relativement élevés. Dans le cas du bore, le standard utilisé est un borate évaporitique du lac Searles aux Etats-Unis (dénommé NBS SRM 951).

Le ^{11}B se trouve préférentiellement en solution aqueuse sous forme d'acide borique $\text{B}(\text{OH})_3$ alors que le ^{10}B se trouve préférentiellement en phase solide sous forme d'ion $\text{B}(\text{OH})_4^-$. Le bore présent dans des eaux souterraines non-contaminées provient essentiellement de l'interaction entre l'eau et la roche. Dans ce contexte, la valeur du $\delta^{11}\text{B}$ est généralement supérieure à 30 ‰. Les grandes variations des compositions isotopiques résultent probablement d'une combinaison de plusieurs fractionnements isotopique qui se produisent au cours des réactions d'altération chimique ou sont dus aux effets des différentes lithologies ou encore proviennent d'apports atmosphériques variables (Widory et al., 2004). Il a également été débattu que les océans pourraient être la source majeure de bore dans l'atmosphère à travers l'évaporation et la condensation du sel de l'eau de mer en relation avec les températures (le $\delta^{11}\text{B}$ de l'eau de mer est de 39,5 ‰) Les compositions isotopiques du bore des précipitations publiées montrent de grandes variabilités (les valeurs du $\delta^{11}\text{B}$ fluctuent de -13 ‰ à plus de 48 ‰) (Miyata et al., 2000).

Le fractionnement isotopique du bore peut s'opérer de différentes façons :

- Premièrement, le fractionnement peut s'effectuer en solution et est lié aux échanges isotopiques entre les espèces principales du bore ($\text{B}(\text{OH})_3$ et $\text{B}(\text{OH})_4^-$). Les isotopes du bore ^{11}B et ^{10}B se retrouveront enrichis en fonction de l'espèce en solution, suivant la réaction d'échange suivante :



Dans ce cas, le fractionnement isotopique est intimement lié à la température.

- Deuxièmement, le fractionnement peut-être dû à un phénomène d'adsorption-désorption. En présence d'une phase solide sur laquelle le bore peut s'adsorber, une interaction s'opère entre la solution et la phase solide, la différence d'absorption entre les deux espèces majoritaires du bore $\text{B}(\text{OH})_3$ et $\text{B}(\text{OH})_4^-$ conduit à un fractionnement isotopique.
- Troisièmement, lors d'un phénomène d'évaporation d'une solution, l'acide borique $\text{B}(\text{OH})_3$ est évaporé préférentiellement par rapport au $\text{B}(\text{OH})_4^-$. Il en résulte un premier fractionnement chimique. Au sein d'une même espèce, il peut s'opérer un second fractionnement isotopique entre les deux phases (par exemple entre le $\text{B}(\text{OH})_3$ en phase liquide et le $\text{B}(\text{OH})_3$ en phase vapeur). La composition isotopique finale du bore résultera des deux fractionnements (Vengosh, 1998 ; Mather et al., 2001 ; Chetelat et al., 2005).

Le bore présent dans les eaux souterraines peut donc provenir du lessivage des roches de la région, de l'infiltration des sels météoriques et de la contamination par des sources anthropiques. De ce fait, les isotopes du bore sont utilisés pour étudier la salinisation des nappes d'eau souterraines, ils sont également employés en complément de l'étude des isotopes de l'azote pour déterminer l'origine des pollutions des eaux souterraines par les nitrates.

5.5.1 Diagramme $\delta^{15}\text{N}$ vs $\delta^{11}\text{B}$

La composition isotopique du bore peut être utilisée comme un indicateur complémentaire des processus de mélange. En effet, la multiplicité des processus tels que la dénitrification naturelle et la combinaison de plusieurs sources de nitrate interfèrent sur le fractionnement isotopique du nitrate dissous ($\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$). Il est alors utile d'utiliser la composition isotopique du bore ($\delta^{11}\text{B}$), considéré alors comme un co-migrant omniprésent du NO_3^- , non affecté par le processus de dénitrification pour compléter l'analyse discriminante des sources de pollution. Généralement, les processus de fractionnement du bore, dans des conditions naturelles, sont considérés comme négligeables par rapport aux processus qui affectent les nitrates (Nestler et al., 2011).

L'utilisation combinée des isotopes du nitrate et du bore constituent un outil utile pour la distinction des sources de nitrate, le $\delta^{11}\text{B}$ permet une bonne distinction entre les apports de nitrate provenant du fumier et ceux provenant des eaux usées et des engrais minéraux (figure 22) (Widory et al., 2004).

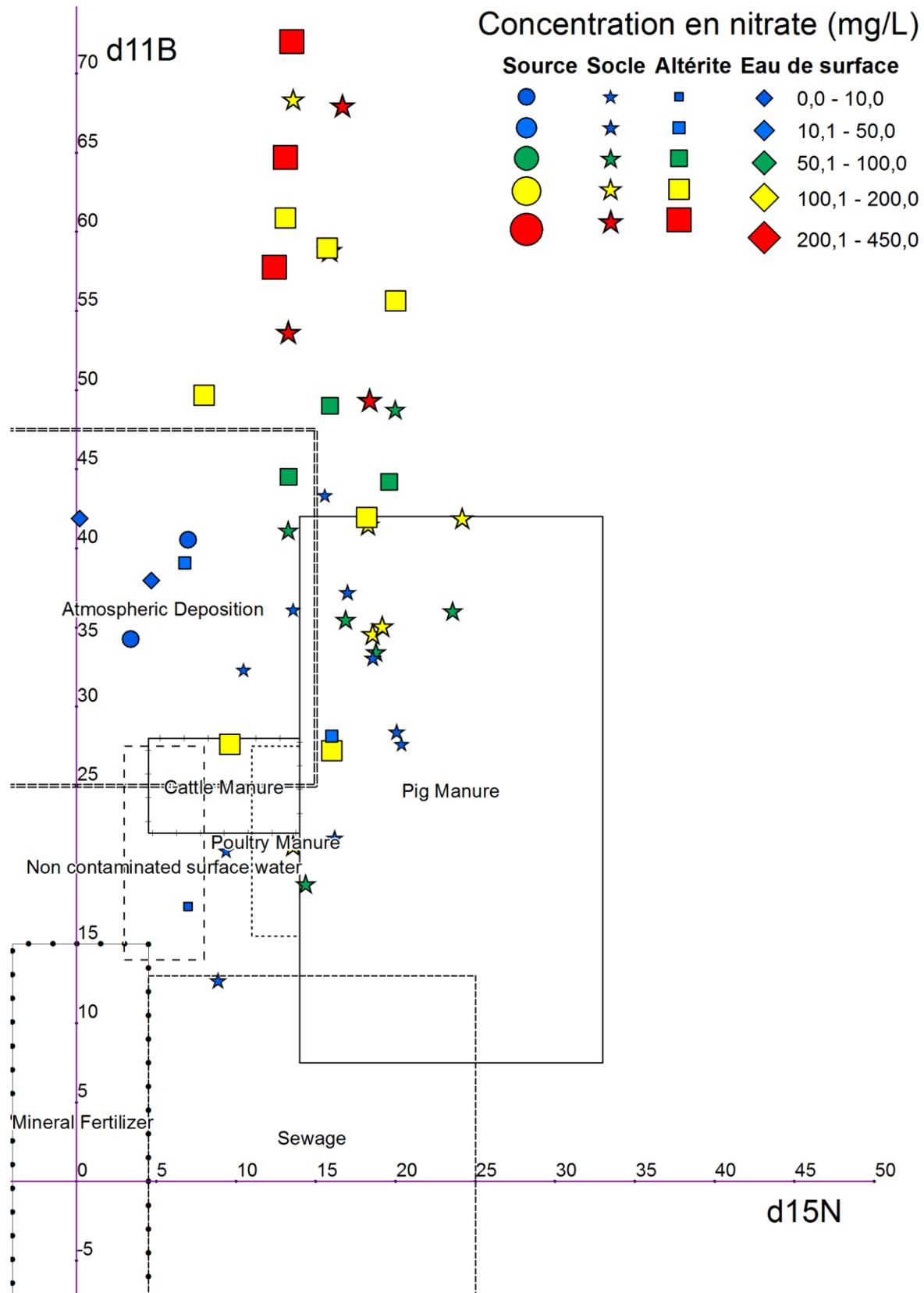


Figure 27 : Rapport isotopique de l'azote contenu dans le nitrate en fonction du rapport isotopique du bore. Les boîtes définissent les origines des contaminations selon les valeurs les plus communes rencontrées dans la littérature. La forme des points dépend de l'origine de l'eau (type d'ouvrage), la couleur dépend de la concentration en nitrate.

Une première observation du diagramme montre que les échantillons analysés sont caractérisés par des valeurs très hétérogènes de $\delta^{11}\text{B}$, ces dernières fluctuent entre 12,66 ‰ et 72,02 ‰ (figure 27). Ces valeurs des compositions isotopiques $\delta^{11}\text{B}$ peuvent être comparées aux valeurs rencontrées dans la littérature. D'après la compilation de Widory et al (2004), le pôle « engrais » s'étend entre -2 ‰ et 18 ‰ tandis que le pôle « fumier » est défini par des valeurs comprises entre 18 ‰ et 42 ‰. Ainsi, des premières constatations peuvent être faites :

- Plusieurs échantillons collectés dans les puits (aquifère d'altérites) et les forages (aquifère de socle) ont une signature isotopique en bore caractéristique d'une source de type « fumier ». Ce sont essentiellement des échantillons provenant de la nappe profonde qui présentent des concentrations en nitrate faibles (inférieures à 10 mg/L) à élevées (supérieures à 120 mg/L pour les échantillons 1 et 9). Les échantillons des altérites présentent également une large gamme de concentrations atteignant plus de 100 mg/L (échantillons P1 et 104).
- Les eaux de sources et les eaux de surfaces présentent une composition isotopique typique d'un apport « atmosphérique » ($25 \text{ ‰} < \delta^{11}\text{B} < 45 \text{ ‰}$). Ce pôle regroupe également les échantillons ayant des concentrations faibles à modérées en nitrate (échantillons 20, 26, 39 et P4).
- Les échantillons présentant les plus grandes concentrations en nitrate sont ceux dont les valeurs du $\delta^{11}\text{B}$ sont les plus élevées. Ainsi les échantillons présentant un $\delta^{11}\text{B}$ supérieur à 50 ‰ sont :
 - Pour la nappe du socle, les échantillons 16 (304 mg/L de NO_3^-), 24 (354 mg/L), 50 (154 mg/L), 70 (264 mg/L).
 - Pour la nappe d'altérites, les échantillons 18 (155 mg/L de NO_3^-), 25 (246 mg/L), P6 (444 mg/L), 88 (126 mg/L), 94 (244 mg/L) et 98 (132 mg/L).
 - L'échantillon P6 possède les plus fortes concentrations en NO_3^- (444 mg/L) du set de données mais également le $\delta^{11}\text{B}$ le plus élevé.

Ces premières constatations nous permettent d'avancer que les valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ sont corrélées avec les concentrations en nitrate et donc qu'une ou plusieurs sources d'apports anthropiques sont responsables de ce fractionnement isotopique du bore. La plupart des compositions isotopiques pourraient être expliquées par un apport majoritaire de nitrates provenant d'une origine animale (fumier et/ou déjections animales). Cependant, ces observations doivent être prises avec une certaine prudence, en effet les valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ de nos échantillons sont caractérisées comme étant des valeurs extrêmes, beaucoup plus importantes que les valeurs normalement rencontrées dans les eaux souterraines (Kloppmann et al., 2015). La justification de ces valeurs élevées et hors du spectre habituel de celles rencontrées dans les eaux souterraines demeure donc sujette à caution et sujet de réflexion.

5.5.2 Les valeurs extrêmes de $\delta^{11}\text{B}$.

Il existe plusieurs conditions à l'enrichissement en ^{11}B dans les eaux souterraines. Premièrement, l'évaporation intense de l'eau entraîne un enrichissement des eaux résiduelles en isotopes lourds et donc en ^{11}B . Vengosh et al (1992) a montré que les valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ d'eau de mer évaporée peuvent atteindre +55 ‰. L'utilisation des isotopes de l'eau $\delta^{18}\text{O}$ et de $\delta^2\text{H}$ pourrait mettre en évidence l'enrichissement en isotopes lourds lié à l'évaporation. Aucune corrélation n'a pourtant pu être mise en évidence entre l'évaporation de l'eau et l'augmentation de la composition isotopique en ^{11}B des échantillons comme le montre la figure suivante (figure 28) présentant le deutérium en fonction de ^{18}O catégorisé par le $\delta^{11}\text{B}$.

De ce fait l'évaporation ne permet pas de justifier des valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ pouvant atteindre 72 ‰. D'autres hypothèses doivent dès lors être trouvées.

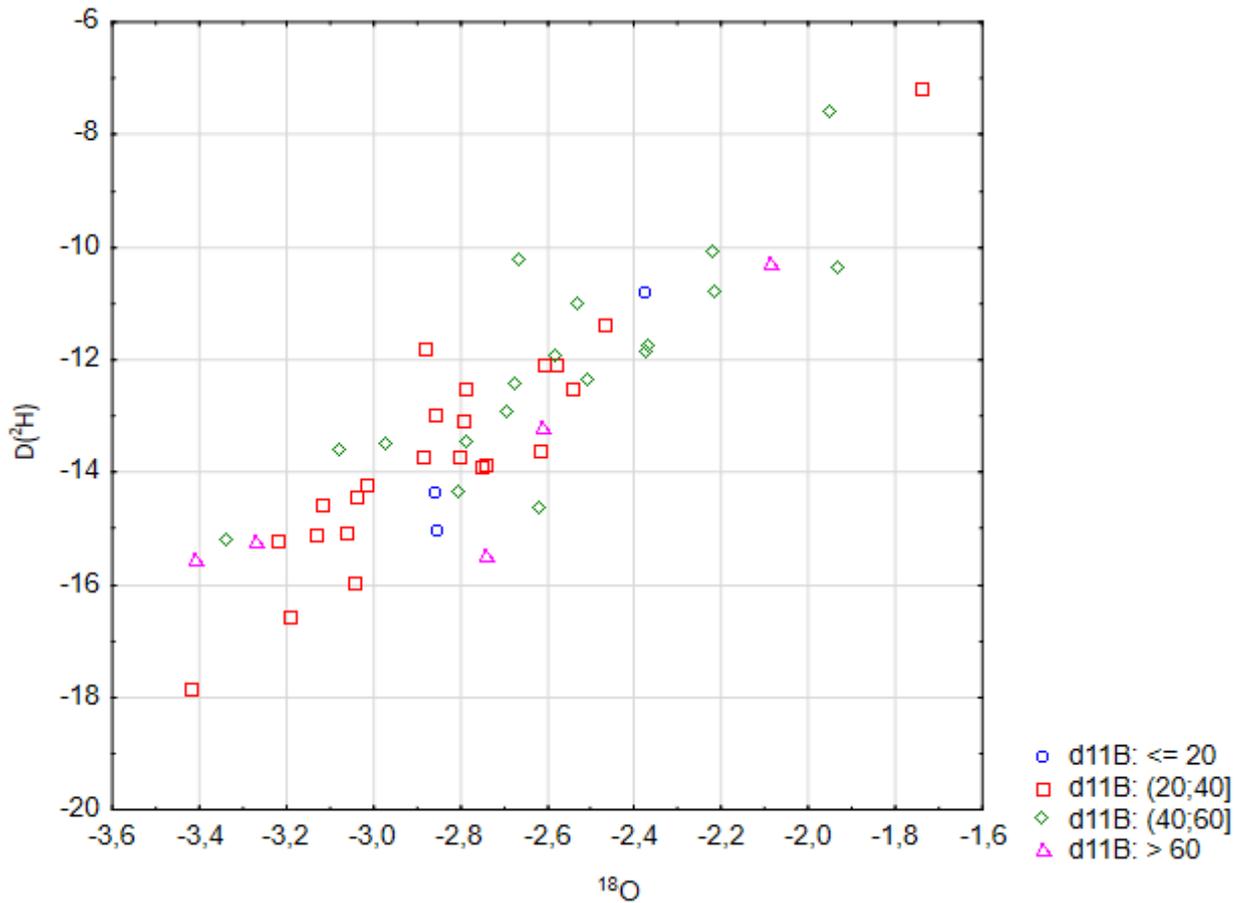


Figure 28 : Rapport isotopique des isotopes de l'eau $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ (‰) catégorisé par les valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ (‰).

Un deuxième mécanisme engendrant des enrichissements en ^{11}B supérieurs au ratio de l'eau de mer peut émaner d'une intrusion saline au sein d'un aquifère (Hogan et al., 2003 ; Kloppmann, 2015). C'est un mécanisme fréquemment rencontré mais qui ne peut se produire que dans un contexte hydrogéologique côtier, ce qui n'est pas le cas de notre zone d'étude, trop éloignée d'une zone côtière. Cette hypothèse est donc également à rejeter.

Le troisième mécanisme causal à envisager et qui est sans doute le plus probable dans notre cas, est la perte préférentielle de l'isotope ^{10}B de la solution par sorption sur les minéraux argileux (Kloppmann, 2015) ou sur les hydroxydes de fer (Basset et al., 1995). Les sols de la région étant des sols ferrugineux tropicaux caractérisés par des horizons sablo-argileux (Youssef et al., 2000), ils favorisent par leur nature pédologique le mécanisme de sorption. L'effet d'adsorption est considéré d'autant plus important que la porosité des aquifères de la région est faible (Kloppmann, 2015 ; Boukari, 1982). D'autres facteurs peuvent également maximiser la capacité d'adsorption comme la hausse des concentrations en sels et la présence de Ca^{2+} dissous (Kloppmann, 2015).

5.5.3 Diagramme B vs $\delta^{11}\text{B}$.

Les apports anthropiques de bore peuvent provenir de rejets des eaux usées mais également de la combustion de la biomasse lors de brûlis agricoles en saison sèche (Chatelat et al., 2005). La figure

suivante présente les concentrations en bore en relation avec le $\delta^{11}\text{B}$ (figure 29). La plupart des échantillons présentent des concentrations inférieures à 50 $\mu\text{g/L}$. Seuls quelques échantillons présentent des concentrations proches ou supérieures à 100 $\mu\text{g/L}$, il s'agit des échantillons 1, 2, 9, 24 provenant de forages et l'échantillon P1 de la nappe d'altérites. Tous ces échantillons sont aussi contaminés par de fortes teneurs en nitrates (entre 128 et 354 mg/L). Ces fortes concentrations en bore amènent à penser que les rejets d'eaux usées ont affecté les eaux souterraines. À cette pollution est probablement associée un second apport riche en nutriments (déchets d'origine animale, fumier, déjections) qui engendre de fortes concentrations en nitrates (Baali et al., 2007). Cette hypothèse est confortée par le fait que chaque point se situe dans une zone d'agglomération de type rural (village).

