



*Processus de réduction du nitrate dans les aquifères
de Wallonie : processus, mesures et détection*



Par

Guillaume DETRY
2^e master en Sciences Géologiques

Promoteur : Prof. Alain DASSARGUES

Mémoire présenté le 16 janvier 2014

Remerciements

Je tiens à remercier en premier lieu Alain Dassargues pour m'avoir accepté comme mémorant, pour les contacts qu'il m'a permis d'obtenir avec des personnes références et pour ses relectures.

Je remercie également Philippe Orban et Serge Brouyère, qui m'ont conseillé la lecture de certains articles et autres travaux réalisés par leurs soins.

Je remercie Frédéric Boulvain pour sa relecture d'un chapitre et ses corrections et Vincent Hallet, qui a lui aussi accepté de faire partie de mon jury.

Je remercie grandement Alberto Borges pour m'avoir accueilli dans son laboratoire d'océanographie chimique de l'Université de Liège ainsi que pour m'avoir accompagné sur le terrain à l'autre bout de la Wallonie. Mes remerciements vont également aux membres de son équipe pour leur aide lors des échantillonnages et au laboratoire : Aurore Beulen, Marc-Vincent Commarieu et plus particulièrement Jérôme Harlay pour sa relecture d'un chapitre et ses éclaircissements dans mes moments de doutes.

Je remercie Francis Delloye pour ses explications qui m'ont permis de beaucoup mieux orienter mon travail par la suite.

Je remercie Cyrille Charles de l'ISSeP pour m'avoir permis de l'accompagner sur le terrain ainsi que pour ses explications.

Je tiens également à remercier mes huit camarades de classe pour cette année passée avec eux et tout particulièrement Pauline pour ses nombreuses relectures et ses conseils quant à la structure du travail.

Enfin, je remercie mes parents, qui m'ont offert la possibilité de suivre mes études, et mes deux frères pour leur soutien dans ce travail et lors de mes cinq années d'études plus généralement.

A ma maman

Résumé

Ce mémoire, essentiellement théorique, met en lumière la potentialité de réduction du nitrate dans les eaux souterraines de Wallonie. Premièrement, les diverses formes de réduction du nitrate et les effets chimiques impliqués permettent de comprendre les conditions requises pour observer ces processus rédox. Le contexte géologique de la Wallonie explique ensuite la présence d'éléments réducteurs dans certaines régions de la Wallonie. L'analyse détaillée de données préexistantes montre que les sites présentant une forte capacité de réduction du nitrate sont très localisés, notamment du fait du réseau de mesure inadéquat, mais bien présents. Les normes et procédures utilisées en Wallonie pour l'échantillonnage et la préservation des échantillons, appliquées ici et importantes pour la stabilité des paramètres physico-chimiques, sont développées. Enfin, la méthode bloc acétylène appliquée à titre d'essai en laboratoire montre que les communautés de bactéries dénitrifiantes sont présentes dans les eaux souterraines et que cette méthode est bien valable. Elle montre également que l'absence d'oxygène et la disponibilité en matière organique constituent les facteurs limitants dans les échantillons prélevés.

Abstract

This essentially theoretical master thesis highlights the potential of nitrate reduction in Walloon groundwater. First, the different types of nitrate reduction and their chemical effects induced allow understanding conditions necessary to notice these redox processes. The geological context of Walloon explains the presence of reducing agents in some Walloon areas. The detailed analysis of existing data shows sites with a high potential of nitrate reduction are very localized, notably because of the unsuitable measurement network, but are effectively present. Standards and procedures which are used in Walloon for collection and storage of samples, are important for stability of physicochemical parameters, that is why they are used and detailed in this work. At last, acetylene block technique, which was applied as a try in the laboratory, shows microbial communities are effectively present in groundwater and this method is effectively usable. It also demonstrates that absence of any oxygen and the organic matter availability are limiting factors in collected samples.

Table des matières

I.	Introduction.....	1
II.	L'azote et les fertilisants.....	2
II.1	L'azote dans les fertilisants.....	2
II.2	Le cycle de l'azote.....	4
III.	Réduction du nitrate : principes et cas de mises en évidence.....	7
III.1	La réduction du nitrate dans la séquence d'oxydo-réduction.....	7
III.2	Importance de l'activité bactérienne dans les processus d'oxydo-réduction.....	9
III.3	La réduction du nitrate dans les eaux souterraines.....	10
III.3.1	Réduction du nitrate par des composés réduits dissous dans l'eau.....	12
III.3.2	Réduction du nitrate par oxydation de minéraux.....	13
III.3.3	Réduction du nitrate par oxydation du C organique : dénitrification...15	
III.4	Réduction du nitrate : situation de la question en région flamande.....	17
IV.	Contexte géologique de la Wallonie.....	20
IV.1	Les massifs cambro-siluriens : le cycle calédonien.....	20
IV.2	Les niveaux dévono-carbonifères : le cycle varisque.....	23
IV.3	La Wallonie post-orogénique : du Permien au Quaternaire.....	25
IV.4	Les domaines magmatiques et métamorphiques.....	26
V.	Contexte hydrogéologique de la Wallonie.....	28
VI.	Réduction du nitrate en Wallonie : analyse des données existantes.....	30
VI.1	Le nitrate dans les aquifères wallons.....	30
VI.2	Potentiel de réduction du nitrate dans les craies du bassin du Geer.....	32
VI.2.1	Contextes géologique et hydrogéologique.....	33
VI.2.2	Le nitrate et ses fluctuations dans le bassin du Geer.....	36
VI.2.3	Datation isotopique des eaux de l'aquifère en rapport avec leurs teneurs en nitrate.....	38
VI.2.4	Conclusion concernant les craies du bassin du Geer.....	41
VI.3	Potentiel de réduction du nitrate dans les craies du bassin de Mons.....	41
VI.3.1	Contextes géologique et hydrogéologique.....	41
VI.3.2	Mise en évidence de la réduction du nitrate dans la région de Lille (prolongement du bassin de Mons).....	42
VI.3.3	Conclusion concernant les craies du bassin de Mons.....	46
VI.4	Potentiel de réduction du nitrate dans la masse d'eau souterraine des calcaires du Tournaisis.....	46
VI.4.1	Description lithostratigraphique de la masse d'eau.....	47
VI.4.2	Caractéristiques hydrochimiques de la masse d'eau.....	49
VI.4.3	Caractéristiques d'écoulement et de transport.....	49