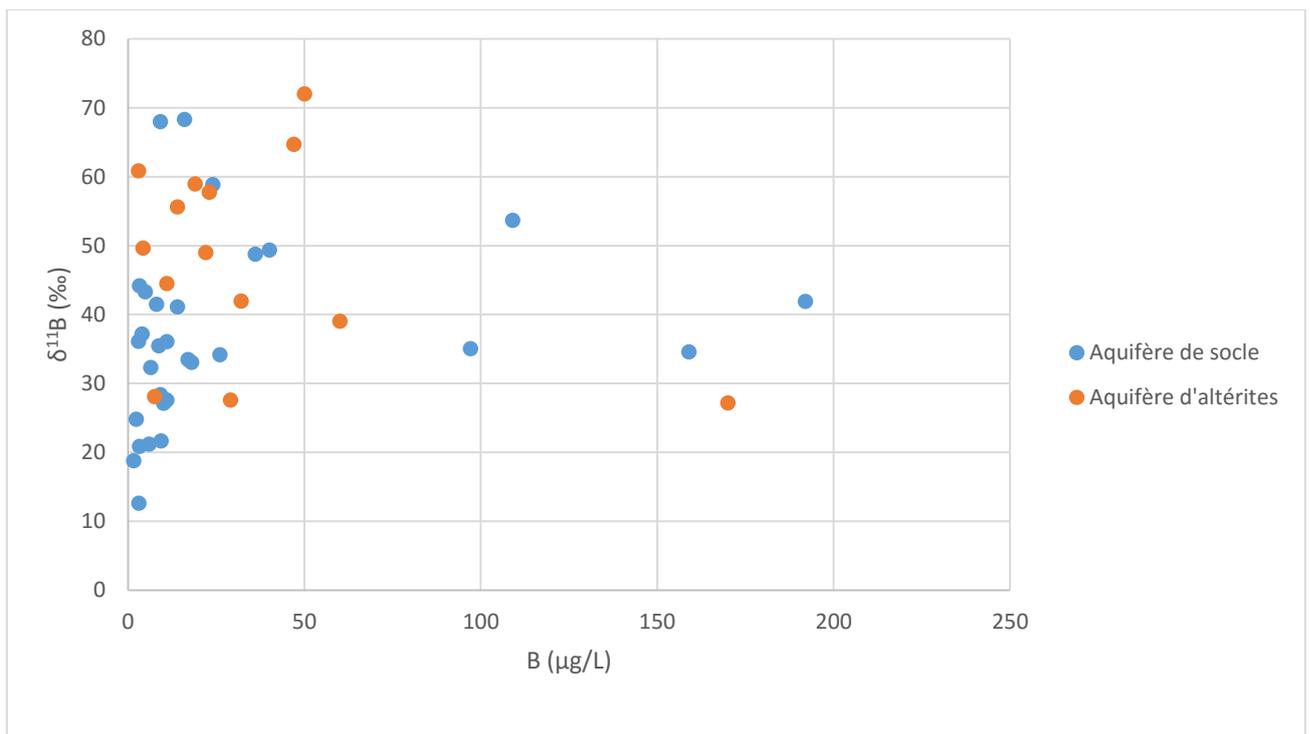


Figure 29 : Variations des concentrations et des compositions isotopiques en bore.

Les échantillons collectés dans l'aquifère d'altérites présentent généralement des concentrations faibles en bore (inférieures à 50 $\mu\text{g/L}$) et des valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ élevées. Ces valeurs appuient l'hypothèse qu'un mécanisme d'adsorption peut être la cause des valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ élevées (Kloppmann, 2015).

Les échantillons caractérisés par les valeurs de B (< 5 μg) et de $\delta^{11}\text{B}$ les plus faibles sont les échantillons 31 et 85 de l'aquifère de socle. Ils sont marqués par des concentrations en nitrates modérées (de l'ordre de 50 mg/L) et des $\delta^{15}\text{N}$ de l'ordre de 10 ‰. Il est difficile de définir quelles peuvent être les sources de pollution pour ces points. Toutefois, elles ne semblent pas contaminées par des eaux usées, il pourrait donc s'agir d'une dilution d'une pollution liée au fumier ou à l'utilisation d'engrais, quoique pour cette dernière cause, les valeurs du $\delta^{15}\text{N}$ sont un peu élevées et que les points en question sont localisés à proximité de villages.

Pour le reste des échantillons, il est difficile de pouvoir les interpréter du fait que les valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ sont généralement extrêmement élevées. De ce fait, elles sont difficiles à comparer avec les signatures isotopiques en bore des différentes sources généralement rencontrées dans la littérature.

5.5.4 Utilisation de l'élément Bore

Dans son étude Widory et al (2004) ont défini des valeurs caractéristiques en nitrate et en bore pour définir les différents « end-members » des sources de pollution. Comme les rapports isotopiques du bore ne nous ont pas permis de discerner de façon indubitable les différentes sources de pollution le graphique NO_3^- vs B nous a permis d'obtenir des informations supplémentaires sur les origines des pollutions (figure 30).

Widory a défini quatre sources possibles pouvant être déterminées lorsque ces deux éléments chimiques sont comparés :

- Un pôle « fumier-déjections animales » caractérisé par des NO_3^- élevés (de 150 à 450 mg/L) et des valeurs de B intermédiaire (de 25 à 50 $\mu\text{g/L}$).
- Un pôle « eau souterraine non polluée -eau de pluie » défini par des NO_3^- et des B faibles
- Un pôle « eaux usées domestiques » avec des hautes concentrations en B soulignant l'utilisation de détergents et de faibles teneurs en NO_3^- .
- Un pôle « eaux-vannes » avec des teneurs en NO_3^- intermédiaires et des concentrations en B semblables à celles de l'apport animal (de 25 à 50 $\mu\text{g/L}$).

La spécification de ces pôles est toujours à prendre avec précaution, il ne s'agit que de « valeurs types » qui ne sont pas spécifiques à notre contexte d'étude, notons que de plus le pôle « engrais synthétique » n'a pas été déterminé dans l'approche de Widory.

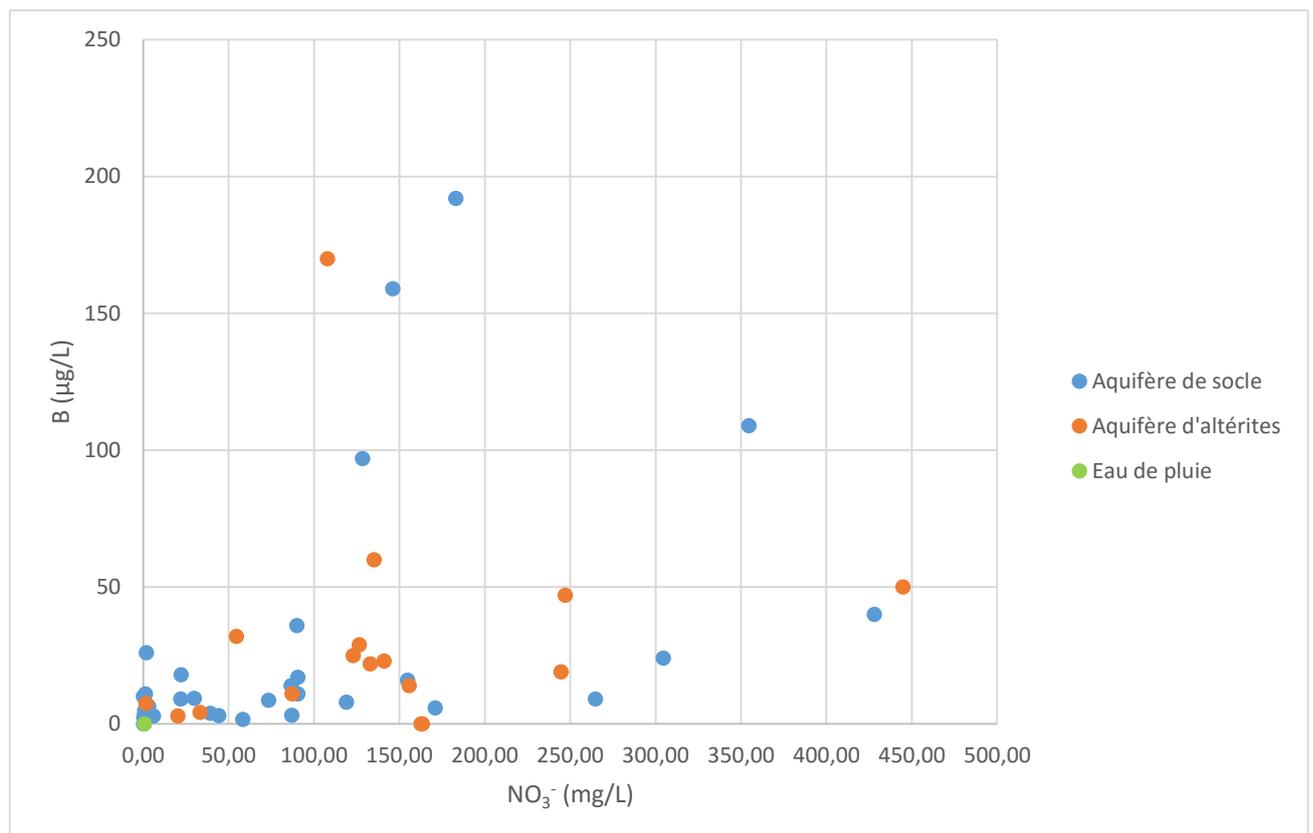


Figure 30 : Comparaison des concentrations en nitrate et en bore des eaux souterraines du set de données.

Certains échantillons présentent de très faibles teneurs en NO_3^- et en bore, ces eaux sont considérées comme non polluées. Il s'agit des échantillons 20, 74, 30, 3, 21, 26, 61 et 75 collectés au niveau de forages et de l'échantillon P8 collecté dans un puits. Ces eaux ont été échantillonnées aussi bien dans

les zones de champs (74, P8, 30, 3, 75), de plantations (21), de savane (26) que d'agglomération (20, 61).

Une seconde observation montre qu'il n'existe aucun échantillon présentant des concentrations pouvant justifier une pollution unique à partir d'eau usée liée à l'utilisation de détergents. Par contre les échantillons 58, 25, P6 et 16 présentent des concentrations caractéristiques de pollutions à base de déjections animales et de fumier. Ces échantillons sont situés généralement au droit des agglomérations (sauf l'échantillon 16).

Les échantillons 1, 2, 24 et P1 présentent à la fois des concentrations élevées en nitrates et en bore pouvant résulter de la contribution de deux apports que sont les pollutions d'origines animales et les rejets d'eaux usées, comme il a été précisé précédemment. Tous ces échantillons ont été collectés dans les zones d'agglomération.

Les échantillons qui sont susceptibles d'avoir été contaminés par des eaux-vannes sont les échantillons 88, 98 et 103 collectés dans les puits et l'échantillon de forage n°8. Ces échantillons proviennent de zones de culture (échantillons 8 et 103) et de zones d'agglomération (échantillons 88 et 98). Les concentrations de ces derniers échantillons tout comme ceux présentant des teneurs modérées en NO_3^- et en B peuvent également résulter d'un mélange d'eau contaminée et d'eau non polluée.

En corrélant l'analyse des échantillons avec l'occupation respective du sol, constat est fait que les échantillons les plus pollués proviennent généralement de zones d'agglomération. Chose étonnante, il est à remarquer que certains points d'échantillonnage affichant une forte pollution peuvent être situés à côté d'ouvrages non contaminés c'est le cas, par exemple, du forage 26 non contaminé localisé à proximité des ouvrages 24 et 25 dans la ZS n°2. Il en est de même pour l'ouvrage 4 proche du puit 103 (ZS n°1). Ce constat nous permet de considérer que les sources de pollution sont probablement ponctuelles et focalisées en certains endroits précis.

Les interprétations des compositions isotopiques et chimiques du bore doivent être cependant relativisées :

- Les rapports isotopiques du bore présentent des valeurs extrêmes authentiques, il a été nécessaire d'en tenir compte dans notre interprétation, même si le processus apparemment responsable semble être l'adsorption et l'enrichissement en ^{11}B . De ce fait aucune hypothèse concrète n'a pu être faite grâce au $\delta^{11}\text{B}$.
- La relation entre le B et le NO_3^- ne nous permet pas d'éliminer une probable contamination en fertilisants inorganiques, en effet ceux-ci n'ont pas été considérés lors de l'analyse de la figure 30. Toutefois les premières corrélations qui ont été faites avec l'occupation du sol ont montré que les concentrations les plus importantes se trouvaient dans et autour des agglomérations.
- De plus même si les contaminations semblent affecter toute la région, elles apparaissent comme étant ponctuelles, du fait que des ouvrages proches géographiquement peuvent présenter des concentrations en polluants nettement contrastées.

Lors de leurs études hydrogéologiques en France, Widory et al (2005) ont avancé qu'un apport en fertilisant azoté est marqué par des concentrations en NO_3^- importantes et des teneurs en Cl^- plus faibles. Cette relation n'est pas particulièrement visible dans le cas de notre set de données (figure 31).

De plus Karr et al (2001) ont également montré que les contaminations en fumier pouvaient être justifiées par une corrélation positive entre le NO_3^- et le Cl^- . Cependant les sources de Cl^- peuvent être nombreuses et variables selon les régions, il peut provenir également des eaux usées, des déjections animales et de certains engrais synthétiques (Xue et al., 2014).

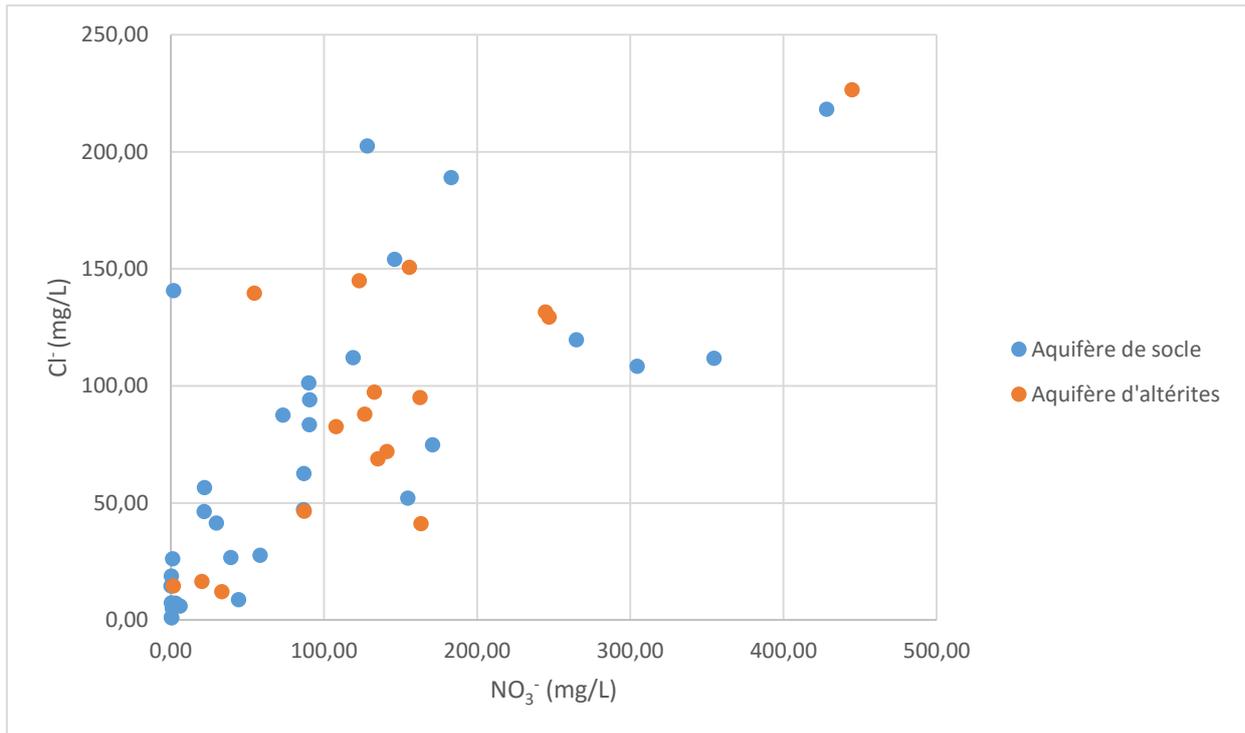


Figure 31 : Relation entre les concentrations en nitrates et en chlore.

5.6 Les isotopes du strontium et du sulfate

Le rapport isotopique du strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) d'une eau est associé directement à celui du minéral ou des associations minéralogiques avec lesquels l'eau a interagi. La composition isotopique d'une eau peut provenir d'un processus de mélange de strontium de compositions isotopiques différentes provenant de plusieurs sources. Dans l'analyse des sources de pollution, les isotopes du strontium constituent un traceur efficace du fait qu'ils ne se fractionnent pas lors de processus naturels.

Le strontium dissous peut provenir aussi de sources anthropiques tels que les engrais ou encore les déjections animales, les compositions isotopiques de ces apports ont été déterminés par Négrel (1999) et Widory et al., (2001).

Les isotopes du sulfate $\delta^{34}\text{S}$ et $\delta^{18}\text{O}$ permettent également de discriminer l'origine de différentes sources de sulfates (Knöller, 2005). Les sulfates provenant d'apports anthropiques présentent généralement des valeurs élevées de $\delta^{18}\text{O}$ (entre 6 ‰ et 18 ‰) et des valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ fluctuant entre -1 ‰ et 10 ‰. Ces compositions isotopiques permettent également de mettre en évidence l'oxydation des sulfures et les sulfates émanant de la minéralisation du soufre lié au carbone de la matière organique.

L'analyse des compositions isotopiques du strontium et du sulfate aurait pu nous apporter d'autres informations importantes permettant une meilleure distinction des sources de pollution, cependant ces données ne sont pas disponibles dans le cadre de notre étude.

6. Approche statistique

6.1 Matrice de corrélation

Une matrice de corrélation peut être obtenue entre les différents paramètres physico-chimiques mesurés à l'aide du programme « Statistica ». Le coefficient de corrélation nous donnera une indication

sur les éventuelles relations qui existent entre les paramètres des échantillons d'eau. Les échantillons considérés dans le cadre de cette méthode statistique sont ceux des eaux souterraines des nappes d'altérites et de socle. Les paramètres pris en compte sont ceux qui semblent être les plus utiles pour la détermination des sources potentielles de pollution. La matrice de corrélation est disponible en annexe (Annexe 2).

Plusieurs corrélations peuvent être mises en évidence :

- Les nitrates sont bien corrélés avec le chlore, le calcium et le sulfate prouvant une possible origine commune.
- Les nitrates sont également corrélés avec les valeurs de $\delta^{11}\text{B}$.
- Il n'y a pas de corrélation des nitrates avec les pH, ces derniers varient très peu d'un échantillon à un autre.
- Le calcium est corrélé avec les sulfates et les bicarbonates montrant une probable origine naturelle de ces éléments.
- La plus forte corrélation visible sur la matrice est celle existant entre le bore et le potassium, ces éléments sont présents dans certains engrais synthétiques mais également dans les apports d'origine animale (litières, déjection,...).
- Par contre la corrélation entre les teneurs en bore et en nitrate n'est pas particulièrement marquée.

L'analyse d'une telle matrice permet de mettre en évidence les relations entre les paramètres, mais il est difficile de tirer des informations sur les sources de pollution. Nous avons poussé notre démarche plus loin en utilisant les matrices auto-organisantes de Kohonen.

6.2 Matrices auto-organisantes

L'application de statistiques multivariées permet de mettre en évidence les relations entre les différents paramètres d'un système hydrologique dans lequel l'évolution de la composition chimique de l'eau dépend de plusieurs processus qui peuvent ou non interférer entre eux.

Cette méthode utilise l'algorithme « Self-Organizing Map » ou « SOM » développé par Kohonen (2001). Il est bâti sur le modèle d'un réseau neuronal artificiel (ANN) permettant de visualiser et d'analyser des ensembles de données multidimensionnelles par un regroupement de données (clusters) basées sur la similarité et de les visualiser sur une grille en deux dimensions, appelées cartes auto-organisatrices. Ainsi, il est possible d'identifier des groupes englobant des échantillons d'eau de caractéristiques physico-chimiques semblables afin de pouvoir analyser les corrélations entre les différents paramètres.

Au sein des matrices de composants, les valeurs des paramètres sont représentées par un code couleur. Chaque grille représente la distribution d'un paramètre pour l'ensemble du jeu de données. Par comparaison visuelle de ces grilles, les paramètres présentant des distributions similaires peuvent être mis en évidence, de ce fait, il est possible de trouver des relations non linéaires entre les paramètres (Peeters et al, 2007).

Dans chaque matrice, un hexagone représente un nœud du plan et sa couleur détermine la valeur du paramètre dans ce nœud. Les hexagones situés au même endroit sur les plans de composantes différents correspondent aux mêmes nœuds. Les nœuds qui représentent les valeurs élevées sont de couleur rouge tandis que les nœuds de couleur bleue caractérisent les valeurs les plus basses.

L'algorithme SOM peut être utilisé pour déterminer l'origine des polluants. Afin de pouvoir différencier le mieux possible les corrélations entre les différents paramètres physico-chimiques, les données sont

étudiées selon deux aspects. La première analyse étudie les paramètres influençant la minéralisation globale des eaux. La deuxième analyse prend en compte les paramètres plus spécifiques permettant d'étudier les sources de pollution azotée.

6.2.1 Minéralisation des eaux souterraines

Au vu des interactions probables qui ont pu être constatées avec le milieu naturel par l'intermédiaire des valeurs de $\delta^{11}\text{B}$, il est intéressant, d'abord de comparer les éléments chimiques pouvant définir la minéralisation de l'eau. Dans cette première démarche, les paramètres comparés sont le calcium, le potassium, le magnésium, le sodium, le chlore, le sulfate, le bicarbonate, le bore et le $\delta^{11}\text{B}$. La figure suivante (figure 32) permet de mettre en évidence visuellement les corrélations entre ces paramètres. Quatre groupes (clusters) ont été définis, ce nombre de groupes a été choisi arbitrairement car il permettait de mettre en évidence de façon effective les corrélations entre les échantillons.

Les caractéristiques des différents groupes délimités par la méthode SOMs sont reprises ci-dessous (tableau 3), pour une meilleure interprétation les symboles utilisés sont les suivants :

- | | |
|----|---|
| ++ | Concentrations ou rapports isotopiques les plus élevés du jeu de données |
| + | Concentrations ou rapports isotopiques élevés dans le jeu de données |
| o | Concentrations ou rapports isotopiques moyens par rapport au jeu de données |
| - | Concentrations ou rapports isotopiques faibles dans le jeu de données |
| -- | Concentrations ou rapports isotopiques les plus faibles du jeu de données |
| x | Concentrations ou rapports isotopiques hétérogènes (du plus bas au plus élevés) |

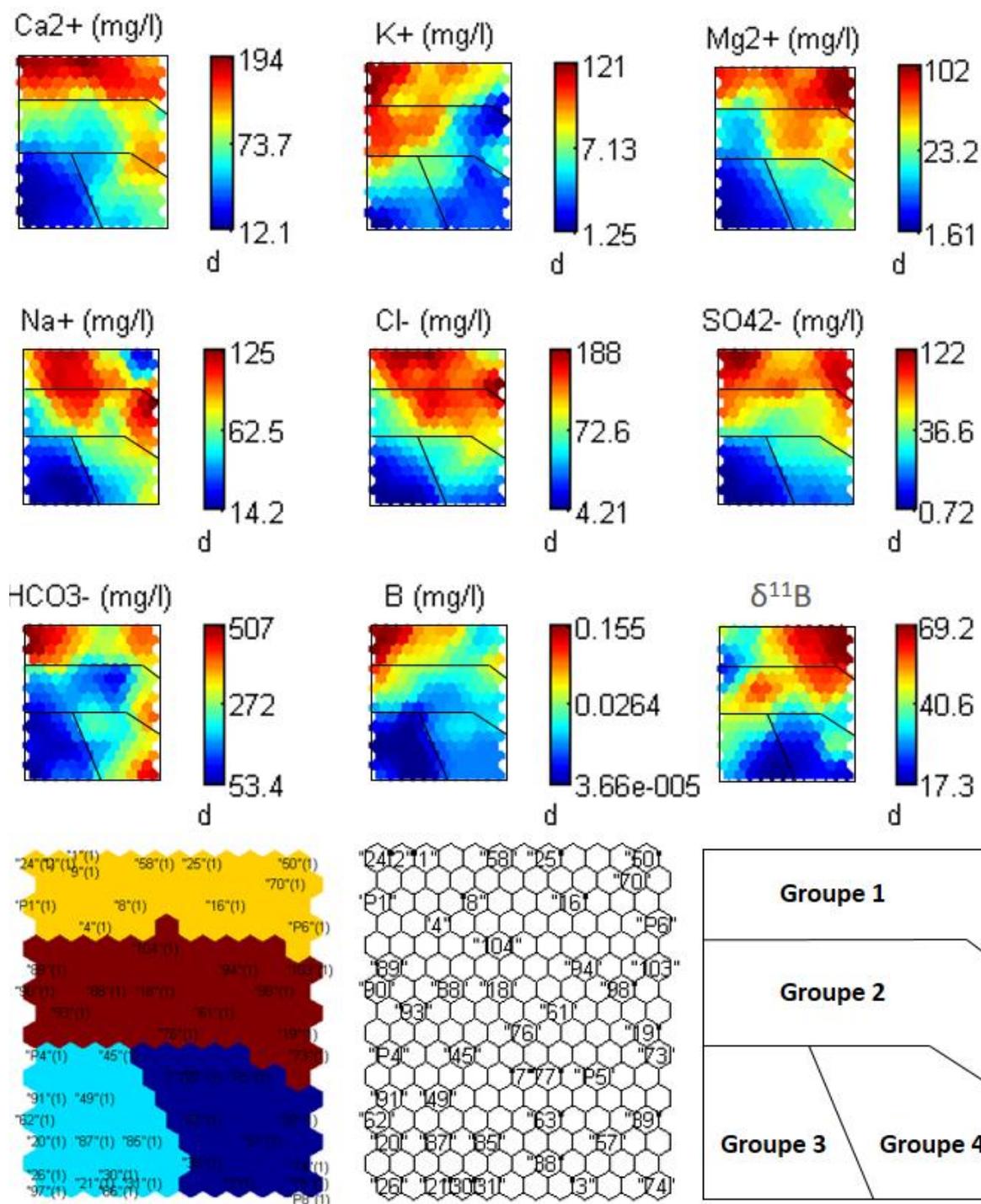


Figure 32 : Matrice SOMs par composant et délimitation des groupes définis sur base de la ressemblance géochimique des échantillons qui la constitue.

Tableau 3 : Influence des paramètres pour les différents groupes définis par la méthode SOMs.

Groupe	Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	B	δ ¹¹ B
1	++	++	++	+	++	++	+	+	+
2	+	x	+	+	++	+	-	-	+
3	--	-	--	--	--	--	--	--	-
4	o	--	o	-	-	-	+	--	-

Le groupe 1 qui inclut les échantillons 1, 2, 4, 8, 9, 16, 24, 25, 50, 58, 70, P1 et P6 est le groupe d'échantillon le plus minéralisé. Ils proviennent essentiellement de la nappe profonde. La bonne corrélation entre le Mg^+ , le Na^+ et le HCO_3^- suggère une minéralisation importante liée au temps de résidence de l'eau souterraine dans le massif rocheux. La corrélation entre le Cl^- , les sulfates et le Na^+ est bien marquée avançant également une origine naturelle. Les concentrations en B et les valeurs de $\delta^{11}B$ sont relativement élevées, elles montrent par contre une anti-corrélation au sein du groupe qui peut appuyer l'hypothèse affirmant que le mécanisme d'adsorption est responsable des valeurs élevées de $\delta^{11}B$. Cette hypothèse est confortée par des teneurs importantes en Ca^{2+} dissous (Kloppmann, 2015).

Le groupe 2 comprend les échantillons 18, 19, 61, 73, 76, 88, 89, 90, 93, 94, 98, 103 et 104. Ce groupe est caractérisé par une minéralisation relativement élevée, il comprend majoritairement des échantillons provenant de la nappe d'altérites. Les échantillons 61, 76, 19, 73 sont issus de forages (nappe profonde), ils sont tous localisés dans la partie inférieure droite du groupe 2 présentant des concentrations élevées en bicarbonates synonyme d'un temps de résidence de l'eau plus long. Les échantillons du groupe 2 montrent une autonomie plus importante des valeurs de B et de $\delta^{11}B$ qui peut se justifier la présence de matériel argileux dans l'aquifère supérieur. On constate également des concentrations toujours relativement élevées en Ca^{2+} , Mg^+ , Na^+ et SO_4^{2-} mais qui reste toujours aussi importante pour le Cl^- .

Le groupe 3 englobe les échantillons 20, 21, 26, 30, 31, 45, 49, 62, 85, 86, 87, 91, P4 et d'eau de pluie (97) essentiellement situés dans les zones de suivi n°2 et n°3. Ils sont caractérisés par une minéralisation généralement plus faible. Les échantillons sont regroupés et forment des « pôles de faible minéralisation » dans les deux zones de suivi.

Le groupe 4 intègre les échantillons 3, 7, 38, 39, 63, 74, 75, 77, P5 et P8 provenant tous de la zone de suivi 1 et principalement collectés dans des forages. Ce groupe est caractérisé par une minéralisation faible à modérée pour l'ensemble des paramètres hormis la concentration en bicarbonates qui est plus élevée. Ces échantillons sont dispersés sur toute la surface de la zone de suivi.

6.2.2 Source de pollution azotée des eaux souterraines

La méthode des matrices auto-organisantes a également été utilisée afin de déterminer les sources probables de contamination. Les paramètres étudiés sont le nitrate, le bore, le sodium, le potassium, le sulfate, le chlore, le bicarbonate et les rapports isotopiques $\delta^{11}B$, $\delta^{15}N$ et $\delta^{18}O$. L'ammonium aurait pu être également étudié mais sa teneur a été déterminée pour peu d'échantillons. Il en est de même pour le phosphate qui est présent dans les engrais de type NPK sous forme de P_2O_5 et assimilé sous forme de PO_4^- . Le phosphate est également un constituant des apports d'origine animale, ce qui n'en fait pas un bon discriminant.

Quatre groupes ont également été déterminés par la méthode SOMs rassemblant dans chacun d'entre eux les échantillons se ressemblant chimiquement le plus (figure 33).

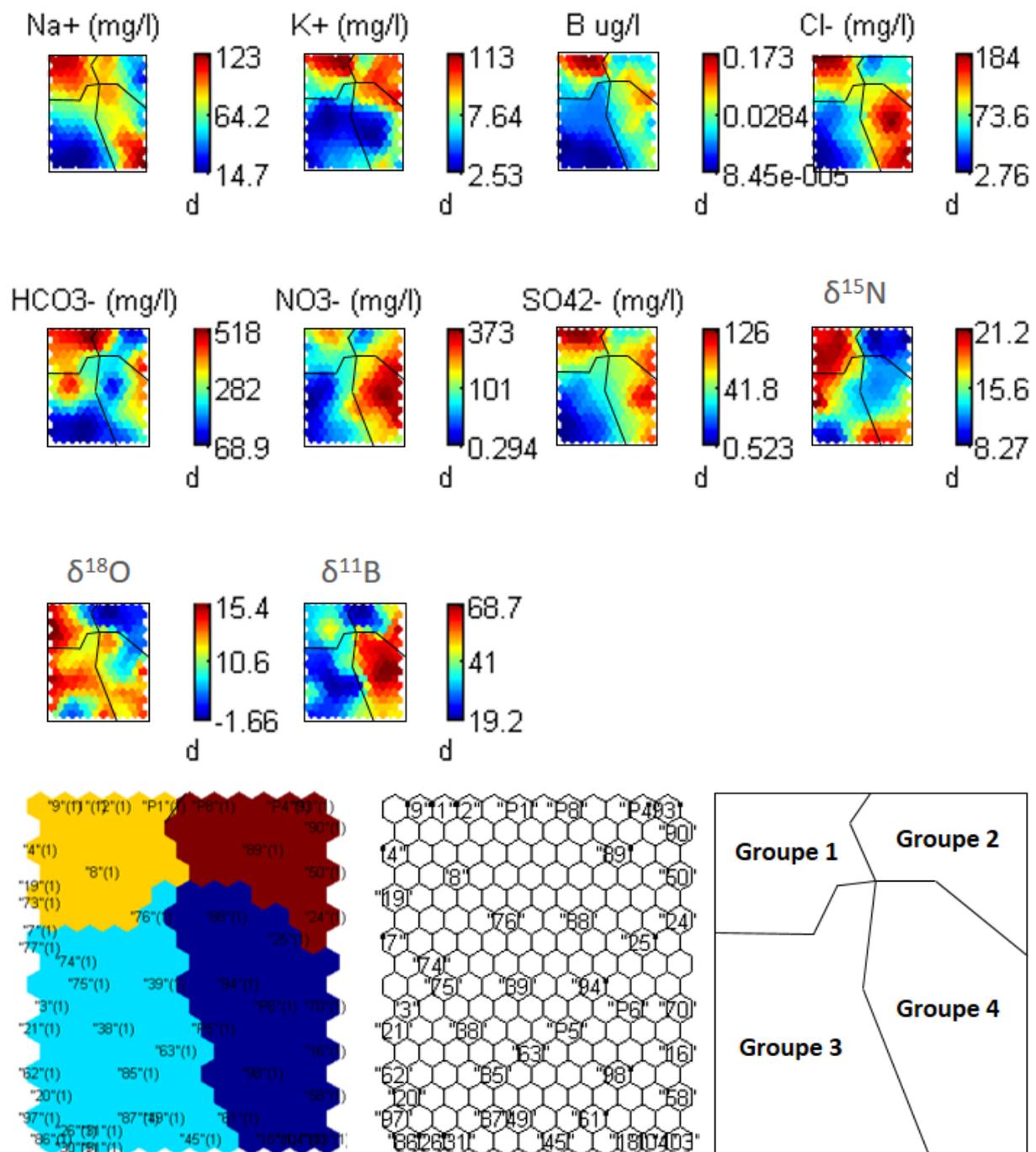


Figure 33 : Matrice SOMs par composant et délimitation des groupes définis sur base de la ressemblance géochimique des échantillons qui la constituent.

Le tableau suivant (tableau 4) présente les caractéristiques de chaque groupe selon les différents paramètres étudiés. L'observation immédiate des différents groupes montre qu'il n'y a pas une corrélation nette entre les différents paramètres au sein d'un même groupe, en effet beaucoup de paramètres ont des valeurs plutôt hétérogènes.

Tableau 4 : Influence des paramètres pour les différents groupes définis par la méthode SOMs.

Groupe	Na ⁺	K ⁺	B	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	δ ¹⁵ N	δ ¹⁸ O	δ ¹¹ B
1	++	+	+	++	++	o	+	++	++	o
2	o	++	o	o	x	x	+	--	--	x
3	-	--	--	-	x	-	-	x	+	-
4	+	-	o	++	x	++	+	x	x	+

Le groupe 1 comprend huit échantillons : 1, 2, 4, 8, 9, 19, 73 et P1, ils proviennent tous de la zone de suivi n°1. Ils ont tous été collectés dans des forages hormis l'échantillon P1. Plusieurs constatations peuvent être faites :

- Les concentrations en nitrates, même si elle varient assez au sein du groupe, sont principalement modérées (de l'ordre de 100 mg/L) vis-à-vis du set de données. À cela s'associent des valeurs élevées de δ¹⁵N et en HCO₃⁻ mettant en évidence de potentiels effets d'oxydo-réduction.
- Le groupe présente également des teneurs importantes en Cl⁻ et les plus fortes concentrations en SO₄²⁻ du jeu de données, cependant ces dernières sont largement inférieures à la teneur de référence de qualité (250 mg/L), écartant logiquement une pollution liée à une activité industrielle quelconque.
- Une corrélation importante existe entre le K⁺ et le Cl⁻ pouvant mettre en évidence l'influence d'engrais de type NPK sur les concentrations en nitrate. La valeur modérée du δ¹¹B vis-à-vis du set de données et les concentrations élevée en B de certain NPK (Tirez et al., 2010) peuvent renforcer cette hypothèse. Cependant les valeurs de δ¹⁵N fortement élevées ne vont pas dans ce sens et ne peuvent probablement pas être justifiée par une dénitrification relative.
- De plus les concentrations les plus élevée en B et en Cl⁻ peuvent également signer un apport de nitrate de type animal (lisier, fumier, déjection) qui serait alors en accord avec les valeurs élevées de δ¹⁵N (Koppmann, 2013).
- La localisation des échantillons du groupe montre qu'ils sont tous situés à proximité de zones d'agglomération.