VI.4.4	Occupation du sol.....	50
VI.4.5	Conclusion concernant la masse d'eau souterraine des calcaires du Tournaisis.....	50
VI .5	Potentiel de réduction du nitrate dans la masse d'eau souterraine du socle du Brabant.....	50
VI.5.1	Description lithostratigraphique de la masse d'eau.....	51
VI.5.2	Caractéristiques hydrochimiques de la masse d'eau.....	52
VI.5.3	Caractéristiques d'écoulement et de transport.....	54
VI.5.4	Occupation du sol.....	54
VI.5.5	Conclusion concernant la masse d'eau souterraine du socle du Brabant.....	55
VI.6	Potentiel de réduction du nitrate dans la masse d'eau souterraine des calcaires de Péruwelz-Ath-Soignies.....	55
VI.6.1	Description lithostratigraphique de la masse d'eau.....	55
VI.6.2	Caractéristiques hydrochimiques de la masse d'eau.....	57
VI.6.3	Caractéristiques d'écoulement et de transport.....	58
VI.6.4	Occupation du sol.....	59
VI.6.5	Conclusion concernant la masse d'eau souterraine des calcaires de Péruwelz-Ath-Soignies.....	59
VI.7	Potentiel de réduction du nitrate dans la masse d'eau souterraine des sables de la vallée de la Haine.....	59
VI.7.1	Description lithostratigraphique de la masse d'eau.....	60
VI.7.2	Caractéristiques hydrochimiques de la masse d'eau.....	61
VI.7.3	Caractéristiques d'écoulement et de transport.....	63
VI.7.4	Occupation du sol.....	63
VI.7.5	Conclusion concernant la masse d'eau souterraine des sables de la vallée de la Haine.....	63
VI.8	Potentiel de réduction du nitrate dans la nappe alluviale de la Meuse.....	64
VI.8.1	Description lithostratigraphique de la masse d'eau.....	64
VI.8.2	Caractéristiques hydrochimiques des masses d'eau.....	67
VI.8.3	Caractéristiques d'écoulement et de transport.....	69
VI.8.4	Occupation du sol.....	70
VI.8.5	Conclusion concernant la nappe alluviale de la Meuse.....	70
VI.9	Récapitulatif de l'analyse des bases de données.....	70
VII.	Les gaz à effet de serre dans les eaux souterraines.....	72
VII.1	Le dioxyde de carbone et le méthane dans les eaux souterraines.....	72
VII.2	Le protoxyde d'azote dans les eaux souterraines.....	73
VIII.	Procédures et normes utilisées en Wallonie pour le prélèvement et le dosage d'échantillons d'eaux souterraines.....	76
VIII.1	Méthodes de prélèvement des eaux souterraines.....	76
VIII.1.1	Méthode de prélèvement dans les aquifères superficiels.....	76

VIII.1.2	Méthode de prélèvement dans les aquifères non superficiels.....	77
VIII.2	Procédures et normes pour le dosage des échantillons.....	77
VIII.2.1	Les mesures au laboratoire du département ArGEnCo de l'Université de Liège.....	77
VIII.2.2	Flaconnage et conditionnement à l'ISSeP.....	79
IX.	Réduction du nitrate en Wallonie : analyses en laboratoire.....	80
IX.1	Matériel et méthodes.....	80
IX.1.1	Matériel et réactifs sur le terrain.....	80
IX.1.2	Manipulations au laboratoire d'océanographie chimique de l'ULg.....	81
IX.1.3	La méthode bloc acétylène.....	81
IX.1.4	La méthode Winkler pour la mesure de l'oxygène dissous.....	83
IX.1.5	La chromatographie gazeuse pour la mesure de [N ₂ O], [CH ₄] et [CO ₂].....	84
IX.1.6	La colorimétrie pour la mesure du nitrate et du nitrite.....	84
IX.2	Présentation des résultats.....	85
IX.3	Interprétation des résultats.....	91
X.	Conclusions.....	94
XI.	Bibliographie.....	95
XII.	Annexes.....	108

I. Introduction

Le nitrate (NO_3^-), suite aux importantes activités agricoles actuelles, constitue un réel problème environnemental depuis des décennies et, en particulier, au niveau des eaux souterraines. Ce travail de fin d'étude a consisté à mettre en évidence les potentialités de réduction du nitrate, phénomène qui a été démontré en Flandre ainsi que dans nos pays voisins. Pour cela, le comportement de l'azote dans l'environnement et les différents modes de réduction du nitrate dans l'eau sont d'abord explicités avant que la situation de ce contaminant pour les eaux souterraines de Flandre soit présentée. Les contextes géologique et hydrogéologique de la Wallonie permettent alors de situer le cadre dans lequel la potentialité de réduction du nitrate est étudié. Le contexte géologique met en lumière le fait que certaines régions disposent d'une minéralisation propice à la réduction autotrophe du nitrate. Les aquifères, définis essentiellement en fonction des masses d'eau souterraine, mais aussi en fonction de ceux qui font l'objet d'études régulières par l'Université de Liège, sont alors analysés sur base des données récoltées en vue de souligner leur potentiel de réduction du nitrate. Par la suite, les normes et procédures d'échantillonnage et d'analyse utilisées en Wallonie, importantes pour conserver au mieux les paramètres hydrochimiques du milieu souterrain, sont exposées. Elles permettent en effet de préserver les conditions requises pour la réduction du nitrate, éventuellement présentes, qui sont très contraignantes. Enfin, des analyses expérimentales via la méthode bloc acétylène, largement utilisée pour mettre en évidence ces réactions, ont été effectuées pour certains de ces sites au laboratoire d'océanographie chimique de l'Université de Liège. En préambule de ces analyses, le point est fait sur les principaux gaz à effet de serre dans les eaux souterraines, ces gaz constituant un objet d'étude de ce laboratoire, notamment le protoxyde d'azote (N_2O), dont la production par réduction du nitrate est étudiée lors de ces analyses.

II. L'azote et les fertilisants

II.1 L'azote dans les fertilisants : historique

L'azote et le carbone constituent les éléments les plus essentiels à la vie. (Keeney et Hatfield, 2008). Pourtant, lorsqu'ils sont séparés, le premier est la cause de nombreux problèmes écologiques, qui varient avec la nature exacte du composé dont cet atome fait partie (Keeney, 2002). En particulier, il concerne l'agriculture puisqu'il est le nutriment principal des plantes dans les fertilisants. Il est d'autant plus abondant dans ce contexte qu'il est un composé majeur du fumier, employé comme engrais. Quant aux fertilisants inorganiques, dont l'azote est l'élément chimique ayant le plus de conséquences néfastes sur l'environnement (Nolte, 2010), les principaux étaient le nitrate d'ammonium NH_4NO_3 , le sulfate d'ammonium $\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2$ et le nitrate du Chili jusqu'en 1945 (Keeney et Hartfield, 2008). Le nitrate du Chili (ou nitrate de soude) existe principalement sous les formes sodique NaNO_3 et potassique KNO_3 (Duval, 1992). Essentiellement extrait des gisements s'étendant sur une bande de 700-800 km de long orientée N-S dans le désert d'Atacama (Zimmermann, 1917), il est également synthétisé à partir d'acide nitrique HNO_3 (Duval, 1992).