Le groupe 2 inclut sept échantillons, les forages 3, 24 et 50 et les puits 89, 90, P4 et P8 situés sur les trois zones de suivi. Ce groupe présente des concentrations plutôt hétérogènes, seuls les échantillons 90, 50 et tout particulièrement 24 montrent des teneurs élevées en nitrates. Ces trois échantillons montrent également des valeurs en HCO₃⁻ et de δ¹¹B élevée, montrant une contamination en nitrates des eaux naturelles.

Le groupe 3 (n= 22) est constitué des échantillons 7, 76, 77, 74, 75, 39, 3, 21, 38, 63, 62, 85, 20, 97, 87, 49, 86, 26, 31, 30, 91 et 45. Il s'agit du groupe présentant les concentrations en nitrates les plus faibles du jeu de données, elles sont toutes inférieures à 100 mg/L (hormis l'échantillon 63). Pour la plupart les échantillons ont été collectés dans la nappe de socle (forage) sauf les échantillons 87 et 91.

- Les points d'échantillonnages sont dispersés sur les trois zones de suivi et ne sont pas caractéristiques d'un type spécifique d'occupation du sol.
- Le forage 62 présente une teneur en nitrate de 0,84 mg/L alors que le forage 63, localisé à proximité, a une teneur de 163 mg/L en NO₃⁻. Cet exemple non exhaustif ainsi que la grande dispersion des ouvrages non pollués nous amènent à penser que la contamination de la nappe n'est pas généralisée mais que les pollutions sont plutôt ponctuelles.
- L'essentiel des ouvrages non contaminés sont des forages échantillonnant l'eau de la nappe profonde.

Le groupe 4 est constitué de 13 échantillons : 16, 18, 25, 58, 61, 70, 88, 94, 98, 103, 105, P5 et P6. L'essentiel des ouvrages contaminés sont des puits, au nombre de 9 pour 4 forages. Ils sont situés essentiellement dans la zone de suivi n°1 (les échantillons 88 et 25 se trouvent dans la ZS 2 et l'échantillon dans la ZS 3).

- Une corrélation marquée existe entre le NO_3^- , le Cl^- et le $\delta^{11}\text{B}$ pouvant justifier un apport de nitrate d'origine animale, toutefois les valeurs hétérogènes du $\delta^{15}\text{N}$ ne le confirment pas.
- Les concentrations en bore sont modérées
- Il est difficile d'obtenir des informations du $\delta^{15}\text{N}$ et du $\delta^{18}\text{O}$ qui présentent tous deux des valeurs modérées qui pourraient être assimilées à l'impact d'eaux usées mais les valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ ne vont pas dans ce sens.
- L'impact d'une contamination à partir d'engrais est difficile à envisager du fait que les valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ sont les plus élevées et que les $\delta^{15}\text{N}$ sont modérés pour la plupart des échantillons du groupes. De plus les concentrations en potassium pouvant provenir du NPK ne sont pas significatives.
- Les ouvrages de collecte se localisent dans les zones d'agglomération sauf pour les échantillons 16 et 103 qui se trouvent respectivement dans une zone de savane et de champs.
- Parmi ces deux échantillons le 16 présente une teneur élevée en NO_3^- (304 mg/L), il est caractérisé par un $\delta^{11}\text{B}$ très élevé, des valeurs en $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$ et B modérées. Il est également proche d'un plan d'eau non contaminé (échantillon n°107).
- L'ouvrage n° 25 (246 mg/L de NO_3^-) du groupe est géographiquement très proche du forage pollué 24 (354 mg/L de NO_3^-) et du forage 26 non contaminé (2,95 mg/L de NO_3^-). Tous ces échantillons ont tous été collectés dans la nappe profonde. Cette proximité entre ces différents ouvrages présentant des teneurs en nitrate qui varie de l'ordre de 300 mg/L montre que les pollutions qui les affectent sont ponctuelles.

L'analyse des pollutions en nitrate des différents ouvrages de la région des Collines nous a permis de faire quelques constatations :

- L'analyse des éléments chimiques tels que le bore, le chlore ou le potassium ne permettent pas à eux seuls de déterminer les apports en nitrates. En effet, le Cl^- et le B peuvent aussi bien se retrouver en concentrations variables dans les engrais synthétique (NPK, urée) que dans le fumier et dans le lisier (Kloppmann, 2003). De plus, selon la composition chimique du NPK utilisé, celui-ci peut contenir ou non du bore (Kloppmann, 2003 ; Bateman et al., 2007 ; Tirez et al., 2010). Il en est de même pour le phosphate mais il présente des teneurs trop faibles pour être pris en compte dans notre analyse.
- L'étude des éléments chimiques n'étant pas suffisante, l'analyse des compositions isotopiques du NO_3^- et du B pourraient permettre une meilleure distinction des sources de contamination. Les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ et de $\delta^{18}\text{O}$ sont généralement caractéristiques d'un apport en nitrate d'origine animale (fumier, lisier, déjection) et/ou d'eaux usées domestiques. Les valeurs $\delta^{11}\text{B}$ élevées confirmeraient cette hypothèse, seulement celles-ci sont extrêmes par rapport aux valeurs habituellement rencontrées dans la littérature (Xue et al., 2009). Il est donc nécessaire de les utiliser avec beaucoup de précautions.
- Lorsque les contaminations en nitrate sont associées à l'occupation du sol, on constate que les ouvrages pollués sont dispersés sur l'ensemble des différentes zones de suivi. Plusieurs cas ont montré qu'un ouvrage non contaminé pouvait se trouver à proximité (quelques dizaines de mètres) d'un ouvrage pollué. Ces informations appuient la possibilité de contaminations ponctuelles.

- Bien que les contaminations s'observent aussi bien dans les puits que dans les forages, les pollutions les plus élevées se rencontrent généralement dans les puits tandis que les ouvrages non contaminés sont les forages. Ces constatations nous amènent à penser qu'un mélange d'eau engendre une dilution des apports en nitrate provenant de la surface du sol.
- Il existe une grande variabilité des compositions chimiques et isotopiques des sources de nitrates. Celles-ci peuvent changer au sein d'une même famille d'engrais mais également selon les pays dans lequel il est utilisé. Les compositions des apports d'origine animale (fumier, lisier, déjection) diffèrent également selon l'animal (vache, poulet, homme) et selon son alimentation. Étant donné cette grande variabilité, il est nécessaire d'étudier les compositions chimiques et isotopiques des différentes sources probables de notre zone d'étude afin de pouvoir affirmer de façon certaine qu'elles sont les sources effectives des concentrations en nitrate que nous rencontrons dans la région des Collines.

6.2 Approche sur les habitudes agricoles de la région.

Une approche comportementale des activités agricoles, d'élevage et domestique peut nous apporter quelques informations complémentaires nous permettant de contextualiser et de comprendre le fonctionnement de la région.

Le système agraire au Bénin, comme dans la plupart des pays d'Afrique de l'ouest, est caractérisé par de faibles rendements agricoles, principalement causé par une faible fertilité des sols, celle-ci est en lien direct avec une culture de type « minière » consistant à appauvrir le sol de ses nutriments par une activité agricole importante sans pour autant reconstruire sa fertilité.

La jachère est le principal moyen de refertilisation des sols, en effet l'utilisation d'engrais reste parcimonieuse dans le système agraire du Bénin en particulier et de l'Afrique de l'Ouest en général. Les quantités de fertilisants minéraux utilisées sont faibles, même elles sont en légère augmentation ces dernières années. Ainsi, elles étaient de 0,5 kg/ha en 1970, de l'ordre de 8kg/ha en 1992 et de 10 kg/ha en 2006, elles restaient toujours faible en 2013 (Dudal, 2002 ; Achigan-Dako et al., 2013). Cette non-utilisation serait due à des coûts trop élevés de la fertilisation et au mauvais acheminement des intrants par les coopératives agricoles (Achigan-Dako et al., 2013).

La culture du coton semble, pour autant, moins souffrir de ce manque d'accès à l'approvisionnement en engrais minéral car il occupe une position économique stratégique. Cependant, dans la région de Dassa-Zoumé, les superficies cotonnières sont largement inférieures à celles dédiées aux céréales, aux légumineuses, aux tubercules et aux arachides (IFDC, 2009 ; Dagbenonbakin, 2014).

Le système de culture dans les pays d'Afrique se compose de champs dits de « village » et de champs dit de « brousse ». Les premiers sont localisés à proximités des habitations et jouissent essentiellement d'apports organiques (déjections animales, composts, fumier), les champs de brousse, quant à eux, plus éloignés des villages sont astreint à une agriculture de type minière (Kebenzikato et al., 2014).

Au sein de ces villages (systèmes ruraux), l'élevage dit de « divagation contrôlée » est prédominant, ce sont des élevages familiaux mixtes comprenant entre deux et dix de têtes de bétails, ainsi que des animaux de plus petites tailles (ministère de l'agriculture, de l'élevage et de la pêche du Bénin). Ce mode d'élevage entraîne sans aucun doute des apports de matière organique fécale au sein et aux alentours des villages offrant également une source de fumier pour les zones agricoles proches.

L'étude de Rosillon et al. (2006) abordant les sources potentielles de pollution en nitrate observées dans trois villages du Burkina-Faso, a montré que les hautes teneurs en nitrates (> 100 mg/L) étaient liées aux excréments animaux et humains jonchant le sol. En outre, des dépôts de matières organiques spécifiques tels que les zones de dépôts de fumier et de compost généraient également des apports

en nutriments non négligeables ainsi que les latrines. Notons également que lors de son étude, l'observation de grandes variations des teneurs d'un point d'échantillonnage localisé dans un faible périmètre a été constatée. En effet, au sein d'un même village, des ouvrages présentaient des variations de concentration en nitrate dans des proportions importantes.

Une autre contribution en nitrate a été étonnamment avancée par cette étude. En effet, la contamination en nitrate de certains forages plus profonds, proviendrait de l'utilisation de dynamite ($C_3H_5(NO_3)_3$) lors de leur construction. Il a logiquement précisé que cette contribution en nitrate laissée par la dynamite aurait dû logiquement s'estomper au cours du temps pour des forages réalisés il y a plus de 20 ans mais aucune autre source ne semblait pouvoir justifier la contamination rencontrée.

6.3 Modèle Bayésien

L'analyse des compositions isotopiques ainsi que l'étude des matrices auto-organisantes ont montré que les pollutions en nitrate les plus importantes étaient majoritairement liées à des apports organiques provenant de sources domestiques et animales. En considérant le contexte d'occupation du sol des systèmes ruraux, la contamination proviendrait d'une mauvaise organisation sanitaire car l'élevage intensif n'existe pas dans la région. Effectivement, les infrastructures d'hygiène et d'assainissement en milieu rural sont inexistantes ce qui engendre souvent une défécation de la population à l'air libre et/ou une mauvaise gestion des eaux-vannes ou encore des boues de vidange des latrines. Les contaminations dont l'origine proviendrait de l'utilisation de fertilisants synthétiques n'ont pas pu être réellement mises en évidence par une de ces deux méthodes.

Une approche supplémentaire peut être réalisée afin de confirmer nos observations. Un modèle de mélange isotopique linéaire a été un moment envisagé (Phillips et al., 2002). Il se base sur le système d'équations suivant qui lie plusieurs sources (1, 2, 3, 4) aux compositions isotopiques $\delta^{15}N$, $\delta^{18}O$ et $\delta^{11}B$ correspondantes analysées pour l'échantillon.

$$\delta^{15}N_w = f_1\delta^{15}N_1 + f_2\delta^{15}N_2 + f_3\delta^{15}N_3 + f_4\delta^{15}N_4$$

$$\delta^{18}O_w = f_1\delta^{18}O_1 + f_2\delta^{18}O_2 + f_3\delta^{18}O_3 + f_4\delta^{18}O_4$$

$$\delta^{11}B_w = f_1\delta^{11}B_1 + f_2\delta^{11}B_2 + f_3\delta^{11}B_3 + f_4\delta^{11}B_4$$

$$\text{avec } f_1 + f_2 + f_3 + f_4 = 1$$

Cependant il s'est révélé que le modèle devenait déficient lorsque plus de trois sources de nitrates coexistaient dans l'eau et lors de l'utilisation de valeurs moyennes prônées dans certaines études (Phillips et al., 2003 ; Deutsch et al., 2005 ; Voss et al., 2006). Ce modèle ne pouvant pas garantir des résultats concrets, il a été abandonné, lors de notre étude, au profit d'un modèle de mélange isotopique bayésien.

Comme les signatures isotopiques peuvent varier de manière plus ou moins importante, l'approche qui prévaut est celle du modèle de mélange isotopique bayésien (Xue et al., 2012 ; Phillips et al., 2014). En considérant que notre étude a été réalisée sur un jeu de données comprenant l'analyse de N mesures, de J isotopes influencés par K sources, le modèle de mélange est basé sur l'approche mathématique suivante (Parnell et al., 2010) :

$$X_{ij} = \frac{\sum_{k=1}^K p_k q_{jk} (s_{jk} + c_{jk})}{\sum_{k=1}^K p_k q_{jk}}$$

$$s_{jk} \sim N(\mu_{jk}, \omega_{jk}^2)$$

$$c_{jk} \sim N(\lambda_{jk}, \tau_{jk}^2)$$

$$\varepsilon_{ij} \sim N(0, \sigma_j^2)$$

Où X_{ij} est la valeur isotopique mesurée j pour l'échantillon i , s_{jk} est la valeur isotopique j pour la source k , représentée par une distribution normale de moyenne μ_{jk} et de variance σ_{jk}^2 , p_k est la proportion de la source k estimée par le modèle, q_{jk} est la concentration de l'isotope j dans la source k , ε_{ij} est l'erreur résiduelle obtenue par une variance additionnelle non quantifiée, c_{jk} est le facteur d'enrichissement pour l'isotope j sur la source k , distribué selon une loi normale.

L'avantage clé de cette méthode statistique est de permettre l'incertitude sur les paramètres. Les paramètres p et σ^2 , les plus importants, donnent la contribution proportionnelle et la variance résiduelle. L'ajustement du modèle s'opère par une méthode de Monte Carlo par chaîne de Markov qui donne par simulation des valeurs plausibles de p_k en rapport avec nos données (Parnell et al., 2010).

Le modèle de mélange isotopique bayésien a été implanté dans le logiciel *SIAR (Stable Isotope Analysis in R)* que nous avons utilisé pour notre simulation (Inger et al., 2011). Il permet de déterminer la distribution probabiliste de la part de contribution de chaque source à un échantillon d'eau. Ce logiciel nécessite la connaissance des valeurs isotopiques moyennes ainsi que des écarts-types pour chaque rapport isotopique et chaque source. Sur base de la compilation de toutes les données rassemblées dans la littérature, Ranson et al. (2016) ont représenté les distributions-types de plusieurs sources (Annexe 3) et pour notre part, nous avons retenu les valeurs suivantes :

Tableau 5 : Données des valeurs moyennes et des écarts-types des isotopes utilisés lors du modèle bayésien.

Origine	Valeur moyenne $\delta^{15}\text{N}$	Écart type $\delta^{15}\text{N}$	Valeur moyenne $\delta^{18}\text{O}$	Écart type $\delta^{18}\text{O}$	Valeur moyenne $\delta^{11}\text{B}$	Écart type $\delta^{11}\text{B}$
Déjections animales / fumier	15	5	5	5	27	6.5
Déjections humaines	8	4	0	2.5	2.5	3.5
Fertilisants synthétiques	2.5	1.5	22.5	1.5	0	5
Source naturelle	5	4	0	5	25	11

Le modèle *SIAR* permet d'éviter de devoir introduire lors du lancement de la simulation des proportions isotopiques « probables » par échantillon pour chaque source de contamination comme dans le cas d'un mélange isotopique linéaire. La première simulation réalisée avec notre jeu de données a comme objectif de comparer les compositions isotopiques du nitrate en mettant en relation le $\delta^{15}\text{N}$ et le $\delta^{18}\text{O}$ du NO_3^- ainsi que le $\delta^{15}\text{N}$ du nitrate avec le $\delta^{11}\text{B}$ du bore pour les trois zones de suivi étudiée. La répartition dans le champ de simulation des échantillons prélevés est visible sur la figure suivante (figure 34a et 34b).

Sur la figure 34a, la majorité des échantillons, après simulation, se positionnent autour du pôle de contamination « fumier », cela est particulièrement bien marqué pour les échantillons provenant des zones de suivi n°1 et la zone de suivi n°3. Les échantillons de la zone de suivi n°2 sont, quant à eux, principalement dispersés entre le pôle « fumier » d'une part et les pôles « source naturelle » et « déjections humaines » d'autre part. La figure 1b précise cette observation en montrant la dispersion des échantillons de la ZS n°2 principalement entre le pôle « fumier » et le pôle « source naturelle ». La dispersion des points sur la figure 34b, même si elle est toujours principale autour du pôle « fumier »,

est beaucoup plus importante dans le champ de simulation, probablement liée aux valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ extrêmes.

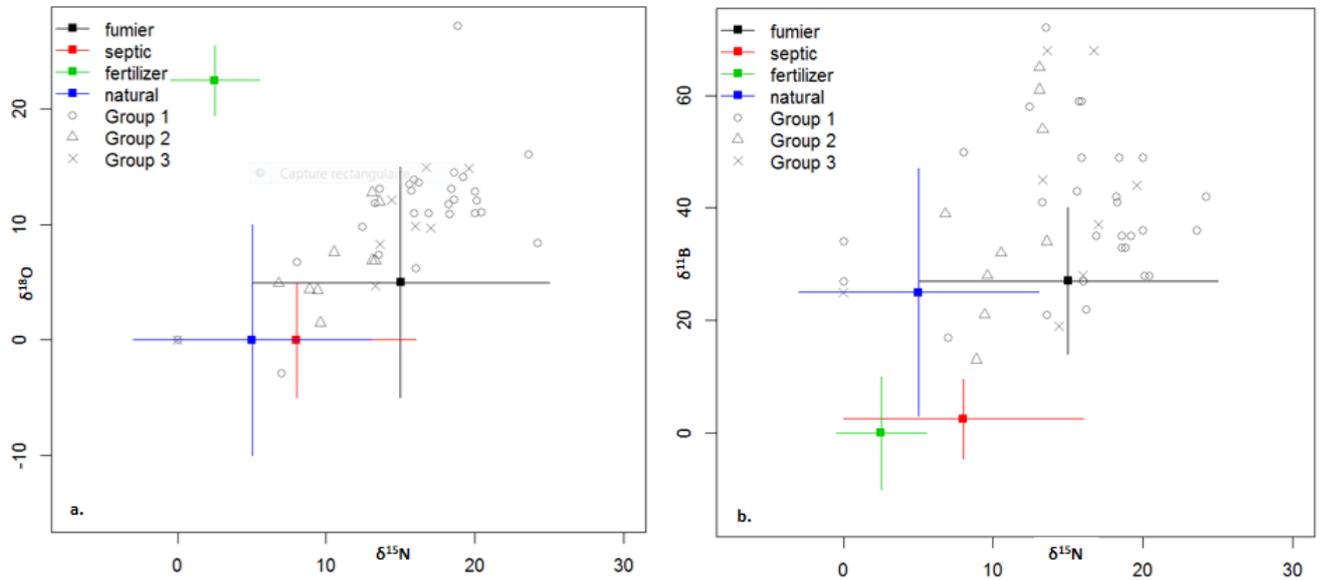


Figure 34 : Champs de répartition des échantillons autour des différents pôles en fonction de leurs compositions isotopiques par le modèle SIAR. Les groupes 1, 2 et 3 sont respectivement les zones de suivi n°1, 2 et 3.

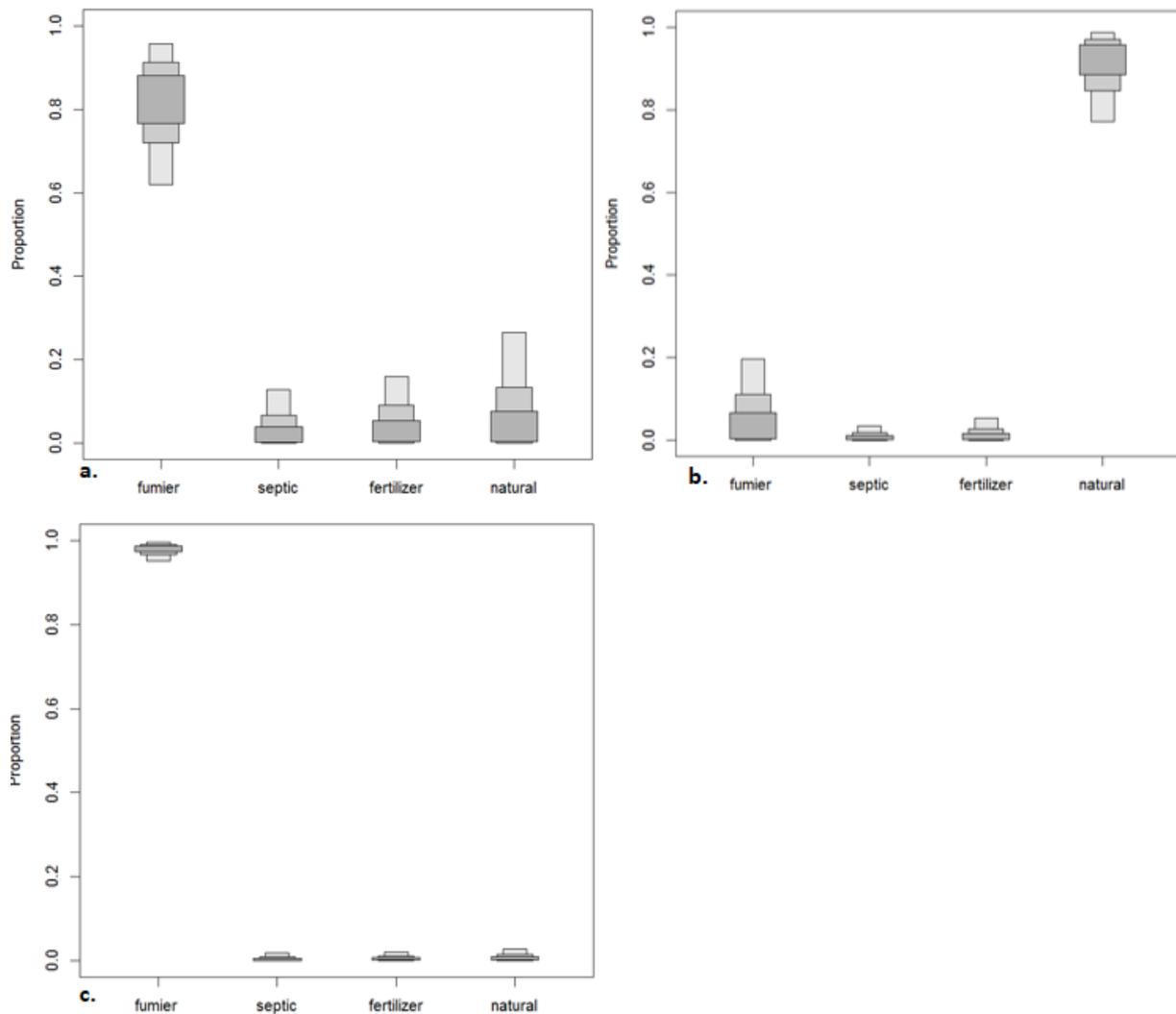


Figure 35 : Boîtes à moustaches des proportions des sources potentielles de nitrate pour les zones de suivi n°1 (a.), n°2 (b.) et n°3 (c)

Les résultats de la simulation peuvent également être représentés sous la forme de boîtes à moustaches montrant les proportions des différentes sources de nitrates pour les zones de suivi (figure 35a, 35b et 35c).

Les boîtes à moustaches permettent de mettre en évidence les proportions des différentes sources d'apport de nitrate de manière plus visuelle. Les apports en nitrate de la zone de suivi n°1 sont principalement d'origine animale (fumier, déjection, ...), il y a également un apport naturel d'environ 20 %. La zone de suivi n°2 est caractérisée par un apport majoritaire naturel de nitrate (80 %) ainsi que de fumier (15%). Cette origine naturelle peut être justifiée par le fait que la majorité des échantillons ont été collectés dans des zones hors agglomérations. De plus les échantillons ont été recueillis en octobre, au moment où les conditions de température et d'humidité sont favorables à une activité microbienne dans le sol (transformation de l'azote organique en NO_3^-). Un apport presque total de nitrate d'origine animale spécifie la zone de suivi n°3. Cette proportion principale d'apport d'origine animale peut s'expliquer du fait que la majorité des points d'échantillonnage sont situés dans les agglomérations. Pourtant l'échantillon n°70 présentant la concentration la plus importante en nitrate se trouve en forêt, elle pourrait s'expliquer par un apport d'azote d'origine organique provenant de la décomposition des végétaux, cependant les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ et le $\delta^{18}\text{O}$ ne corroborent pas cette hypothèse.

La simulation du modèle produit également des histogrammes montrant la distribution des solutions possibles permettant d'expliquer les contaminations rencontrées.

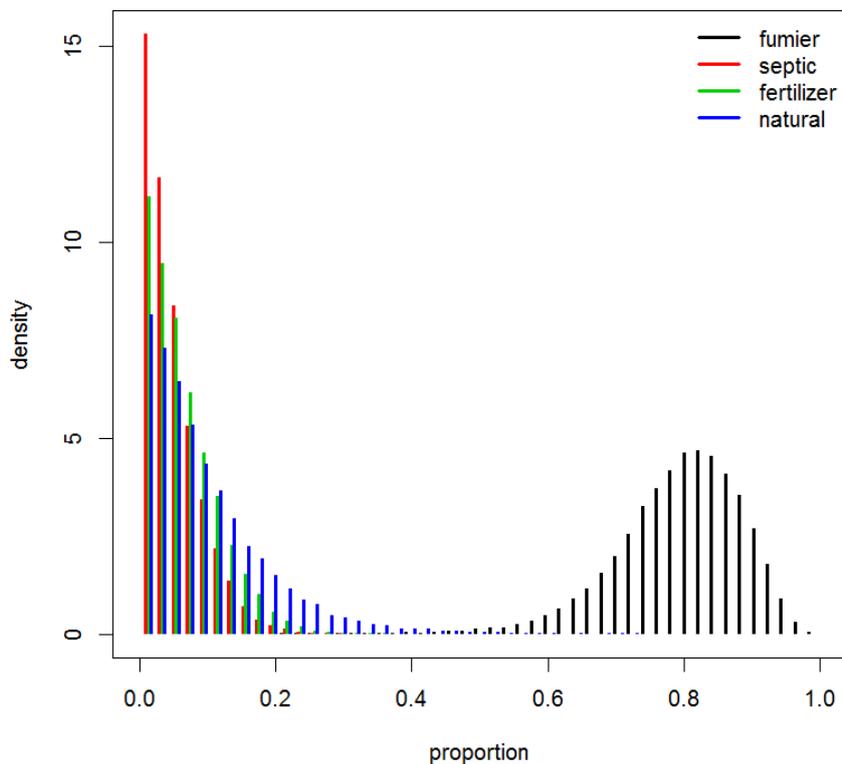


Figure 36 : Densités des proportions de la contribution des différentes sources de nitrate de la zone de suivi n°1.

L'estimation probabiliste des densités des proportions des quatre sources de nitrate a été normalement distribuée pour la zone de suivi n°1 (figure 36). Dans ce cas, on constate que la contribution d'une source d'origine animale est la plus importante. Cette dernière peut varier entre 60 % et 100 %, ensuite vient la contribution du sol, des fertilisants et des déjections humaines.

La même simulation peut être également réalisée en comparant les échantillons provenant des forages (aquifère de socle), des puits (aquifère des altérites), des eaux de surface et des sources (figure 37 et 38). Les eaux de surface du set de données présentent principalement des apports en nitrate naturel, montrant bien qu'elles n'ont pas été contaminées par une source anthropique. Les échantillons de l'aquifère de socle et de l'aquifère d'altérites sont essentiellement contaminés par des nitrates d'origine animale. Les proportions des contributions des sources sont sensiblement les mêmes pour les deux types d'ouvrages montrant bien que les deux aquifères communiquent aisément entre eux.

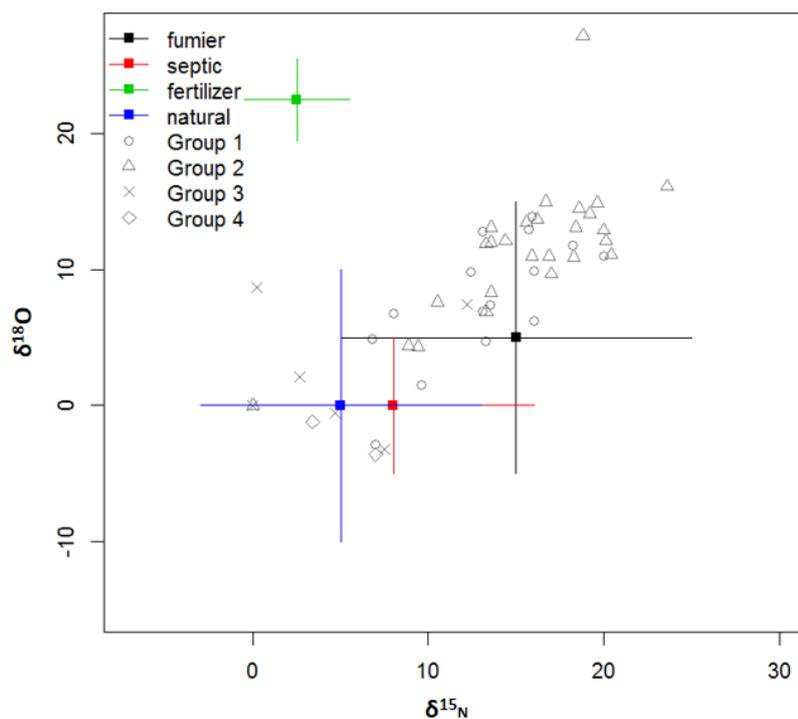


Figure 37 : Champs de répartition des échantillons autour des différents pôles en fonction de leurs compositions isotopiques par le modèle SIAR. Les groupes 1, 2, 3 et 4 sont respectivement les eaux de puits, de forage, de surface et de source.

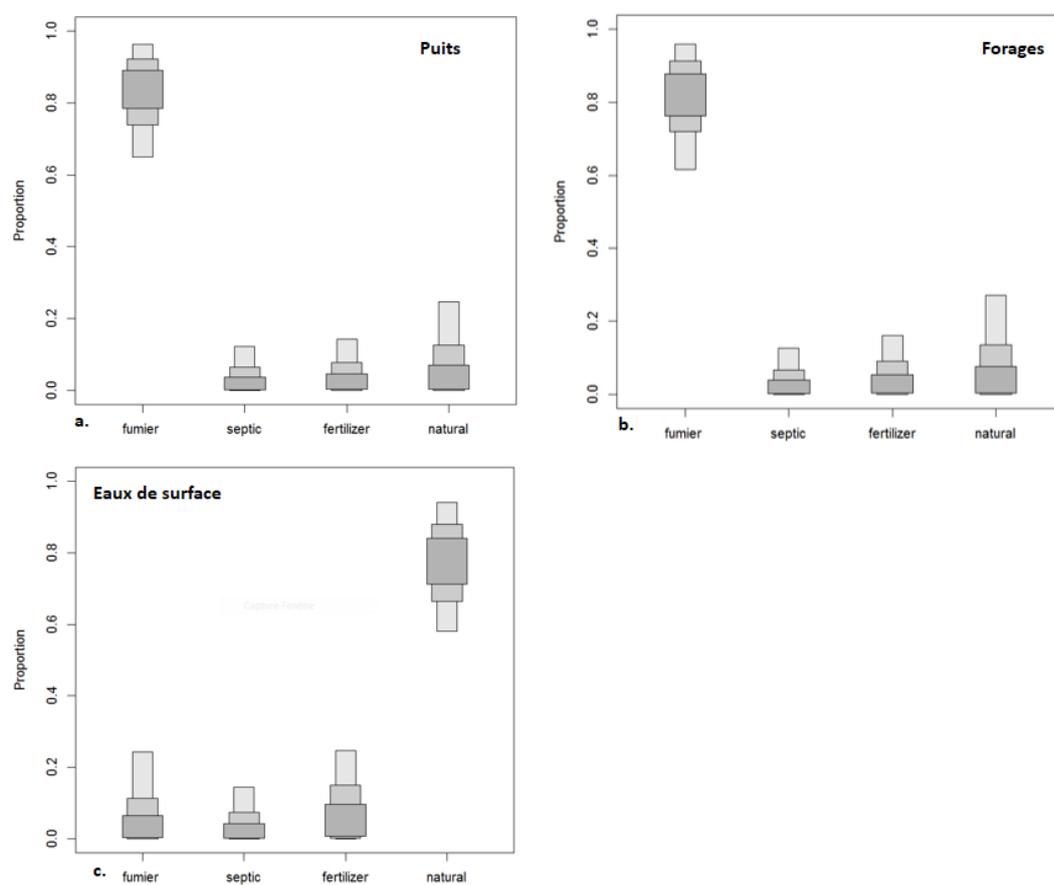


Figure 38 : Boîtes à moustaches des proportions des sources potentielles de nitrate pour les puits (a.), les forages (b.) et les eaux de surface (c.).

La simulation du modèle *SIAR* pour notre jeu de données a permis d'appuyer les observations qui avaient été faites lors de l'analyse des graphiques binaires des compositions isotopiques et de l'étude des matrices auto-organisatrices de composants. La contamination des ouvrages dispersés dans la région est principalement liée à un apport de nitrate d'origine animale. L'étude du modèle bayésien nous a permis également de mettre en évidence un apport naturel en nitrate du sol dans la zone de suivi n°2, cela peut se justifier par le fait que les échantillons de cette zone ont été engrangés généralement dans les zones de savanes ou de champs. Cette analyse rejette l'implication majoritaire d'engrais nitrates synthétiques dans les différentes zones de suivi et également dans les différents types d'ouvrages.

Notons également que les valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ du bore ont montré une disparité importante dans le champ de simulation, liée sûrement à ses valeurs extrêmes qui ne reflètent aucun apport typique de nitrate rencontré dans les études précédentes. Dans aucune des analyses réalisées pour ce travail, les isotopes du bore nous ont réellement aidé à discriminer l'influence de l'une ou l'autre source.

7. Conclusion

Au Bénin, l'eau souterraine est la source principale d'approvisionnement en eau potable des populations et plus particulièrement celles des zones rurales. L'eau se doit alors d'être de qualité et répondre aux normes internationales. La région des Collines dans le centre du Bénin a enregistré, lors d'études précédentes des teneurs en nitrate dépassant fortement les concentrations maximales définies par l'OMS. L'objectif déterminé du travail a été de définir quelles pouvaient être ces sources de contamination des ouvrages de la région.

Une campagne d'échantillonnage de dix jours à la fin octobre a marqué le point de départ de notre étude. Cette approche de terrain nous a permis non seulement d'échantillonner plus de soixante points de captage mais également de découvrir les éléments de la géologie et de l'hydrogéologie de la région ainsi que de prendre connaissance du mode de vie, des us et coutumes de la population locale et de l'usage quotidien que cette population rurale fait des infrastructures de distribution de l'eau.

Les échantillons d'eau récoltés ont été ensuite envoyés en laboratoire pour analyses. À partir du set de données physico-chimiques que nous avons obtenu et qui comprenait comme données les concentrations des éléments chimiques principaux, les paramètres physiques des eaux ainsi que les compositions isotopiques des atomes du nitrate, de l'eau et du bore. Nous avons pu faire plusieurs observations :

- L'analyse des échantillons d'eau met en évidence deux grands groupes de faciès chimiques : le faciès chloruré calco-magnésien et le faciès bicarbonaté calco-magnésien.
- L'analyse des éléments chimiques principaux confirme des teneurs en nitrates très élevées pouvant dépasser 400 mg/L, rendant l'eau impropre à la consommation. Cependant, il existe dans toute la région une grande hétérogénéité des concentrations entre les différents ouvrages, cette hétérogénéité s'est également présentée pour des puits géographiquement proches.
- L'étude des compositions isotopiques $\delta^{18}\text{O}$ et de $\delta^{15}\text{N}$ du nitrate a mis en avant une influence majoritaire d'une source de type « fumier ou/et « eau usée ». Le phénomène de dénitrification n'a pas été clairement identifié dans notre set d'échantillons.
- Les valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ obtenues après analyse ont montré des valeurs anormalement élevées, qui sont difficiles à justifier. Le phénomène avancé pour légitimer ces valeurs est la sorption sur les formations argileuses. Pour autant un mauvais conditionnement des échantillons pendant leur transport ou une erreur humaine ne sont pas à exclure. Quoiqu'il en soit l'isotope du bore n'a pas permis de mettre en évidence l'influence d'une source principale de nitrate.

Avec la motivation de trouver une explication probante quant à aux sources potentielles de pollution des eaux en nitrate, nous avons mis en œuvre des méthodes statistiques multivariées (matrice de corrélations, SOMS). Cette approche s'est conclue par l'utilisation d'une méthode de mélange isotopique bayésien qui s'est révélée relativement riche en enseignements.