Dans les fertilisants et dans le sol originellement, l'azote est présent sous forme de l'ion ammonium NH_4^+ ou d'ammoniac NH_3 . Ce dernier est converti en ammonium par les bactéries et les champignons. L'ammonium est alors converti en ion nitrite NO_2^- par la bactérie *Nitrosomonas*, et l'azote est ensuite oxydé par la bactérie *Nitrobacter* pour donner les ions nitrates NO_3^- (Nolte, 2010). L'air à 15°C, à pression atmosphérique et dans des conditions normales de composition, contient 79,16% (N_2) en volume (Ramsay, 1915). Toutefois, la forme moléculaire de l'azote est peu réactive et n'est pas utilisable par les plantes excepté certaines variétés comme les trèfles, qui sont caractérisées par des bactéries vivant en symbiose sur leurs racines. En effet, elles permettent la conversion de l'azote gazeux en ions inorganiques NH_4^+ par la dégradation des molécules de diazote. Les réactions permettant la transformation de l'azote moléculaire en une forme utilisable par les plantes sont appelées fixations de l'azote. L'énergie fournie par les éclairs amène également à la fixation de l'azote en brisant les liaisons très stables de la molécule N_2 : l'azote réagit avec l'O atmosphérique pour former des oxydes d'azote dissous dans l'eau de pluie avant d'atteindre le sol. Cependant, cela ne participe qu'à 5-8% de la fixation de l'azote totale ; c'est pourquoi les fertilisants, fournissant une forme d'azote utilisable par les plantes, sont abondamment utilisés. Le procédé Haber-Bosch marque un tournant dans la consommation d'azote par l'agriculture. Ces deux chimistes ont découvert une nouvelle réaction de fixation de l'azote : $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$. L'azote et l'hydrogène atmosphériques réagissent pour donner l'ammoniac avec le Fe comme catalyseur à 300-500°C et à une pression 150-250 fois supérieure à la P_{atm} . En 1913, cette réaction commença à être produite à l'échelle industrielle, avant d'être appliquée pour les fertilisants dans les années 1930 et depuis 1945,

c'est donc l'ammoniac qui est la principale forme de l'azote présent dans les fertilisants (Nolte, 2010). Entre 1960 et 2000, l'emploi de fertilisants azotés a augmenté d'environ 800% (Fixen et West, 2002). On notera que la consommation d'azote provenant des déchets animaliers n'a pourtant pas montré de diminution importante mais ce sont en vérité les fertilisants de NH_3 qui ont permis à l'agriculture de se développer, avec la production qu'on lui connaît actuellement (Keeney et Hartfield, 2008). En plus des fertilisants, la chaux employée pour l'agriculture crée une production de nitrates dans le sol (Chikunyu et Kanwar, 1998).

Puisque toute forme d'azote utilisable par les plantes est régulièrement convertie en ions NO_3^- , les travaux réalisés sur ce composé sont importants et l'OMS a défini les seuils suivants : la valeur guide de 25 mg/l (NO_3^-) et la valeur maximum autorisée de 50 mg/l (NO_3^-) pour la consommation humaine d'eau (Lindinger et Scheidleder, 2004). Ces valeurs ont été retenues afin d'éviter la méthémoglobinémie, maladie due à l'ingestion d'agents oxydants, notamment le NO_3^- , qui affecte l'aptitude du sang à transporter l' O_2 chez les enfants. De plus, une fois présent dans l'organisme, le nitrate se réduit facilement en nitrite, cancérigène (WHO, 2004). Partant, la pollution des aquifères par le nitrate est devenue un problème imposant en Europe et en Amérique du Nord (Zhang *et al.*, 2009 ; McMahon et Chapelle, 2008). La fig. 1 montre l'évolution de la moyenne annuelle de la concentration en NO_3^- dans les eaux souterraines entre 1992 et 2008 pour différentes régions d'Europe.

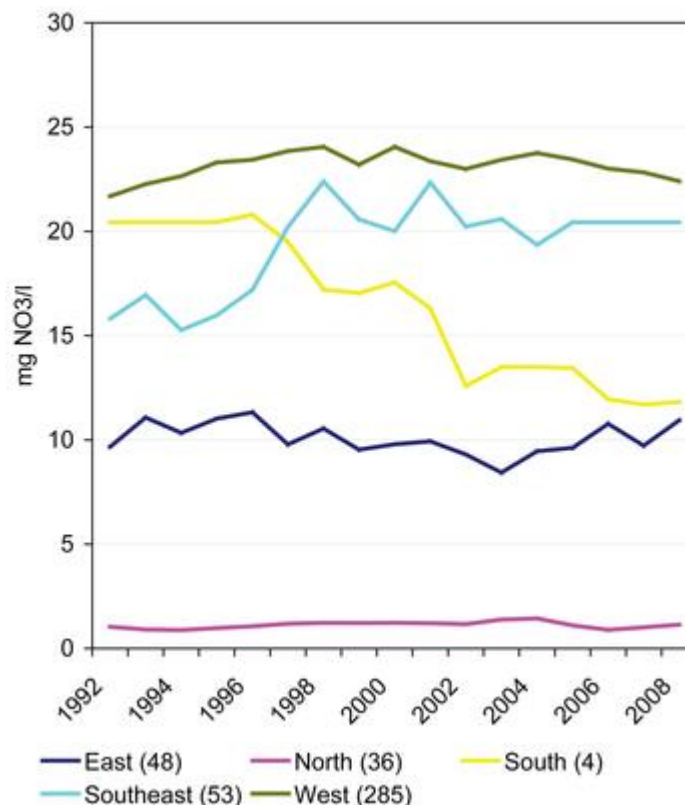


Fig. 1 : Evolution de la concentration en nitrates dans les eaux souterraines pour différentes régions d'Europe entre 1992 et 2008. Le nombre d'aquifères étudiés est entre parenthèses et les pays sont les suivants : l'Estonie, la Hongrie, la Lituanie, la Lettonie, la Slovaquie et la Slovaquie pour l'E ; la Finlande et la Suède au N ; le Portugal au S ; la Bulgarie au SE ; et l'Autriche, la Belgique, l'Allemagne, le Danemark, l'Irlande, le Liechtenstein et les Pays-Bas pour l'ouest (EEA, 2010).

II.2 Le cycle de l'azote

L'azote présente des états d'oxydation allant de -III à +V et les différentes formes sous lesquelles il se trouve en fonction de l'activité bactérienne sont montrées à la fig. 2.

Les bactéries capables de briser la forte liaison triple (Canfield *et al.*, 2005) de la molécule N_2 utilisent pour cela une enzyme : la nitrogénase, qui permet de capter les électrons du C organique pour réduire l'azote (Howard et Reece, 2006). Par ailleurs, de nombreux organismes, aussi bien procaryotes qu'eucaryotes, sont capables de fixer directement l'ammonium de l'environnement ou de le fixer à partir de la réduction du nitrate. Lorsque ces organismes meurent en milieu oxygéné, le NH_4^+ est oxydé en NO_3^- : c'est la

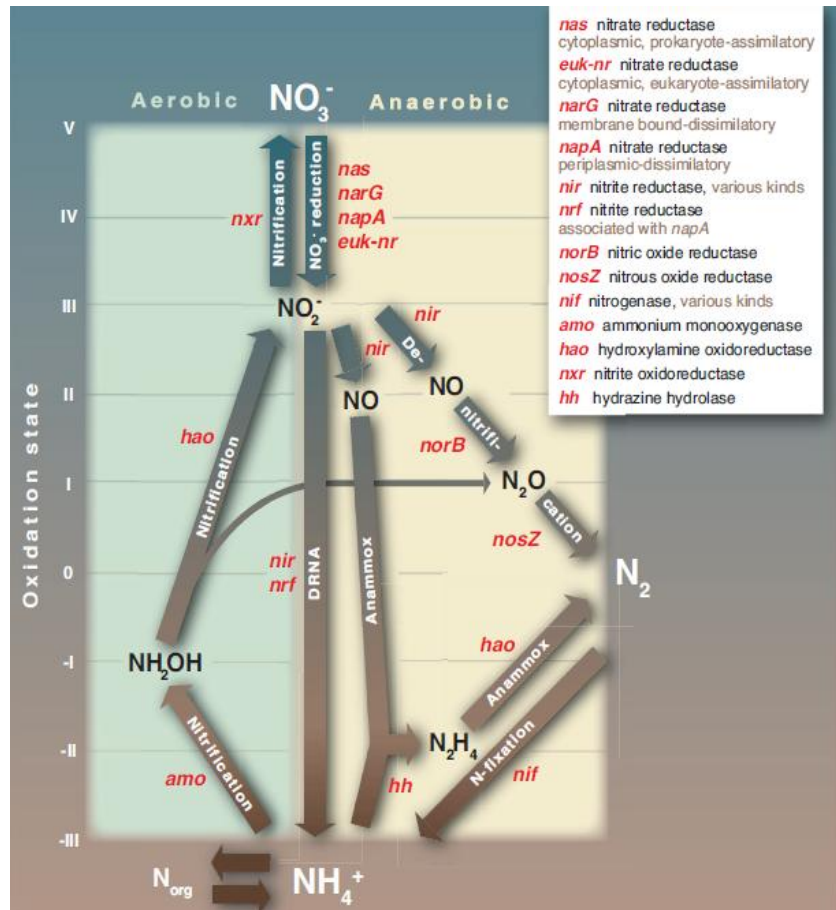


Fig. 2 : Cycle de l'azote (Canfield *et al.*, 2010 modifié de Thamdrup *et al.*, 2008)

nitrification. Celle-ci a lieu en trois étapes : (1) les bactéries porteuses de l'enzyme ammonium monooxygénase oxydent le NH_4^+ en hydroxylamine NH_2OH (2) avant que cette molécule soit oxydée par d'autres espèces, contenant l'enzyme hydroxylamine oxydoréductase, en NO_2^- . (3) Enfin, ces ions sont oxydés via l'enzyme nitrite oxydoréductase en NO_3^- . Les bactéries autotrophes réalisent alors la chimioautotrophie : les électrons ainsi que les protons H^+ libérés par les oxydations de NH_4^+ et de NO_2^- constituent des sources d'énergie pour la fixation du C inorganique en l'absence de lumière (Canfield *et al.*, 2005). Ce processus est responsable d'une importante formation de N_2O en sous-produit, un gaz à effet de serre qui va alors rapidement atteindre l'atmosphère (Bouwman *et al.*, 1990). Sa concentration atmosphérique globale est passée d'environ 270 ppb durant la période pré-industrielle à 319 ppb en 2005 et a augmenté presque linéairement avec un taux de 0,2-0,3% durant les dernières décennies (IPCC, 2007). Son effet de réchauffement climatique est 300 fois supérieur à celui du CO_2 et il contribue à éliminer l'ozone stratosphérique (Ravishankara *et al.*, 2009). En milieu anoxique, le nitrate peut être utilisé par de nombreuses bactéries

différentes comme accepteurs d'électron en vue de la respiration : sa réduction est alors couplée à l'oxydation anaérobie du C organique ; cela produit du NH_4^+ par réduction dissimilatrice du nitrate en ammonium (DNRA) ou plus souvent, du N_2 par dénitrification (Demanèche *et al.*, 2009). Dans ce deuxième cas, un produit intermédiaire est le N_2O , dont l'agriculture est responsable d'environ 25% de la production totale (Mosier *et al.*, 1998), qui se répand partiellement dans l'atmosphère (Schlesinger, 2009). Cependant, la production principale de N_2 en milieu marin anoxique est assurée par l'embranchement bactérien des planctomycètes qui pour cela, couplent l'oxydation du NH_4^+ à la réduction du NO_2^- , processus ne donnant pas de N_2O , contrairement à la dénitrification ; c'est l'oxydation anaérobie de l'ammonium (ANAMMOX) (Strous *et al.*, 2006). Ces deux processus, en produisant l'azote gazeux N_2 qui retourne vers l'atmosphère, marquent la fin du cycle (Canfield *et al.*, 2010).

Suite au pic de production d' O_2 par les cyanobactéries et à la valeur actuelle (maximum) de concentration atmosphérique atteinte il y a 550 millions d'années (Berner, 2006), l'océan s'est oxygéné et l'azote s'y trouve depuis à son état le plus oxydé : sous forme de NO_3^- , le NH_4^+ et le NO_2^- étant même mineurs (Field *et al.*, 1998). Les transferts du milieu terrestre vers les bassins marins se font essentiellement via les cours d'eau, qui entraînent les productions anthropiques (notamment NH_3 par le procédé Haber-Bosch) et l'atmosphère, qui induit l'échange des phases gazeuses NH_3 , NO_x et N_2O (Galloway *et al.*, 2004). La dénitrification en milieu océanique dépend généralement de la présence d' O_2 (Quan et Falkowski,

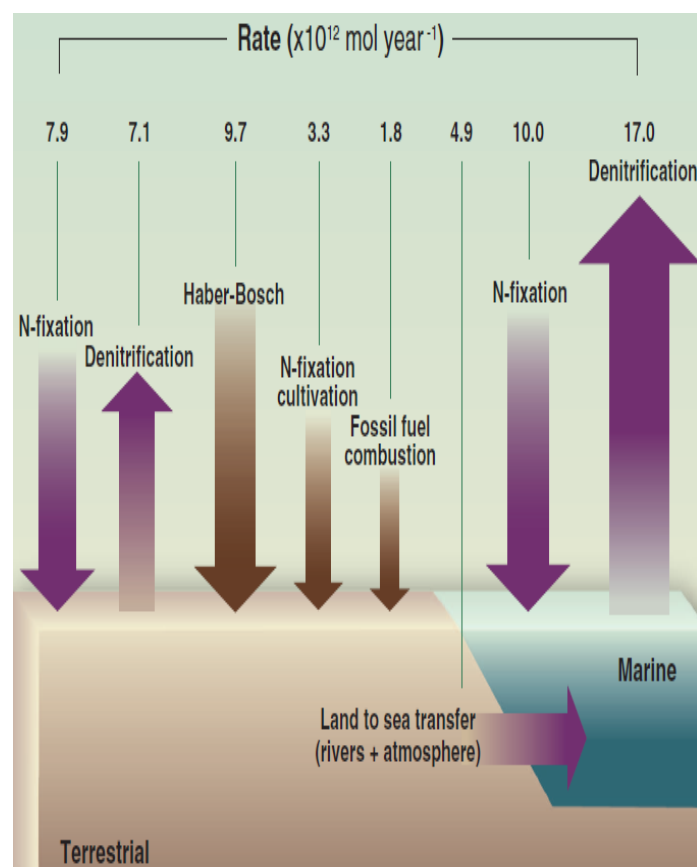


Fig. 3 : Taux de flux annuel dans le cycle de l'azote moderne. Les flèches brunes montrent l'apport anthropique, qui a doublé le flux de fixation de l'azote continentale (Galloway *et al.*, 2004).