Nous pouvons considérer sur base de notre échantillon de données que la pollution des eaux en nitrates dans la région des Collines résulte le plus souvent de pollutions liées au manque d'assainissement des zones rurales. Cette hypothèse est appuyée par le caractère ponctuel que présentent les pollutions sur l'ensemble de la région. De plus celles-ci, bien qu'elles se rencontrent dans toutes les zones d'occupation, sont particulièrement marquées dans les agglomérations et leurs alentours où la population humaine et animale est la plus concentrée.

Notons que ces affirmations sont à relativiser, toute notre étude s'est réalisée en comparant nos analyses avec des valeurs théoriques. En effet, les sources de contaminations probables de notre zone d'étude n'ont pas été analysées. Ainsi, afin de mener nos investigations plus loin, il serait intéressant d'analyser les deux échantillons d'engrais synthétiques mais également les sources organiques de notre région d'étude afin de commencer de nouvelles démarches avec des valeurs expérimentales liées aux sources potentielles de cette contamination aux nitrates.

8. Bibliographie

- Abdou Babaye S. 2012. Évaluation des ressources en eau souterraine dans le bassin de Dargol (Liptako-Niger). *Université de Liège*, 244 p.
- Adissin Glodji L. 2012. La zone de cisaillement de Kandi et le magmatisme associé dans la région de Savalou-Dassa, Bénin : étude structurale, pétrologique et géochronologique. *Université Jean Monnet de Saint-Etienne*, 276 p.
- Aicard P. 1957. Le précambrien du Togo et du Nord-Ouest du Dahomey. *Bulletin de la direction fédérale des mines et de la géologie de l'Afrique occidentale française* 23, 226 p.
- Achigan-Dako E.G., Houdegbe C. & Glèlè M. 2014. Analyse du système de production et de distribution des semences de maïs au Sud-Bénin. *Biotechnologie agronomie société et environnement* 18 (1), 44-55.
- Akognongbé A., Abdoulaye D., Vissin E.W. & Boko M. 2014. Dynamique de l'occupation du sol dans le bassin versant de L'Ouémé à l'exutoire de Bétérou, Bénin. *Afrique science* 10 (2), 228-242.
- Amadou H., Laouali M.S. & Manzola A. S. 2014. Caractérisation hydrochimique des eaux souterraines de la région de Tahoua, Niger. *Journal of applied biosciences* 80, 7161-7172.
- Appelo C.A.J. & Postma D. 2005. Geochemistry, groundwater and pollution. *Balkema publishers*, Amsterdam, second edition, 634p.
- Atlas de la Biodiversité de l'Afrique de l'Ouest : Benin. 2010. **Brice Sinsin & Dorothea Kampmann, Cotonou, 726p.**
- Audoin L. 1991. Rôle de l'azote et phosphore dans la pollution animale. *Scientific and technical review of the office international des epizooties* 10 (3), 629-654.
- Baali F., Rouabhia A., Kherici N., Djabri L., Bouchaou L. & Hani A. 2007. Qualité des eaux souterraines et risque de pollution en milieu semi-aride. Cas de la cuvette de Chéria (NE Algérien). *Estudios geologicos* 63 (2), 127-133.
- Bassett R.L., Buszka P.M., Davidson G.R. & Chong-Diaz D. 1995. Identification of groundwater solute sources using boron isotopic composition. *Environmental science and technology* 29, 2915-2922.
- Bateman A. S. & Kelly S.D. 2007. Fertilizer nitrogen isotope signatures. *Isotopes in environmental and health studies* 43 (3), 237-247.
- Bigioggero B., Boriani A., Cadoppi P., Sacchi R., Vedogbeton N. & Yevidé H. 1988. Données préliminaires sur les granites du Bénin Méridional. *Rendiconti della società italiana di mineralogia e petrologia* 4 (1). 477-484.
- Boko M., Kosmowski F., Vissin W. 2012. Les enjeux du changement climatique au Bénin. *Konrad-Adenauer-Stiftung, Cotonou, 65p.*
- Boukari, M. 1982. Contribution à l'étude hydrogéologique des régions de socle de l'Afrique intertropicale : l'hydrogéologie de la région de Dassa-Zoumé. *Université de Dakar*, 173p.
- Böttcher J., Strebel O., Voerkelius S. & Schmidt H.L. 1990. Using isotope fractionation of nitrate nitrogen and nitrate oxygen for evaluation of denitrification in a sandy aquifer. *Journal of hydrology*, 1144-13424

- Chery L. 2006. Qualité naturelle des eaux souterraines. Méthode de caractérisation des états de référence français. *Bureau de recherches géologiques et minières*, 238p.
- Chetelat B., Gaillardet J., Freydier R. & Négrel Ph. 2005. Boron isotopes in precipitation : experimental constraints and field evidence from french Guiana. *Earth and planetary science letters* 235, 16-330.
- Choi W.J., Han G.H., Lee S.M., Lee G.T., Yoon K.S., Choi S.M. & Ro H.M. 2007. Impact of land-use types on nitrate concentration and $\delta^{15}\text{N}$ in unconfined groundwater in rural areas of Korea. *Agriculture, ecosystems & environment* 120, 259–268.
- Clark I. 2015. Groundwater, geochemistry and isotopes. *CRC Press*, Boca Raton, USA, 421p
- Clark I.D. & Fritz P. 1997. Environmental isotopes in hydrogeology, *CRC Press*, 352 p.
- Conrad J.E., Colvin C., Sililo O.T.N., Gorgens A., Weaver J. & Reinhardt C. 1999. Assessment of the impact of agricultural : practices on the quality of groundwater resources in south africa. *WRC Report*.
- Cravotta C.A. 1997. Water, *In* : Marcus J.J. (ed.), *Mining environmental handbook*, London, 582-583.
- Dagbenonbakin S., Amonnide I. & Fayalo G. 2014. Situation de la fertilité des sols et fertilisation du cotonnier au Bénin. *7^e réunion bilan du PR-PICA*, Dakar, Sénégal, 16-18 avril, 36p.
- Deutsch B., Mewes, M., Liskow, I., Voss, M., 2006. Quantification of diffuse nitrate inputs into a small river system using stable isotopes of oxygen and nitrogen in nitrate. *Organic geochemistry* 37, 1333-1342.
- Dovonon L. 2011. Qualité chimique des eaux souterraines dans la commune de Dassa-Zoumé, Bénin : impacts sanitaires des teneurs hors normes en fluorure et essais de traitement à l'os calciné de bovin. *Université d'Abomey-Calavi*, 206p.
- Dudal R. 2002. Forty years of soil fertility work in sub-Saharan Africa. *In* : Vanlauwe B., Diels J., Sanginga N. & Merckx R. (ed), *Integrated plant nutrient management in Sub-Saharan Africa : from concept to practice*. CAB International, New York, USA, 7–21.
- Engalenc M. 1978. Méthode d'étude et de recherche de l'eau souterraine des roches cristallines de l'Afrique de l'Ouest. *Comité interafricain d'études hydrauliques* 2, 191p.
- Food and agriculture organisation of the United Nations. 2016. *Information system on water and agriculture*. <http://www.fao.org/nr/water/aquastat/main/index.stm>. Page consultée en juillet 2016.
- Freydier R., Dupré B. & Lacaux J.P. 1998. Précipitation chemistry in intertropical Africa. *Atmospheric environment* 32, 749-765.
- Google 2016. Google Earth.
- Centre international pour la fertilité des sols et le développement agricole IFDC. 2009. Amélioration de la compétitivité du secteur coton à partir des zones pilotes de Banikoara et de Dassa-Zoumé, Bénin. *Muscle Shoals*, 50p.
- Hogan J.F. & Blum J.D. 2003. Boron and lithium isotopes as groundwater tracers : a study at the fresh kills landfill, Staten Island, USA. *Applied geochemistry* 18, 615–627.
- Inger R., Jackson A., Parnell A. & Bearshop S. 2011. SIAR V4 (Stable Isotope Analysis in R), an ecologist's guide, 14p.

- Insaë, 2004. Cahier des villages et quartiers de ville, Département des Collines. *Direction des études démographiques, Institut national de la statistique et de l'analyse économique. Ministère chargé du plan, de la prospective et de l'analyse économique. République du Bénin*, 20p.
- Iqbal M.Z., Krothe N.C., Spalding R.F. 1997. Nitrogen isotope indicators of seasonal source variability to groundwater. *Environmental geology* 32, (3), 210–218.
- Junge B. & Skowronek A. 2007 Genesis, properties, classification and assessment of soils in central Benin, West Africa, *Geoderma* 196, 357-370.
- Kamagaté B. 2006. Fonctionnement hydrogéologique et origine des écoulements sur un bassin versant de milieu tropical de socle au Bénin, bassin versant de la Donga. *Université Montpellier II*, 320p.
- Karr J.D., Showers W.J., Wendell Gilliam J. & Scott Andres A. 2001. Tracing nitrate transport and environmental impact from intensive swine farming using $\delta^{15}\text{N}$. *Journal of environmental quality* 30, 1163–1175.
- Kebenzikato A.B., Wala K., Dourma M., et al. 2014. Distribution et structure des parcs à *Adansonia digitata* au Togo (Afrique de l'Ouest). *Afrique science* 10 (2), 434-449.
- Kendall C. & Mc. Donnell J. 1998. Isotope tracers in catchment hydrology. *Elsevier*, 519-576.
- Kendall C., Elliott E. & Wankel S. 2007. Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems. *In : Stable isotopes in ecology and environment science, Michener R. & Lajka K.*, Blackwell, Maiden, 375-449
- Kloppmann W. 2003. Étude isotopique de la pollution azotée de la nappe d'Alsace entre Sierentz et Ottmarsheim. *Bureau de recherche géologique et minière*, 69p.
- Kloppmann A., Bourhane S., Schomburgk. 2013. Groundwater salinization in France. *Procedia earth and planetary science* 7, 440 – 443
- 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.
- Knöller K., Jeschke C. & Gast M. 2011. Stable isotope fractionation related to technically enhanced bacterial sulphate degradation in lignite mining sediments. *Isotopes in environmental and health studies* 48 (1), 76-88.
- Kohonen T. 2001. Self-Organizing Maps. *Springer series in information sciences*, 30.
- Komor S.C. 1997. Boron contents and isotopic compositions of hog manure, selected fertilizers, and water in Minnesota. *Journal of environment quality* 26, 1212–1222.
- Kotchoni V., Vouillamoz J.M., Boukari M. & Adihou C. 2015. Estimation de la recharge des aquifères de socle au Bénin : approche couplée hydrochimique et piézométrique. *Colloque sur les aquifères de socle : le point sur les concepts et les applications*, La roche sur Yon, France, 11-13 juin, 1p.
- Lagnika M., Ibikounle M., Montcho J-P.C., Wotto V.D. & Sakiti N.G. 2014. Caractéristiques physico-chimiques de l'eau des puits dans la commune de Pobè, Bénin, Afrique de l'Ouest. *Journal of Applied Biosciences* 79, 6887-6897.
- Louvrier M. 1976. Acquisition et traitements des données hydrogèochimiques. *Bureau de recherches géologiques et minières*, 199p.

- Mariotti A., Pierre D., Vedy J.C. et al. 1980. The abundance of natural nitrogen 15 in the organic matter of soils along an altitudinal gradient. *Catena* 7 (4), 293-300.
- Mather J. D., & Porteous N.C. 2001. The geochemistry of boron and its isotopes in groundwaters from marine and non-marine sandstone aquifers. *Applied geochemistry*.16, 821-834.
- Mayer B., Bollwerk S.M., Mansfeldt T, Hutter B., Veizer J. 2001. The oxygen isotope composition of nitrate generated by nitrification in acid forest floors. *Geochimica et cosmochimica*. 65, 2743-2756.
- Medeou K.F., Boko P.M., Jendritzky G., Ogouwale E., Affouda F. & Houssou S.C. 2015. Ambiances bioclimatiques et performance des agriculteurs dans le département des collines au Bénin, Afrique de l'Ouest. *18^e colloque de l'association internationale de climatologie*, Liège, Belgique, 1-4 juillet, 361-368.
- Min J.H., Yun S.T., Kim K., Kim H.S., Hahn J. & Lee K.S. 2002. Nitrate contamination of alluvial ground waters in the Nakdong river basin, Korea. *Geosciences journal* 6, 35–46.
- Miyata A., Leuning R., Denmead O.Th., Kim J. & Harazono Y. 2000. Carbon dioxide and methane fluxes from an intermittently flooded paddy field. *Agricultural and forest meteorology* 102 (2), 287–303.
- Négrel, Ph. 1999. Geochemical study of a granitic area - the marge ride mountains, France : chemical element behavior and ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr constraints. *Aquatic geochemistry* 5, 125-165.
- Nestler A., Berglund M. 2011. Isotopes for improved management of nitrate pollution in aqueous resources : review of surface water field studies. *Environmental science and pollution research* 18, 519-533.
- Ollagnier S. & Vittecoq B. 2007. Suivi de la qualité des eaux souterraines de Martinique, campagne de saison des pluies 2006 : résultats et interprétation. Bureau de recherches géologiques et minières, 81p.
- Oloukoi J., Mama V.J. & Aglo F.B. 2006. Modélisation de la dynamique de l'occupation des terres dans le département des Collines au Bénin. *Télé-détection* 6 (4), 305-323.
- Pard, L.H., Kendall C., Pett-Ridge J., Chang C.C.Y. 2004. Evaluating the source of streamwater nitrate using $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in nitrate in two watersheds in New Hampshire, USA. *Hydrological processes* 18, 2699–2712.
- Parnell A., Inger R., Bearhop S. & Jackson A. 2010. Source partitioning using stable isotopes : coping with too much variation. *PLoS one* 5 (3), 5p.
- Peeters L., Bacao F., Lobo V. & Dassargues A. 2007. Exploratory data analysis and clustering of multivariate three-dimensional spatial hydrogeological data by means of GEO3DSOM, a variant of Kohonen's Self-Organizing Map. *Hydrology and earth system sciences* 11, 1309-1321.
- Petitjean P., Henin O., Elias S. & Gruau G. 2001. Application de l'électrophorèse capillaire au dosage des cations et des anions majeurs en solution dans les eaux douces naturelles. *Cahiers technique de geosciences*, 58p.
- Phillips D.L. & Koch P.L. 2002. Incorporating concentration dependence in stable isotope mixing models. *Oecologia* 130, 114-125.
- Phillips D. & Gregg J. 2003. Source partitioning using stable isotopes : coping with too many sources; *Oecologia* 136, 261–269.

- Phillips D., Inger R., Bearhop S., Jackson A., Moore J., Parnell A., Semmens B. & Ward E. 2014. Best practices for use of stable isotope mixing models in food-web studies. *Revue canadienne de zoologie*, 92 (10), 823-835.
- Programme des Nations unies pour le développement (PUND). 2013. Cadre d'accélération des OMD : accès à l'eau potable et à l'assainissement de base, République du Bénin, 112p.
- Ransom K., Grote M., Deinhart A., Eppich G., Kendall C., Sanborn M., Souders K., Wimpenny J., Yin Q., Young M. & Harter T. 2016. Bayesian nitrate source apportionment to individual groundwater wells in the Central Valley by use of elemental and isotopic tracers. *Water resources. research* 52, 5577-5597.
- 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.
- Robins N.S. 1998. Groundwater pollution, aquifer recharge and vulnerability. *Geological society of London* 130, 221p ;
- Rodier J., Legube B., Merlet, N. 2009. L'Analyse de l'eau. *Dunod*, Paris, 9^e édition, 1511p.
- Rosado J.C.D. 2013. Étude et développement de la spectrométrie d'émission optique sur plasma induit par laser pour la réalisation d'analyse de terrain : application à l'analyse en ligne de métaux dans les liquides. *Université Paris Sud*, 134p.
- Rosillon F., Savadogo B., Kabore A., Bado-Sama H. & Dianou D. 2012. Attempts to answer on the origin of the high nitrates concentrations in groundwaters of the Sourou valley in Burkina Faso. *Journal of water resource and protection* 4, 663-673.
- Saidou A. & D.K. Gnakpenou. 2014. Effet de l'urée et du NPK 15-15-15 perlés et super granulés sur la productivité des variétés de riz IR841 et NERICA-L14 en zone de bas-fond au Sud-Bénin. *Journal of applied biosciences* 77, 6575-6589.
- Taupin J.D., Gallaire R. & Arnaud Y. 1997. Analyses isotopiques et chimiques des précipitations sahéniennes de la région de Niamey au Niger : implications climatologiques. *In : Hydrochemistry, IAHS (Ed.), Rabat symposium* 244, 235-243.
- Taylor G. & Eggleton R.A. 2001 *Regolith geology and geomorphology. Wiley and Sons*, New-York, 375p.
- Tirez K., Brusten W., Widory D., Petelet E., Bregnot A., Xue D., Boeckx P. & Bronders J. 2010. Boron isotope ratio ($\delta^{11}\text{B}$) measurements in Water Framework Directive monitoring programs : comparison between double focusing sector field ICP and thermal ionization mass spectrometry. *Journal of analytical atomic spectrometry* 25, 964-97.
- Tente B., Baglo M., Dossoumou J. & Yédomonhan H. 2011. Impacts des activités humaines sur les ressources forestières dans les terroirs villageois des communes de Glazoué et de Dassa-Zoumé au Centre-Bénin. *International journal biological chemical science* 5 (5), 2022-2030.
- Tossou J. Processus hydrogéochimiques gouvernant la minéralisation des eaux souterraines et origine des teneurs élevées en fluorure dans les aquifères du socle précambrien du Bénin central, Afrique de l'Ouest. *Non publié*.
- UNICEF, 2005. Étude de faisabilité des forages manuels : identification des zones potentiellement favorables, 34p.