2009) : dans les sédiments littoraux et les zones faiblement oxygénées des colonnes d'eau, le processus est important alors que dans les régions (sub)tropicales de l'hémisphère nord, essentiellement concernées par des apports continentaux de Fe d'origine biologique, l'azote est principalement soumis à la fixation de N_2 (Capone, 2001). En effet, la nitrogénase, pour être active, a besoin d'une importante quantité de Fe. Dans l'océan, la concentration de cet élément est très variable, ce qui pourrait expliquer, au niveau global, une fixation de N_2

insuffisante pour compenser l'élimination de NO_3^- , forme utilisable par les organismes, due à la dénitrification (Canfield *et al.*, 2010). D'ailleurs, la matière organique des océans montre un rapport $\text{NO}_3^-/\text{PO}_4^{3-}$ faible en comparaison avec la situation dans le passé, avec un déficit en nitrate de 2 $\mu\text{mol/l}$, ce qui laisse supposer un déséquilibre entre la fixation de N_2 et la dénitrification (Falkowski, 1997).

Pour les principales cultures, l'efficacité des fertilisants azotés est inférieure à 40%, ce qui signifie que la majeure partie de l'azote n'atteint pas la zone racinaire ou est renvoyé dans l'atmosphère par dénitrification avant que la biomasse ne puisse l'assimiler, ce qui a une série d'impacts environnementaux (Galloway *et al.*, 2008). Si la dénitrification n'a pas lieu, le nitrate se répand dans les nappes, les rivières et les lacs, provoquant l'eutrophisation des eaux côtières, qui amène à une formation importante de zones hypoxiques, dont la formation a augmenté exponentiellement depuis les années 1960 et qui recouvrent 245 000 km^2 de la surface terrestre. L'hypoxie est définie pour une concentration inférieure à 2 mg/l (O_2), qui voit les faunes benthiques se comporter anormalement : elles quittent par exemple leur terrier pour s'exposer à la surface sédiment-eau (Diaz et Rosenberg, 2008). On notera cependant que les fertilisants ne constituent pas la seule source de NO_3^- dans les aquifères : l'azote, sous toutes ses formes, peut provenir des réseaux d'égouttage, des fosses sceptiques, des terres de remblai, et de l'eau de pluie ; à tel point que des eaux souterraines en milieu urbain montrent parfois des teneurs en NO_3^- plus élevées qu'au niveau des zones rurales environnantes (Wakida et Lerner, 2005).

III. Réduction du nitrate : principes et cas de mises en évidence

III.1 La réduction du nitrate dans la séquence d'oxydo-réduction

Contrairement aux organismes eucaryotes pour lesquels seul l'oxygène a la capacité d'accepter des électrons, les bactéries peuvent utiliser plusieurs accepteurs d'électrons dans leur chaîne respiratoire. Cela leur confère un caractère ubiquiste, les bactéries pouvant notamment vivre en milieu anoxique (Ayraud, 2005). En l'occurrence, dans les aquifères, quelle que soit la granulométrie (Certini *et al.*, 2004), elles vivent essentiellement à la surface des minéraux sous forme de biofilms bactériens, mais également libres dans l'eau (Little *et al.*, 1997). Le biofilm peut modifier les conditions rédox à la surface du solide et provoquer des conditions complètement différentes de l'environnement ambiant au niveau du pH et de l'oxygène dissous notamment (Ayraud, 2005).

Dans tout organisme, le stockage d'énergie est contrôlé par des molécules qui réalisent une succession de réactions redox : c'est la séquence redox ou diagénétique, décrite en fig. 4. En particulier, les bactéries puisent les accepteurs et donneurs d'électron dans le milieu et la thermodynamique favorise les réactions les plus énergétiques (Ayraud, 2005). De plus, ces microorganismes sont en compétition pour le gain d'énergie, ce qui privilégie également les réactions qui en fournissent le plus : ils couplent les accepteur et donneur d'électron les plus efficaces (McMahon et Chapelle, 2008). Cette séquence de processus amène à la formation de zones distinctes dans les eaux souterraines, chacune caractérisée par une composition chimique et un potentiel redox (Lovley *et al.*, 1994).

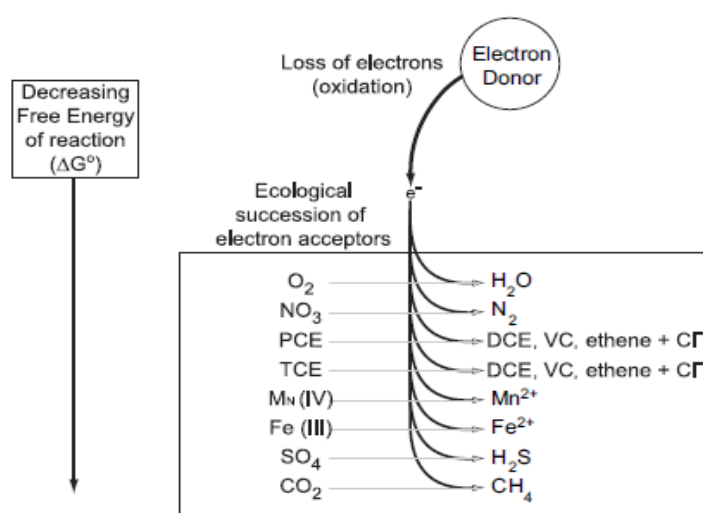
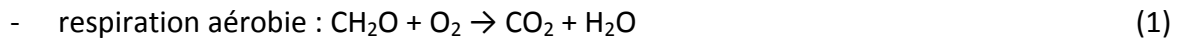
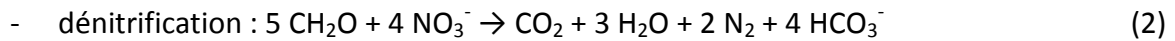


Fig. 4 : Succession écologique des accepteurs d'électron et produits finaux. Le PCE, le TCE et le DCE sont des contaminants communs dans les nappes. PCE : perchloroéthylène ; TCE : trichloroéthylène ; DCE : dichloroéthylène ; VC : chlorure de vinyle. (McMahon et Chapelle, 2008)

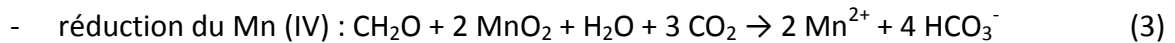
De façon générale, la séquence diagénétique d'oxydation de la matière organique, avec décroissance de l'énergie produite, est la suivante (Ayraud, 2005) :



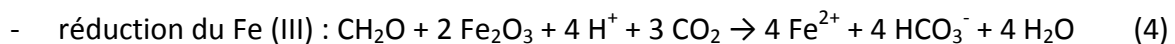
Avec : $\Delta G_r^0 = -502 \text{ kJ/mol}$



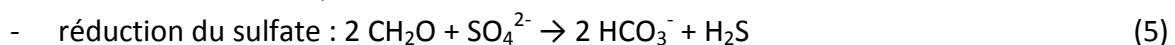
Avec : $\Delta G_r^0 = -448 \text{ kJ/mol}$



Avec : $\Delta G_r^0 = -349 \text{ kJ/mol}$



Avec : $\Delta G_r^0 = -205 \text{ kJ/mol}$



Avec : $\Delta G_r^0 = -77 \text{ kJ/mol}$



Avec : $\Delta G_r^0 = -58 \text{ kJ/mol}$

Isolé de l'atmosphère, l'oxygène dissous des aquifères tend à être consommé lors de l'écoulement des eaux. Ainsi, en conditions anoxiques, et donc réductrices, le NO_3^- devient le principal oxydant, d'où l'importance de la dénitrification. En effet, le NO_3^- est régulièrement présent en conditions oxydantes alors qu'il subit la réduction en zone réductrice plus profonde (Zhang *et al.*, 2009 ; McMahon et Chapelle, 2008 ; Le bideau et Dudoignon, 1996 ; Starr et Gillham, 1993). L'ion nitrite est beaucoup plus réactif que le nitrate mais la différence d'énergie produite par la réduction de ces composés est telle que le NO_3^- est préférentiellement consommé par les microorganismes, même en présence des deux enzymes réductases (Rivett *et al.*, 2008). Quand le niveau de O_2 augmente à nouveau, par diffusion depuis la zone partiellement saturée ou des régions oxygénées de l'aquifère, ou encore par advection depuis ces régions, les bactéries aérobies peuvent réutiliser ce composé comme accepteur d'électron ; la concentration suffisante pour que la dénitrification soit délaissée varie d'une espèce à l'autre. Cependant, ces transferts sont lents, favorisant la dénitrification (Korom, 1992). Par contre, la réduction du sulfate est relativement rare dans les eaux souterraines, ces composés étant surtout propres au milieu marin (Ayraud, 2005). On notera que lors de la méthanogenèse, le C est à la fois oxydé (CO_2) et réduit (CH_4).

Avec la profondeur a donc lieu la succession des oxydants, visible en fig 5. L'augmentation de la concentration en NO_3^- dans la zone oxique est due à l'oxydation du NH_4^+ produit par la matière organique. Le milieu anoxique est subdivisé en zones post-oxique, dominée par la réduction du NO_3^- , du Mn et du Fe ; sulfidique ; et méthanique. En fonction de l'aquifère, une distinction peut être faite, au sein de la zone post-oxique, entre une zone nitrique : $[\text{NO}_3^-]$ supérieure à 10^{-6} mol/l et $[\text{Fe}^{2+}]$ inférieure à 10^{-6} mol/l ; et une zone ferreuse, avec les caractéristiques opposées. Dans certains cas, la zone sulfidique semble succéder directement à la zone oxique mais à l'échelle microscopique, la zone post-oxique est

certainement constamment présente (Appelo et Postma, 2005). En cas d'introduction de NO_3^- dans la zone sulfidique par exemple, ces accepteurs d'électron, thermodynamiquement instables, ne pourront être utilisés en vue de l'oxydation du C organique : ils seront alors consommés via le S réduit, par respiration autotrophe (Korom, 1992).

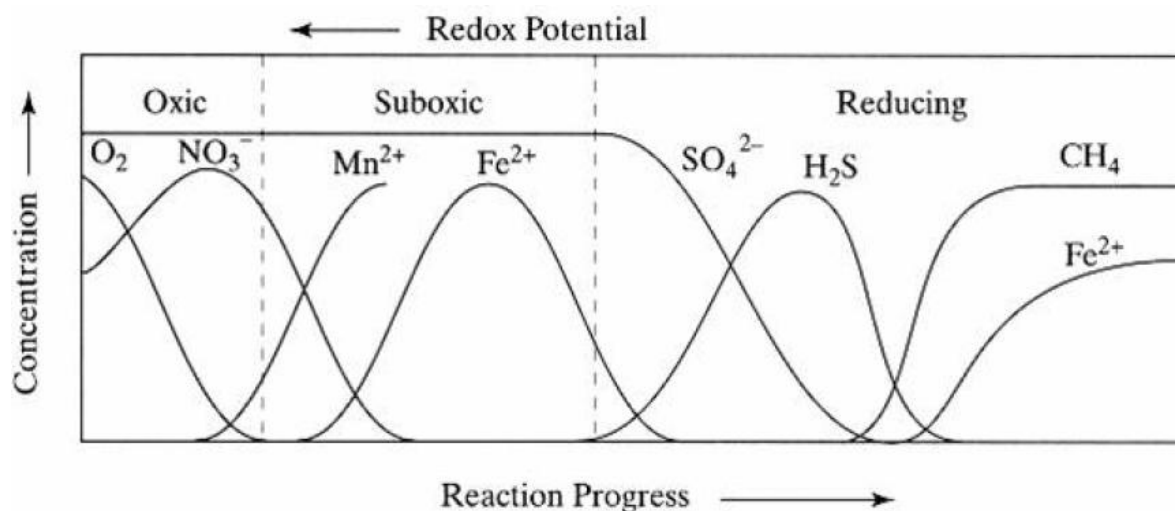


Fig. 5 : Evolution de la concentration des composés jouant le rôle d'accepteur d'électron dans la séquence d'oxydation de la matière organique (Ayraud, 2005).

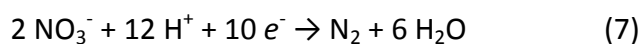
III.2 Importance de l'activité bactérienne dans les processus d'oxydo-réduction

Comme le cycle de l'azote et la séquence diagénétique le font comprendre, le rôle des bactéries est essentiel dans les échanges d'électron. Beaucoup de réactions redox n'ont en effet lieu à des taux significatifs que lorsqu'elles sont catalysées par les microorganismes. Les réactions redox concernent souvent les aquifères contenant un réducteur qui sont soumis à l'ajout d'un oxydant, comme l'ion nitrate, ou inversement, ceux qui présentent des oxydants et sont le siège d'arrivées de réducteurs, comme le C organique dissous (Appelo et Postma, 2005). Le NO_3^- peut être réduit en NO_2^- ou N_2O par réactions abiotiques mais celles-ci s'avèrent mineures en milieu souterrain, en comparaison aux processus biologiques et les demandes métaboliques en azote des bactéries dénitrifiantes peuvent se faire par l'assimilation directe de NO_3^- (Rivett *et al.*, 2008), dont la disponibilité en PO_4^{3-} est un facteur clef : l'expérience a montré qu'un rapport molaire N :P de 235 :1 était nécessaire pour ne pas obtenir d'accumulation importante de NO_2^- , qui se forme préférentiellement à N_2 en cas de réduction du NO_3^- en eau pauvre en P (Hunter, 2003). Les microorganismes dénitrifiants sont ubiquistes en termes de nature de substrat et les facteurs limitants sont donc essentiellement les concentrations en O_2 et en donneurs d'électrons ainsi que leur disponibilité (Beauchamp *et al.*, 1989). Ces bactéries ont en effet été identifiées jusqu'à d'importantes profondeurs au sein de différentes natures lithologiques : 289 m dans des sables argileux (Francis *et al.*, 1989) ; 185 m dans du calcaire (Morris *et al.*, 1988) ; et 450 m

dans du granite (Neilsen *et al.*, 2006). Elles catalysent la réduction du nitrate (et du nitrite) en azote gazeux (N₂) et la plupart d'entre elles sont anaérobies facultatives et ne vivent donc qu'en milieu peu oxygéné. En effet, dans le cas d'une importante quantité d'oxygène dissous, le C organique est consommé, empêchant les bactéries de l'utiliser en vue de la dénitrification (Starr et Gillham, 1993). On notera que ces microorganismes sont tellement nombreux que leur diversité n'est pas encore établie à ce jour (Ayraud, 2005), bien que l'on sache que la plupart d'entre eux sont hétérotrophes (Rivett *et al.*, 2008). Leur développement nécessite un temps de contact long avec l'eau, et donc une vitesse faible de l'eau. Les pores du milieu constituent leurs sites de fixation, c'est pourquoi la craie leur est particulièrement favorable (Simon, 1986).