- Vengosh A., Starinsky A., Kolodny Y., Chivas A.R. & Raab M. 1992. Boron isotope variations during fractional evaporation of sea water : new constraints on the marine vs non marine debate. *Geology* 20, 799–802.
- Vengosh A., De Lange G.J., Starinsky A. 1998. Boron isotope and geochemical evidence for the origin of Urania and Bannock brines at the eastern Mediterranean : effect of water-rock interactions. *Geochimica cosmochimica* 62, 3221-3228.
- Vitoria L., Otero N. & Soler A. 2004. Canals. Fertilizer characterization : isotopic data (N, S, O, C, and Sr). *Environment science technology* 38, 3254–3262.
- Voss M., Deutsch B., Elmgren R., Humborg C., Kuuppo P., Pastuszak M., Rolff C. & Schulte U. 2006. Sources identification of nitrate by means of isotopic tracers in the Baltic Sea catchments. *Biogeosciences* 3, 663-676.
- Wankel S. D., Kendall C., Francis C. A., Paytan A. 2001. Nitrogen sources and cycling in the San Francisco bay estuary : a nitrate dual isotopic composition approach. *Limnology and oceanography* 51, 1654-1664, 2006.
- Widory D., Chery L., Mougin B. & Talbo H. 2001. Tracage isotopique des sources de nitrate dans les eaux souterraines : cas du bassin de l'Arguenon (Côtes-d'Armor). Bureau de recherches géologies et minières, 163p.
- Widory D., Kloppmann W., Chery L., Bonnin J., Rochdi H. & Guinalant J.L. 2004. Nitrate in groundwater : an isotopic multi-tracer approach. *Journal of contaminant hydrology* 72, 165-188.
- Widory D., Petelet-Giraud E., Neägrel P. & Ladouche B. 2005. Tracking the sources of nitrate in groundwater using coupled nitrogen and boron isotopes : a synthesis, *Environmental science & technology* 39, 539-548.
- Xue D., Botte J., De Baets B., Accoe F. et al. 2009. Present limitations and future prospects of stable isotope methods for nitrate source identification in surface and groundwater. *Water research* 43, 1159-1170
- Xue D., De Baets B., Van Cleemput O., Hennessy C., Berglund M. & Boeckx P. 2012. Use of a bayesian isotope mixing model to estimate proportional contributions of multiple nitrate sources in surface water. *Environmental pollution* 161, 43-49.
- Xue D., Boeckx P. & Wang Z. 2014. Nitrate sources and dynamics in a slinized river and estuary – a $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- and $\delta^{18}\text{O}$ - NO_3^- isotope approach. *Biogeosciences* 11, 5957-5967.
- Yameogo S. 2008. Ressources en eau souterraine du centre urbain de Ouagadougou au Burkina Faso, qualité et vulnérabilité. *Université d'Avignon et des pays de Vaucluse*, 245p.
- Yédomonhan H. 2015. Rapport d'étude sur les impacts des changements climatiques et avancées en matière d'adaptation : cas du bassin de Tèwi dans la commune de Dassa-Zoumé au Bénin. *Réseau climat et développement*, 32p.
- Youssef I. & Lawani M. 2000. Les sols béninois: classification dans la base de référence mondiale. 14^e réunion du sous-comité ouest et centre africain de corrélation des sols pour la mise en valeur des terres, Abomey, Bénin, 9-13 octobre, 22p.

9. Annexes

Annexe 1 : données

Zone de Suivi	N° échan	Commune	Localités	Type Ouvrage	Lat		
1	1	Dassa	Issalou	Forage	7	45,737	0
1	2	Dassa	Essékpa	Forage	7	46,571	0
1	3	Dassa	Lèproserie	Forage	7	45	41
1	4	Dassa	CS/Tré	Forage	7	44	14
1	7	Dassa	Vèdji(Wla)	Forage	7	45	54,202
1	8	Dassa	Togon (Aga)	Forage	7	44	58,9
1	9	Dassa	Essékpré	Forage	7	46	42,8
1	16	Glazoué	Gbanlin Hanso	Forage	8	11	14,2
1	17	Glazoué	Gbanlin Hanso	Forage	8	11	25,9
1	18	Glazoué	Aklampa-Alav	Puits	8	12	59,4
1	19	Glazoué	Aklampa-Lag	Forage	8	13	11
2	20	Ouessè	Malété-Djaba	Forage	8	45	15,7
2	21	Ouessè	Malété-Bas fo	Forage	8	44	56,9
2	24	Ouessè	Kemon-Akpat	Forage	8	35	31,3
2	25	Ouessè	Kemon-Akpat	Puits	8	35	30,9
2	26	Ouessè	Kemon-ADO d	Forage	8	35	8,5
2	30	Savè	Okounfo Ayét	Forage	8	19	0
2	31	Savè	Okounfo Issa	Forage	8	18	54,2
1	38	Savalou	Lama-EPP	Forage	7	49	52,6
1	39	Savalou	Lama-Centre	Forage	7	50	0,2
3	45	Bantè	Adjégoulè	Forage	8	6	28,3
3	46	Bantè	Mama tchoké	Puits	8	24	22,1
3	48	Bantè	Bantè Centre	Forage	8	24	54,9
3	49	Bantè	Bantè (Côté N	Forage	8	24	56,3
3	50	Bantè	Banon-Kossol	Forage	8	29	31,1
	57		Magoumi				
1	58	Glazoué	Mangoumi-Ai	Forage	8	0	23,24
1	61	Dassa	Latin (Cimetie	Forage	7	46	21,4
1	62	Dassa	nifi EPP Djihou	Forage	7	49	56
1	63	Dassa	Minifi CS	Forage	7	50	22,1
3	70	Bantè	Banon (Apicul	Forage	8	29	26,4
1	71	Dassa	Fita (Vergnet)	Forage	7	40	54,1
1	73	Dassa	Mahou	Forage	7	49	32,5
1	74	Dassa	Daho1	Forage	7	49	11,5
1	75	Dassa	Daho2 (Médé	Forage	7	49	11,7
1	76	Dassa	Tchatchégou	Forage	7	51	8,9
1	77	Dassa	Tchatchégou	Forage	7	51	8,8
1	81		Source IGBO	Source	7	47	32,7
1	P1		Issalou Puits	Puits	7	46	42,2
3	P4		Puits Bantè (F	Puits	8	24	55
1	P5		Puits Gobada	Puits	7	46	18,1
1	P6		Puits Zounzon	Puits	7	55	9,3
1	P8		Puits Evèché	Puits	7	47	29,5
1	B1		Pont Oklou	Eau de surfac	7	48	47,7
3	84		Pont Voie Lou	Eau de surfac	8	23	41,6
3	85		Pira Adjadi	Forage	8	29	51,8
3	86		Pira Savane	Forage	8	30	4
3	87		Pira Puits	Puits	8	29	58,5
2	88		Gogoro Puits	Puits	8	16	44
2	89		Kokoro Puits	Puits	8	23	59,5
2	90		Kilibo gare Pu	Puits	8	32	40,5
2	91		Malété Diabata	Puits	8	45	20,7
2	92		Malété Rivière	Eau de surfac	8	43	20,6
1	93		Lema Puits2	Puits	7	50	2,8
1	94		Gnonkpingnon	Puits	7	50	10,7
1	97		Pluie Dassa	Pluie	7	47	16
1	98		Gobada Puits 2	Puits	7	46	4,5
1	99		Ahossè do Rivj	Eau de surfac	7	54	49
1	107		Pont Gbanlin H	Eau de surfac	8	8	54,3
	100		Gbanlin Hansoe	Gbanlin Hansoe rivière			
1	101		Pont entrée Ou	Eau de surfac	8	0	27,6
1	102		Pont Fita	Eau de surfac	7	42	12,6
1	103		Puits Tré CS	Puits	7	44	17,4
1	104		Puits Latin Cit	Puits	7	46	22,2
1	105		Source IGBO2	Source	7	47	36,6
1	106		Lotho (Barrage	Eau de surfac	7	46	43,4

Long			Xcoord	Ycoord	pH	T°C	Cond (µS/cm)
2	11,478	0	2,1913	7,7790	6,77	28,1	1430
2	11,537	0	2,19228333	7,7762	6,59	28,3	1650
2	11	51	2,1975	7,7614	6,66	28,1	490
2	12	0	2,200	7,7372	6,64	27,5	1040
2	10	15,265	2,17090712	7,7651	6,8	28,9	600
2	11	9,4	2,18594444	7,7497	6,46	27,6	990
2	11	32,4	2,19233333	7,7786	6,73	27,8	1550
2	16	28,14	2,27448333	8,1873	6,33	28,7	1290
2	16	33	2,27583333	8,1905	6,4	28,3	1630
2	11	3,5	2,18430556	8,2165	6,6	28,1	960
2	11	13,5	2,18708333	8,2197	6,83	27,5	1020
2	36	0,2	2,60005556	8,7544	5,58	28	160
2	36	7,3	2,60202778	8,7491	6,21	29,8	290
2	33	10,3	2,55286111	8,5920	6,54	29,8	1620
2	33	10,4	2,55288889	8,5919	6,54	29,8	1230
2	33	9,9	2,55275	8,5857	6,65	21,5	170
2	38	54,8	2,64855556	8,3167	6,04	28,3	230
2	38	36,2	2,64338889	8,3151	6,03	28,3	300
1	59	45,6	1,996	7,8313	6,52	30,1	540
1	59	45,8	1,99605556	7,8334	6,522	29,5	750
1	58	24,3	1,97341667	8,1079	6,26	26,3	580
1	53	25,7	1,89047222	8,4061	5,76	28	580
1	53	18,9	1,88858333	8,4153	5,82	28,6	340
1	53	20,7	1,88908333	8,4156	5,63	28,7	300
1	53	51,7	1,89769444	8,4920	6,21	30,6	970
2	12	2,1	2,20058333	8,0065	6,72	29,3	1750
2	11	53,2	2,19811111	7,77261111	6,45	28,6	790
2	18	7,4	2,30205556	7,83222222	6,13	31	250
2	18	7,7	2,30213889	7,83947222	6,8	30,5	740
1	54	1	1,90027778	8,49066667	6,13	28,1	1380
2	7	24,1	2,12336111	7,68169444	6,7	27,3	330
2	6	46,5	2,11291667	7,82569444	6,86	29,4	1080
2	6	51,3	2,11425	7,81986111	6,9	29,1	730
2	6	51,1	2,11419444	7,81991667	6,8	28,6	690
2	11	55,1	2,19863889	7,85247222	6,55	27,6	800
2	11	55,1	2,19863889	7,85244444	6,95	27,9	640
2	11	2,8	2,18411111	7,79241667	5,68	26,6	90
2	11	29,8	2,19161111	7,77838889	7,12	27,9	1270
1	53	18,8	1,88855556	8,41527778	6	28,9	450
2	0	43,4	2,01205556	7,77169444	6,63	29,6	900
2	1	38,2	2,02727778	7,91925	6,58	28,2	1800
2	10	12	2,17	7,79152778	6,96	28,7	650
2	3	30,3	2,06397222	7,81325	6,19	26,9	250
1	49	7,4	1,81872222	8,39488889	6,66	28,7	70
1	43	42,4	1,72844444	8,49772222	5,74	28,6	320
1	43	46,7	1,72963889	8,50111111	5,9	29,4	240
1	43	46,7	1,72963889	8,49958333	6,09	29,5	200
2	38	47,3	2,64647222	8,27888889	6,36	27,8	840
2	36	51,4	2,61427778	8,39986111	6,9	29,8	850
2	38	8,1	2,63558333	8,54458333	7,54	28,5	740
2	35	56	2,59888889	8,75575	5,32	27,5	180
2	35	42,8	2,59522222	8,72238889	6,01	31,2	100
2	13	40,5	2,22791667	7,83411111	7,15	29,5	730
2	16	43,9	2,27886111	7,83630556	7,25	28,6	970
2	12	12,8	2,20355556	7,78777778	7,62	25,6	20
2	0	40,9	2,01136111	7,76791667	6,82	28,9	980
1	59	12,6	1,98683333	7,91361111	7,55	30,8	530
2	15	48	2,26333333	8,14841667	7,1	29,7	70
2	11	23,3	2,18980556	8,00766667	6,72	27,4	190
2	8	27,9	2,14108333	7,7035	6,26	25,3	70
2	11	39,8	2,19994444	7,73816667	6,18	26,9	1020
2	11	53,8	2,19827778	7,77283333	7,46	27,5	950
2	11	34,8	2,193	7,7935	6,23	26	80
2	9	51,2	2,16422222	7,77872222	6,47	31,6	90

Eh	Conductivité à 25°C	pH	Caractère	Dureté totale	Dureté permanente	Dureté temporaire	TAC
7,3	1628,9	7,39	Incrustant	52,6	17,2	35,4	35,4
6,2	1934,7	7,34	Incrustant	66,1	26,0	40,1	40,1
8,6	523,0	7,43	Incrustant	19,0	-6,3	25,3	25,3
10,7	1139,4	7,45	Incrustant	34,9	4,2	30,7	30,7
-9,3	649,7	7,50	Incrustant	20,0	-1,3	21,3	21,3
17,3	1132,5	7,43	Incrustant	38,6	9,5	29,1	29,1
7,6	1772,8	7,37	Incrustant	60,2	25,0	35,2	35,2
1,3	1472,8	6,99	Incrustant	56,5	30,8	25,7	25,7
11,8	1892,1	7,01	Incrustant	77,1	55,5	21,6	21,6
6,9	1063,6	7,01	Agressif	27,3	15,8	11,5	11,5
-12,6	1083,0	7,53	Incrustant	37,4	9,4	28	28,0
46,6	155,4	6,26	Agressif	3,6	-2,5	6,1	6,1
8,5	282,3	6,91	Agressif	10,1	-3,0	13,1	13,1
14,4	1859,8	7,13	Incrustant	71,6	30,8	40,8	40,8
14,5	1373,8	7,00	Incrustant	50,8	28,9	21,9	21,9
8,2	159,7	7,12	Agressif	5,0	-0,9	5,9	5,9
4,5	227,6	6,89	Agressif	8,4	-3,3	11,7	11,7
4,5	292,7	6,69	Agressif	11,0	2,1	8,9	8,9
13,2	578,8	7,20	Agressif	21,7	2,4	19,3	19,3
13,2	822,5	7,30	Incrustant	28,7	3,7	25	25,0
32,1	628,4	6,54	Agressif	20,2	8,4	11,8	11,8
28							
20,6							
9,6	304,1	6,48	Agressif	9,3	2,8	6,5	6,5
38,5	1092,6	6,88	Agressif	54,3	23,9	30,4	30,4
	726,4	7,42	Incrustant	26,0	1,6	24,4	24,4
8,1	2026,2	7,31	Incrustant	76,5	49,0	27,5	27,5
16,4	885,1	7,19	Agressif	30,3	20,5	9,8	9,8
23,3	255,9	6,94	Agressif	8,7	-3,4	12,1	12,1
9,2	808,3	7,33	Agressif	26,6	15,9	10,7	10,7
17,9	1571,9	6,67	Agressif	77,2	45,2	32,0	32,0
6,1	353,4	7,41	Agressif	12,6	-4,7	17,3	17,3
-12,4	1098,7	7,50	Incrustant	42,4	9,0	33,4	33,4
-20,8	788,1	7,45	Incrustant	29,7	-8,3	38,0	38,0
9,2	753,0	7,46	Incrustant	30,2	-8,3	38,5	38,5
-2,4	852,9	7,06	Agressif	26,3	7,1	19,2	19,2
-15,1	686,6	7,47	Incrustant	21,6	-0,1	21,7	21,7
60,2	78,6	6,14	Agressif	1,5	-1,7	3,2	3,2
630	1434,3	7,41	Incrustant	41,6	-2,5	44,1	44,1
5,1	475,7	6,57	Agressif	11,2	5,2	6,0	6,0
10,5	993,6	7,15	Agressif	33,9	17,4	16,5	16,5
6,5	2092,8	7,05	Incrustant	90,8	64,1	26,7	26,7
0,32	701,1	7,55	Incrustant	21,9	-13,0	34,9	34,9
18,2	233,2	6,53	Agressif	6,5	-4,3	10,8	10,8
9,6	65,8	6,94	Agressif	2,4	-0,5	2,9	2,9
29,9	322,6	6,24	Agressif	10,9	5,2	5,7	5,7
0,12	233,9	6,59	Agressif	9,1	-3,1	12,2	12,2
4,3	193,3	6,73	Agressif	6,1	1,7	4,4	4,4
1,2	921,6	6,97	Agressif	24,9	9,2	15,7	15,7
-20,8	899,3	7,31	Agressif	22,9	8,4	14,5	14,5
-58,4	817,0	7,45	Incrustant	30,9	19,4	11,5	11,5
47,3	180,5	6,14	Agressif	3,4	0,0	3,4	3,4
4,2	85,2	6,43	Agressif	2,8	-0,9	3,7	3,7
-20,4	802,7	7,31	Agressif	18,8	9,5	9,3	9,3
-25,4	1084,1	7,17	Agressif	34,0	29,6	4,4	4,4
-45,9	15,5	6,90	Agressif	1,3	0,4	0,9	0,9
-12,6	1086,2	7,30	Incrustant	35,5	11,1	24,4	24,4
40	545,5	7,24	Agressif	16,5	0,9	15,6	15,6
	50,7	6,91	Agressif	1,9	-0,6	2,5	2,5
	100,5	6,85	Agressif	3,3	-0,8	4,1	4,1
29,1	187,9	6,99	Agressif	6,0	-1,1	7,1	7,1
7,2	69,5	6,90	Agressif	2,9	-0,4	3,3	3,3
5	1152,0	7,41	Incrustant	24,3	0,0	24,3	24,3
-38,6	1077,7	7,72	Incrustant	29,8	18,3	11,5	11,5
34,6	67,1	6,93	Agressif	1,9	-1,2	3,1	3,1
20,4	83,8	6,67	Agressif	2,4	-0,9	3,3	3,3