III.3 La réduction du nitrate dans les eaux souterraines

Dans certains sols arglieux riches en surfaces chargées, le NO₃⁻ peut être adsorbé, à raison de 0,17 ± 0,03 mg/kg selon Clay *et al.* (2004), mais dans les nappes, il ne rentre dans la composition d'aucun minéral insoluble qui précipiterait et ne peut subir une importante sorption. En Belgique par exemple, la seule occurrence d'un minéral nitraté serait le nitre KNO₃ observé par Drapiez (1823) dans des grottes de Ciply (Mons). Le seul processus naturel capable de les éliminer des eaux est donc la réduction de l'azote. En effet, se trouvant à son état le plus oxydé (+V), cet atome constitue alors un accepteur d'électron. Le nitrate est essentiellement réduit en N₂, par des réactions générales de ce type (Appelo et Postma, 2005) :



Cette réaction exprime le fait que la réduction du nitrate est complexe : un transfert de cinq électrons par atome d'azote est ici requis et le chemin de réaction fait intervenir plusieurs espèces intermédiaires, qui sont dans l'ordre : l'ion nitrite (NO₂⁻), l'oxyde nitrique ou monoxyde d'azote (NO) et l'oxyde nitreux ou protoxyde d'azote (N₂O). On notera que le NO₂⁻ et le N₂O se retrouvent souvent, en faible quantité, dans l'environnement, témoignant alors d'un processus de réduction du nitrate. Aucune bactérie n'étant capable d'exploiter l'énergie fournie par l'oxydation du N₂ en NO₃⁻, la réaction (7) est irréversible (Appelo et Postma, 2005). Les nappes captives présentant très souvent des conditions réductrices, elles favorisent cette réaction : la réduction du NO₃⁻ a donc lieu en conditions anoxiques ou très peu oxygénées. Elle nécessite également la présence de réducteurs à bas potentiels : <350 mV, définis ci-après (Blum *et al.*, 2001). Certains auteurs considèrent la réduction du NO₃⁻ vers une forme où l'azote présente un état d'oxydation négatif, comme de la dénitrification. On note par exemple la formation de NH₄⁺ (N.O. = -III). Cependant, dans le cadre des aquifères, cela n'est pas le cas puisque ces processus ne permettent pas de purification naturelle de l'eau, le NH₄⁺ étant lui-même un contaminant. Par ailleurs, les bactéries préfèrent en fait assimiler l'azote sous forme de NH₃ plutôt que NO₃⁻ mais pour cela, une importante quantité de C organique est nécessaire, condition rarement rencontrée dans les

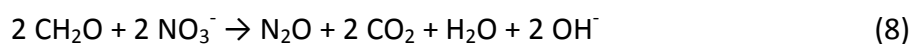
aquifères destinés à la consommation humaine (Mariotti *et al.*, 1988). Dans les cas d'étude qui suivent, les nappes dans lesquelles il y a réduction du NO_3^- sont libres, et c'est en profondeur que leur caractère est réducteur. Dans bien d'autres cas, la réduction du NO_3^- a lieu en conditions captives, qui la favorisent. Ainsi, Ersten (1996) signale une réduction du nitrate dans un aquifère captif sous d'épaisses couches de sédiments argileux ; et Le Bideau et Dudoignon (1996) indiquent du NO_3^- abondant dans un aquifère libre, alors que là où il est en captivité, il est réduit par oxydation de la pyrite. En termes de concentration en O_2 , la valeur limite pour observer une réduction du NO_3^- semble être 1 voire 2 mg/l (Rivett *et al.*, 2008) et les taux de réaction sont inversement proportionnels à la quantité d'oxygène dissous (DeSimone et Howes, 1998). Il existe certains cas de réduction du NO_3^- en condition aérobie, mais il est très probable que dans ces cas-là, la réduction se produise en fait dans des micro-sites riches en matière organique comme des morceaux de sédiments hétérogènes, où les conditions sont par conséquent localement anaérobiques (Jacinthe *et al.*, 1998). Cela pourrait expliquer les quelques teneurs en O_2 élevées de la fig. 6, donnant la limite approximative de $[\text{O}_2]$ en eau souterraine sous laquelle la réduction du NO_3^- a été observée.

Dissolved oxygen concentration (mg/l- O_2)	Conditions ^a	Reference
4	Agricultural fertilizer plume	Bölke and Denver (1995)
2-3	Agricultural fertilizer plume	Tang and Sakura (2005)
2	Literature survey – varied conditions	Bates and Spalding (1998)
2	Septic waste plume	Gillham (1991)
1.2	Agricultural fertilizer plume	Gallardo and Tase (2005)
1	Agricultural fertilizer plume	Puckett and Cowdery (2002)
1	Agricultural fertilizer plume	Bölke <i>et al.</i> (2002)
1	Landfill plumes	Christensen <i>et al.</i> (2000)
1	Natural (arid zone, $T \approx 30^\circ\text{C}$)	Vogel <i>et al.</i> (1981)
1	Septic waste plume	DeSimone and Howes (1998)
1	Septic waste plume	Starr and Gillham (1993)
0.2	Tracer injection experiment	Trudell <i>et al.</i> (1986)

^a Groundwater temperatures are seldom presented.

Fig. 6 : Limites approximatives des concentrations en O_2 dans des aquifères sous lesquelles la réduction du NO_3^- a pu être mise en évidence. (Rivett *et al.*, 2008)

Au niveau du pH, la gamme de valeurs généralement favorables aux bactéries hétérotrophes est de 5,5 à 8 (Rust *et al.*, 2000) et les bactéries autotrophes oxydant le Fe(II) sont également plus performantes sous pH neutre ou presque (Shelobolina *et al.*, 2012). Toutefois, le pH optimal exact dépend du site suite à l'adaptation à l'écosystème microbial. De plus, la concentration en PO_4^{3-} varie avec le pH et est plus élevée aux conditions proches de la neutralité (Robertson *et al.*, 1998). Le taux de réduction du NO_3^- par réaction autotrophe avec le Fe^{2+} est également lié au pH (Rivett *et al.*, 2008). En contexte très acide ($\text{pH} < 5$), la chaîne de réduction tend à prendre fin avec la formation de NO_2^- ou de N_2O (Brady et Weil, 2002). En cas de chaîne de réduction incomplète, le pH peut augmenter par formation de l'ion hydroxyle via la réaction (8). Normalement, le OH^- se combine au CO_2 pour donner du bicarbonate mais si jamais la production de OH^- excède celle de CO_2 , le pH augmente. Rust *et al.* (2000) donnent une estimation de $\text{pH} = 8,3$ comme limite supérieure pour la réduction du NO_3^- .

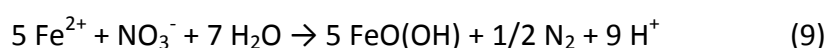


(Delwiche, 1981).

Enfin, on retiendra que les eaux souterraines les plus propices à une réduction du NO_3^- sont celles présentant des teneurs élevées en matière organique biodisponible et des conditions réductrices, c'est-à-dire notamment les zones ripicoles (Domagalski *et al.*, 2008), hyporhéiques (Smith et Lerner, 2008) et les aquifères soumis à une infiltration d'eau de surface riche en C organique dissous (DOC) (Roberts et McArthur, 1998).