Ca2+ (mg/l)	Fe3+ soluble (mg/l)	K+ (mg/l)	Li+ (mg/l)	Mg2+ (mg/l)	Mn2+ soluble (mg/l)	Na+ (mg/l)	NH4+ (mg/l)
161,47	0,02	62,54	0,07	29,85	0,27	108,56	
188,57	0,01	105,31	0,07	46,33	0,61	98,87	
51,03	0,03	4,02	0,06	15,23	0,02	43,01	0,56
110,28	0,01	7,74	0,05	18,06	0,14	110,49	
44,82	0,00	8,11	0,02	21,40	0,01	59,47	
108,91	0,03	13,78	0,05	27,68	0,15	86,50	
177,71	0,03	79,26	0,07	38,70	0,20	98,96	
152,68	0,04	10,37	0,04	44,72	0,40	81,36	
194,11	0,03	5,89	0,02	69,62	0,02	77,67	
59,98	0,01	33,75	0,04	30,08	0,01	83,23	
97,93	0,02	7,08	0,05	31,63	0,05	84,68	
11,64	0,02	4,42	0,02	1,70	0,01	18,07	0,35
36,15	0,03	1,74	0,09	2,68	0,32	21,99	
208,71	0,03	99,68	0,01	47,42	0,01	57,89	0,81
156,01	0,03	30,97	0,03	28,86	0,01	61,64	
16,70	0,03	1,11	0,08	1,98		13,93	
25,81	0,04	3,86	0,00	4,76	0,05	15,48	0,31
36,52	0,06	5,19	0,01	4,57	0,01	12,49	
62,42	0,06	2,67	0,14	14,85	0,05	36,74	
82,44	0,03	3,09	0,16	19,74	0,12	65,13	
53,63	0,06	6,77	0,04	16,60	1,20	39,62	
25,19	0,05	5,75	0,02	7,23	0,22	18,94	
90,00	0,06	9,58	0,01	77,41	0,22	16,19	
64,76	0,08	3,71	0,01	23,93	0,05	53,35	0,71
211,95	0,07	10,97	0,08	57,43	0,10	110,49	
64,51	0,09	5,03	0,04	34,46	0,27	51,31	
24,55	0,09	4,15	0,02	6,32	0,06	19,95	0,33
75,65	0,09	3,89	0,02	18,78	0,01	52,03	
130,25	0,11	12,09	0,02	108,73	0,03	19,79	
39,22	0,12	2,19	0,05	6,88	0,03	29,41	0,13
120,59	0,13	5,71		30,01	0,51	71,11	
80,29	0,10	2,63	0,00	23,54	0,02	67,71	
81,28	0,14	2,08	0,00	24,20	0,01	57,10	
54,32	0,22	6,08	0,01	30,93	0,06	71,84	0,74
57,78	0,06	6,00	0,02	17,59	0,06	61,64	
4,90	0,36	1,02		0,69	0,01	12,17	
107,57	0,12	142,51	0,02	35,86	0,00	68,23	
30,17	0,16	19,15		8,89	0,01	36,52	
103,22	0,13	2,21	0,11	19,92	0,01	67,63	
172,60	0,14	2,31		115,95	0,01	74,01	1,03
48,04	0,16	5,82	0,01	24,04	0,00	79,65	
16,03	4,09	33,68		6,15	1,28	3,92	
6,01	7,07	3,45		2,17	0,03	3,67	
22,92	0,22	4,39	0,01	12,65	0,14	15,65	
24,42	0,26	3,85	0,01	7,41	0,38	13,78	
17,34	1,15	3,95		4,40	0,02	11,22	
76,04	0,05	22,71		14,35	0,01	77,06	0,90
73,46	0,06	46,70		11,02	0,00	65,44	
85,07	0,12	33,53		23,58		19,35	
11,59	0,14	8,63	0,00	1,13	0,01	18,80	0,31
7,70	5,25	3,57		2,11	0,02	6,46	
51,28	0,16	41,51		14,68	0,00	59,41	
85,43	0,22	4,03	0,02	30,88	0,00	69,12	
3,90	0,22	0,06		0,76			0,14
104,03	0,22	2,17	0,11	23,16	0,01	90,70	
44,63	0,68	26,26		13,13	0,01	34,41	
5,12	5,82	4,38		1,59	0,02	2,55	0,14
9,08	16,20	2,73		2,62	0,03	8,30	
16,50	5,74	10,07		4,69	0,02	9,69	
8,06	6,51	3,94		2,15	0,03	2,70	
52,45	0,13	1,73	0,04	27,29	0,01	157,68	
70,73	0,16	17,72		29,58	0,01	91,96	
5,56	0,37	1,62		1,28	0,01	8,80	
6,07	7,16	6,11		2,25	0,03	3,87	

Sr2+ (mg/l)	Br- (mg/l)	Cl- (mg/l)	F- (mg/l)	PO43- (mg/l)	NO2- (mg/l)	NO3- (mg/l)	SO42- (mg/l)
1,04	0,25	154,15	3,07	0,12	0,42	146,01	118,40
1,23	0,24	189,05	3,69	0,46	0,53	182,93	140,72
0,23	0,07	14,63	2,53			0,03	4,44
0,77	0,37	140,77	1,65		0,09	1,77	66,22
0,28	0,05	46,38	1,38	0,05	0,38	21,79	30,77
0,71	0,13	101,40	2,20		0,34	89,94	58,06
1,08	0,38	202,62	2,26		0,33	128,23	130,84
1,38	0,17	108,49	0,90		0,12	304,49	65,39
2,12	0,21	192,75	1,23	0,14	0,05	422,69	75,55
0,63	0,14	150,70	0,28	0,31	1,37	155,69	25,47
0,64	0,12	94,18	0,60		0,14	90,53	63,14
	0,03	6,01	0,34	0,73	0,05	5,91	0,18
0,10	0,04	7,41	1,26		0,03	0,25	0,83
1,54	0,14	111,84	0,48	0,32	0,20	354,61	78,98
1,12	0,15	129,47	0,42	0,25	0,43	246,90	52,71
0,06	0,04	7,28	2,05		0,02	2,95	1,34
0,21	0,01	0,95	0,20	0,36	0,02	0,54	0,59
0,26	0,04	8,80	0,12	0,27	0,02	44,17	3,09
0,26	0,09	41,57	2,83		0,03	29,77	11,93
0,38	0,06	47,21	3,29		0,21	86,56	24,87
0,53	0,09	62,59	0,15	0,21	0,07	86,87	14,45
0,29	0,07	26,83	0,16	0,27		39,14	3,49
0,51	0,21	52,21	0,18	0,31	0,07	154,67	72,02
0,47	0,04	57,11	3,62		0,07	29,92	14,78
1,41	0,16	218,22	2,29		0,44	428,05	55,81
0,43	0,15	112,16	1,60		0,25	118,93	42,82
0,16	0,02	5,07	0,81	0,06		0,84	1,56
0,39	0,11	74,96	1,62			170,88	15,63
0,62	0,58	119,81	0,17	0,33	0,16	264,73	106,97
0,13	0,03	3,20	4,35		0,02	0,08	0,67
0,81	0,13	83,55	1,41		0,53	90,46	44,10
0,57	0,06	26,28	1,66			1,13	13,46
0,58	0,05	18,94	1,37	0,04	0,02	0,30	7,08
0,41	0,08	87,58	1,70		0,05	73,21	33,66
0,38	0,07	56,59	2,84		0,07	22,00	25,75
	0,02	2,25	0,43	0,06	0,61	1,75	0,38
0,88	0,09	82,70	1,57	0,89	0,22	107,73	77,06
0,33	0,05	46,49	0,14		0,27	87,06	11,86
0,56	0,11	95,05	2,27		0,09	162,60	32,26
1,12	0,24	226,61	0,44		0,49	444,81	99,49
0,47	0,06	14,63	1,23		0,04	1,51	17,50
0,14	0,01	3,42	0,11	2,87	0,09		0,07
0,05		1,21	0,06	0,21	0,03	0,87	0,19
0,16	0,06	27,67	0,16	0,19	0,05	58,28	2,77
0,19	0,01	1,32	0,22	0,13		0,20	0,49
0,11	0,04	16,58	0,18			20,18	3,07
0,52	0,10	88,05	0,30	0,21	0,25	126,51	45,77
0,50	0,09	68,97	0,39	0,68	0,42	135,04	61,93
0,39	0,04	41,28	0,64	0,43	1,38	163,36	75,01
	0,04	12,19	0,06	0,09		33,20	0,71
0,06	0,02	1,92	0,07	0,06	0,03	2,81	0,15
0,47	0,05	72,05	0,69	0,19	1,65	140,95	46,54
0,79	0,18	131,68	0,54	0,11	1,24	244,53	42,82
		0,05	0,01		0,05	0,57	0,24
0,44	0,08	97,46	2,32	0,09	0,15	132,81	45,04
0,34	0,04	39,63	0,28	0,14	7,24	10,31	33,07
		0,86	0,12	0,49	0,04	0,35	0,65
	0,01	5,13	0,19		1,10	0,59	0,22
0,12	0,01	10,12	0,16	0,13	0,27	3,10	2,90
		1,07	0,23	0,19	0,69	0,04	0,41
0,27	0,27	139,69	3,07	0,08	0,23	54,51	74,98
0,45	0,31	145,05	0,74	0,17	0,95	122,87	77,24
	0,02	1,91	0,30	0,47	0,95	0,68	0,66
0,03	0,01	1,56	0,30	0,07	0,70	4,56	0,54

OH- (mg/l)	CO32- (mg/l)	HCO3- (mg/l)	CO2 libre (mg/l)	SiO2 (mg/l)	Résidu sec	Catons total (meq/l)	Anions total (meq/l)
0,00	0,58	430,68	12,28	46,72	1216,48	16,86	16,42
0,00	0,59	488,01	15,61	37,29	1445,98	20,26	19,44
0,00	0,46	307,72	8,00	72,89	443,85	5,82	5,70
0,00	0,58	373,34	9,27	48,79	831,55	12,01	11,61
0,01	0,45	258,92	5,73	37,43	494,00	6,80	6,64
0,00	0,53	353,94	9,20	34,21	843,64	11,85	11,46
0,00	0,55	428,30	12,78	40,05	1288,46	18,41	17,67
0,00	0,17	313,20	22,42	44,05	1082,52	15,14	14,52
0,00	0,15	263,22	18,00	56,81	1303,35	18,97	18,21
0,00	0,08	140,14	9,58	52,39	681,25	9,96	9,64
0,01	0,64	340,29	7,03	26,11	811,08	11,37	11,06
0,00	0,01	74,44	28,62	80,15	123,92	1,64	1,52
0,00	0,07	159,68	13,74	65,00	232,55	3,05	2,92
0,00	0,37	497,00	25,78	35,05	1458,51	19,45	18,71
0,00	0,15	266,88	18,67	58,93	974,90	13,65	13,14
0,00	0,05	71,87	3,81	41,27	119,43	1,64	1,57
0,00	0,06	142,62	12,85	98,83	195,66	2,47	2,40
0,00	0,03	108,53	15,50	79,97	223,92	2,88	2,82
0,00	0,21	235,04	10,38	47,37	438,38	6,03	5,91
0,00	0,34	304,31	10,67	48,81	637,56	8,68	8,42
0,00	0,03	143,92	29,04	71,85	426,28	6,00	5,84
0,00	0,01	79,29	18,37	72,63	206,66	2,84	2,77
0,00	0,16	370,57	34,18	82,96	843,85	11,83	11,56
0,00	0,43	296,79	7,89	38,61	549,36	7,67	7,47
0,00	0,38	334,72	11,47	36,48	1431,14	20,42	19,84
0,00	0,10	119,35	5,39	60,71	551,06	8,44	8,02
0,00	0,07	147,48	11,85	81,44	211,37	2,75	2,65
0,00	0,15	130,22	4,26	60,66	544,05	7,69	7,42
0,00	0,10	390,21	58,37	84,12	1154,05	16,63	16,29
0,00	0,30	210,44	5,73	57,33	297,13	3,88	3,79
0,01	0,71	406,02	8,98	21,01	854,96	11,76	11,50
0,00	0,72	462,12	11,47	30,97	679,73	8,97	8,73
0,00	0,75	468,17	11,36	32,41	661,52	8,60	8,46
0,00	0,15	233,94	14,26	61,83	594,56	8,60	8,28
0,01	0,43	263,85	6,26	47,72	514,73	7,17	6,98
0,00	0,00	39,08	19,81	55,30	63,72	0,88	0,78
0,00	0,76	536,46	14,60	58,20	1161,79	14,95	14,59
0,00	0,02	73,18	13,78	19,65	313,96	4,33	4,17
0,00	0,16	200,98	9,96	46,91	686,74	9,81	9,39
0,00	0,20	325,33	20,29	73,55	1463,64	21,51	21,01
0,01	0,83	424,07	8,36	53,78	617,59	8,00	7,85
0,00	0,02	131,73	27,20	25,41	203,47	2,61	2,30
0,00	0,02	35,35	2,84	94,86	60,33	1,11	0,64
0,00	0,01	69,56	28,01	75,00	214,71	3,00	2,93
0,00	0,03	148,79	26,76	89,06	201,32	2,56	2,50
0,00	0,02	53,66	6,99	37,83	131,80	1,88	1,75
0,00	0,10	191,34	14,35	25,62	643,75	8,96	8,64
0,00	0,20	176,49	6,05	29,15	640,90	8,62	8,35
0,00	0,22	139,84	3,47	14,55	583,85	7,89	7,73
0,00	0,00	41,52	21,04	59,60	128,43	1,73	1,58
0,00	0,01	45,15	11,74	62,70	75,31	1,21	0,85
0,00	0,13	113,19	3,88	11,32	542,50	7,42	7,21
0,00	0,04	53,59	2,53	60,50	664,43	9,93	9,48
0,00	0,00	10,97	0,97	8,69	16,97	0,28	0,20
0,00	0,33	297,01	10,42	50,20	795,67	11,13	10,83
0,00	0,18	189,94	7,65	33,77	399,96	5,51	5,27
0,00	0,01	30,47	2,62	61,86	52,62	0,93	0,56
0,00	0,02	49,98	4,94	147,70	96,20	1,97	1,01
0,00	0,05	86,53	6,19	55,42	149,97	2,20	1,83
0,00	0,02	40,23	3,54	51,72	66,27	1,15	0,73
0,00	0,42	295,59	8,05	89,77	808,18	11,78	11,41
0,01	0,40	139,45	1,86	31,27	697,34	10,43	10,04
0,00	0,02	37,79	3,11	49,03	60,43	0,83	0,74
0,00	0,01	40,25	6,02	71,75	73,49	1,20	0,82

N-15 / NO3 -> AIR	O-18 / NO3 -> VSMOW	O-18 / Laser	B (Total concentration) µg/l	δ11B
18,6	12,2	-2,73834881	159	35
24,2	8,4	-2,36884173	192	42
		-2,88527302	10	27
		-2,74990099	26	34
20,1	12,1	-2,53935843	9,1	28
20	12,9	-2,5025867	36	49
19,2	14,1	-2,85663663	97	35
15,9	11	-2,67180174	24	59
			52	
20	11	-2,21264324	14	56
23,6	16,1	-2,58068595	11	36
13,6	12	-3,41862581	2,9	36
25,3	15,8	-3,32262882		
13,3	6,9	-2,80261798	109	54
13,1	6,9	-2,60899693	47	65
10,5	7,6	-3,18986009	6,4	32
9,4	4,3	-3,2188219	3,2	21
8,9	4,4	-2,85728746	3	13
16,2	13,7	-2,79057768	9,3	22
13,3	11,9	-2,3655876	14	41
19,6	14,9	-3,33466912	3,2	44
17,2	8,9	-2,88917798		
17	9,7	-3,01511302	3,9	37
13,6	8,3	-3,27023724	16	68
18,4	13,1	-2,68579452	40	49
18,3	10,9	-2,5748285	8	41
15,6	13,5	-2,9640231	4,8	43
13,6	13,1	-2,60411572	5,9	21
16,7	15	-3,40658551	9,1	68
18,8	27,2	-3,11371332	17	33
20,4	11,1	-3,03561407	11	28
15,3	11,3	-2,9184652		
16,9	11	-2,7863473	8,7	35
18,6	14,5	-2,79871302	18	33
7	-3,6	-3,07336205	3,5	41
16	6,2	-2,88071723	170	27
13,3	4,7	-2,66236475	11	45
13,6	10,9	-2,48306189		
13,5	7,4	-2,08540654	50	72
7	-2,9	-2,37437376	7,5	17
2,7	2,1	-2,03353333		
14,4	12,1	-2,84887888	1,6	19
		-3,12717047	2,3	25
16	9,9	-2,46968624	2,9	28
13,1	12,8	-2,74081711	29	61
9,6	1,5	-2,61550452	60	28
5,7	2,4	-2,57156375		
6,8	4,9	-3,03993989	4,2	39
4,7	-0,6	-1,73733994	9,7	38
8	6,8	-2,78345594	23	50
12,4	9,8	-1,92905193	19	58
7,6	50,3	-4,11404779		
15,7	13	-2,21743363	22	59
12,2	7,4	-2,31052298		
		-3,58903687		
7,5	-3,2	-3,61930718		
		-3,15516237		
15,9	13,9	-2,52664651	32	49
18,2	11,8	-1,94695373	25	42
3,4	-1,2	-3,06207302	4,9	34
0,2	8,7	-2,61452806	21	42

Annexe 2 : Matrice de corrélation

Variable	Moyennes	Ec-Type	pH	Ca2+ (mg/l)	K+ (mg/l)	Na+ (mg/l)	Cl- (mg/l)	NO3- (mg/l)	SO42- (mg/l)	HCO3- (mg/l)	N-15 / NO3 -> AIR	B (mg/l)	O-18 / VSMOW	d11B
pH	6,4661	0,4643	1,000000	0,426520	0,305929	0,577240	0,454341	0,283530	0,426718	0,446408	0,289032	0,331906	0,228426	0,024451
Ca2+ (mg/l)	76,7154	57,8317	0,426520	1,000000	0,526932	0,625238	0,834560	0,823493	0,825972	0,775896	0,496560	0,650114	0,323265	0,436932
K+ (mg/l)	19,2488	30,9158	0,305929	0,526932	1,000000	0,315707	0,401253	0,290151	0,612912	0,546769	0,217103	0,904279	-0,084987	0,022360
Na+ (mg/l)	55,0071	35,1436	0,577240	0,625238	0,315707	1,000000	0,765368	0,421636	0,659459	0,603868	0,549343	0,465104	0,363394	0,232872
Cl- (mg/l)	76,1607	62,5176	0,454341	0,834560	0,401253	0,765368	1,000000	0,791714	0,835082	0,521713	0,545357	0,540593	0,357424	0,517917
NO3- (mg/l)	110,0368	111,5852	0,283530	0,823493	0,290151	0,421636	0,791714	1,000000	0,625613	0,401689	0,243288	0,362737	0,160721	0,643768
SO42- (mg/l)	40,1022	38,2381	0,426718	0,825972	0,612912	0,659459	0,835082	0,625613	1,000000	0,718399	0,483443	0,741997	0,257981	0,433272
HCO3- (mg/l)	228,0117	149,6665	0,446408	0,775896	0,546769	0,603868	0,521713	0,401689	0,718399	1,000000	0,525930	0,632177	0,300529	0,154855
N-15 / NO3 -> AIR	14,4043	5,2255	0,289032	0,496560	0,217103	0,549343	0,545357	0,243288	0,483443	0,525930	1,000000	0,288464	0,692305	0,101075
B (mg/l)	0,0300	0,0446	0,331906	0,650114	0,904279	0,465104	0,540593	0,362737	0,741997	0,632177	0,288464	1,000000	-0,013346	0,075101
O-18 / NO3 -> VSMOW	9,6304	5,5198	0,228426	0,323265	-0,084987	0,363394	0,357424	0,160721	0,257981	0,300529	0,692305	-0,013346	1,000000	0,142205
d11B	40,7150	14,3824	0,024451	0,436932	0,022360	0,232872	0,517917	0,643768	0,433272	0,154855	0,101075	0,075101	0,142205	1,000000

Annexe 3 : Distribution des valeurs isotopiques pour les sources de nitrates nous ayant servi à déterminer les moyennes et les écarts-types.

Les graphes suivants montrent les distributions des valeurs pour les rapports isotopiques $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{11}\text{B}$. L'histogramme vert représente les valeurs émanant de la littérature. La courbe grise correspond à la loi de distribution normale simulée sur base des histogrammes. La courbe brune définit la loi de distribution recalculée dans le cadre de l'étude de Ransom (Ransom et al., 2016).