III.3.1 Réduction du nitrate par des composés réduits dissous dans l'eau

Une part de la réduction totale est produite par des composés réduits dissous dont l'échange d'électrons va permettre l'oxydation : essentiellement Fe^{2+} , H_2S et CH_4 (Appelo et Postma, 2005), mais aussi HS^- et Mn^{2+} . Dans le cas du Fe^{2+} , sa présence dans les eaux souterraines va généralement de pair avec une concentration très faible, voire une absence de NO_3^- (Korom, 1992). La réduction par le Fe^{2+} peut être un processus biotique ou abiotique. Dans ce dernier cas, la chaîne de réaction peut s'arrêter au NO_2^- , le Fe^{3+} formé est alors réduit en oxydant le C organique ou précipite en (oxyhydr)oxyde (Davidson *et al.*, 2003) tandis que le Cu^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} et Pb^{2+} peuvent jouer un rôle de catalyseur, donnant des taux de réaction significatifs à des concentrations de seulement quelques $\mu\text{g/l}$ (Ottley *et al.*, 1997). Les réactions biotiques sont synthétisées par les bactéries *Gallionella ferruginea* et *Escherichia coli* (Appelo et Postma, 2005), qui permettent de produire le NO_2^- , qui est alors réduit par réaction abiotique en condition légèrement oxygénée, c'est pourquoi l'environnement est probablement l'interface aérobie/anaérobie, où le Fe^{2+} et le dioxygène montrent des gradients de diffusion opposés (Rivett *et al.*, 2008). Des exemples de réduction du NO_3^- par le Fe^{2+} sont donnés par les réactions suivantes, qui montrent que le taux de réaction augmente avec le pH :



(Zhang *et al.*, 2009)



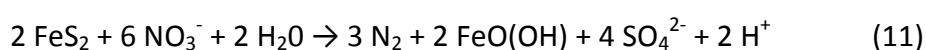
(Ottley *et al.*, 1997).

Ces donneurs d'électrons sont thermodynamiquement favorisés en condition normale, cependant, des conditions cinétiques particulières peuvent les faire passer en second plan : la cinétique des réactions joue un rôle important dans la séquence des composés permettant la réduction du nitrate. De plus, les concentrations en NO_3^- dans les aquifères ces dernières décennies sont généralement trop importantes pour le pouvoir réducteur de ces composés. Par contre, le potentiel de réduction est présent dans les sédiments : les

donneurs d'électrons sont essentiellement la matière organique avec son importante quantité de C, la pyrite, la magnétite et les silicates de Fe ferreux (Appelo et Postma, 2005).

III.3.2 Réduction du nitrate par oxydation de minéraux

Dans les roches sédimentaires, la pyrite et la marcassite sont les sulfures de Fe les plus abondants et sont susceptibles de se dissoudre en donnant du sulfate. La pyrite, sulfure le plus abondant de la croûte terrestre, est ubiquiste mais au niveau sédimentaire, elle est essentiellement contenue dans les sédiments fins. Son polymorphe se forme dans les gîtes de pyrrhotite (Fe_{1-x}S) au niveau de la zone d'oxydation mais est surtout présent dans certaines roches sédimentaires : calcaires, craies, argiles, dépôts charbonneux. Cependant, avec une enthalpie libre standard de formation plus négative, la pyrite est la forme la plus rencontrée globalement. La réduction du nitrate couplée à l'oxydation de la pyrite peut avoir lieu suivant cette réaction (Appelo et Postma, 1993) :



Avec : $\Delta G_r^0 = -415,84 \text{ kJ/mol } (\text{NO}_3^-)$

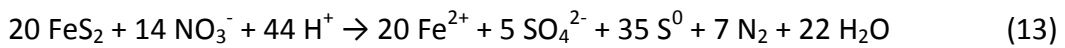
Tesoriero *et al.* (2000) ainsi que Le Bideau et Dudoignon (1996) proposent également la réaction qui suit : le S est oxydé avant que les ions Fe^{2+} le soient, donnant de nouveau de la goethite FeO(OH) par la réaction (9) :



Les différents travaux réalisés montrent qu'une catalyse bactérienne est nécessaire : *Thiobacillus denitrificans* permet l'oxydation du S de la pyrite alors qu'il semblerait que *Gallionella ferruginea* et *Escherichia coli* soient requises pour oxyder le Fe^{2+} . L'équation (12) montre un rendement énergétique plus élevé, c'est pourquoi, en cas d'excès de pyrite, les équations (9) et (10) ne permettent pas d'oxyder tout le Fe^{2+} produit (Appelo et Postma, 2005). On notera également que l'oxydation de la pyrite peut augmenter le pH ou la dureté (Prommer et Stuyfzand, 2005).

La fig. 7 montre les effets de la réduction du nitrate par oxydation de la pyrite avec production de Fe^{2+} dans un aquifère libre d'environ 50 m d'épaisseur dont la surface libre est située à 4 m de profondeur dans la zone étudiée. Après un pic de $[\text{NO}_3^-]$, celui-ci disparaît complètement entre 15 et 20 m. Les sulfates ainsi que le Fe^{2+} montrent leurs plus hautes concentrations à cette même profondeur ou juste en-dessous avant d'être plus rares au-delà de 20 m. L'As, le Co, le Ni et le Zn présentent des évolutions exactement similaires (Zhang *et al.*, 2009). En effet, ces métaux en trace sont souvent relativement abondants dans la pyrite sédimentaire (Morse, 1994) et par conséquent, sont mobilisés lors de l'oxydation de cette dernière (Broers, 1998). Les populations bactériennes catalysant l'oxydation de la pyrite évoluent d'ailleurs facilement en présence abondante de métaux (Zhang *et al.*, 2012). Pourtant, il faut noter que cette augmentation de la teneur en métaux lourds peut être

limitée par une élévation smultanée du pH (Rivett *et al.*, 2008). La teneur en pyrite dans le sédiment commence à augmenter exactement à la profondeur où le NO_3^- n'est plus présent. Cette zone de réaction entre 10 et 20 m de profondeur où ont lieu ces changements est logiquement caractérisée par une faible concentration d' O_2 dissous : $\leq 0,7$ mg/l. Le pH montre une augmentation de 4-5 à 6-7. La production nette de sulfates est environ 50 % inférieure à celle que cause la réaction (11) et cela pourrait avoir plusieurs explications avancées par Boelhke *et al.* (2002) : le C organique pourrait également jouer son rôle de donneur d'électron pour le NO_3^- et du SO_4^{2-} pourraient être réduit par des bactéries. De plus, l'oxydation de la pyrite pourrait être incomplète. Ainsi, au lieu que tout le S passe à l'état VI^+ , une partie peut s'accumuler sous forme S^0 , quatre fois moins de NO_3^- étant alors consommés par mol de S (Cardoso *et al.*, 2006). Si tout le manque de SO_4^{2-} par rapport à la réaction (12) est attribué à la production de S^0 , la stœchiométrie suivante est alors supposée (Zhang *et al.*, 2009) :



Enfin, le dépôt par l'agriculture de composés azotés peut avoir diminué avec le temps, produisant moins de sulfates (Zhang *et al.*, 2012).

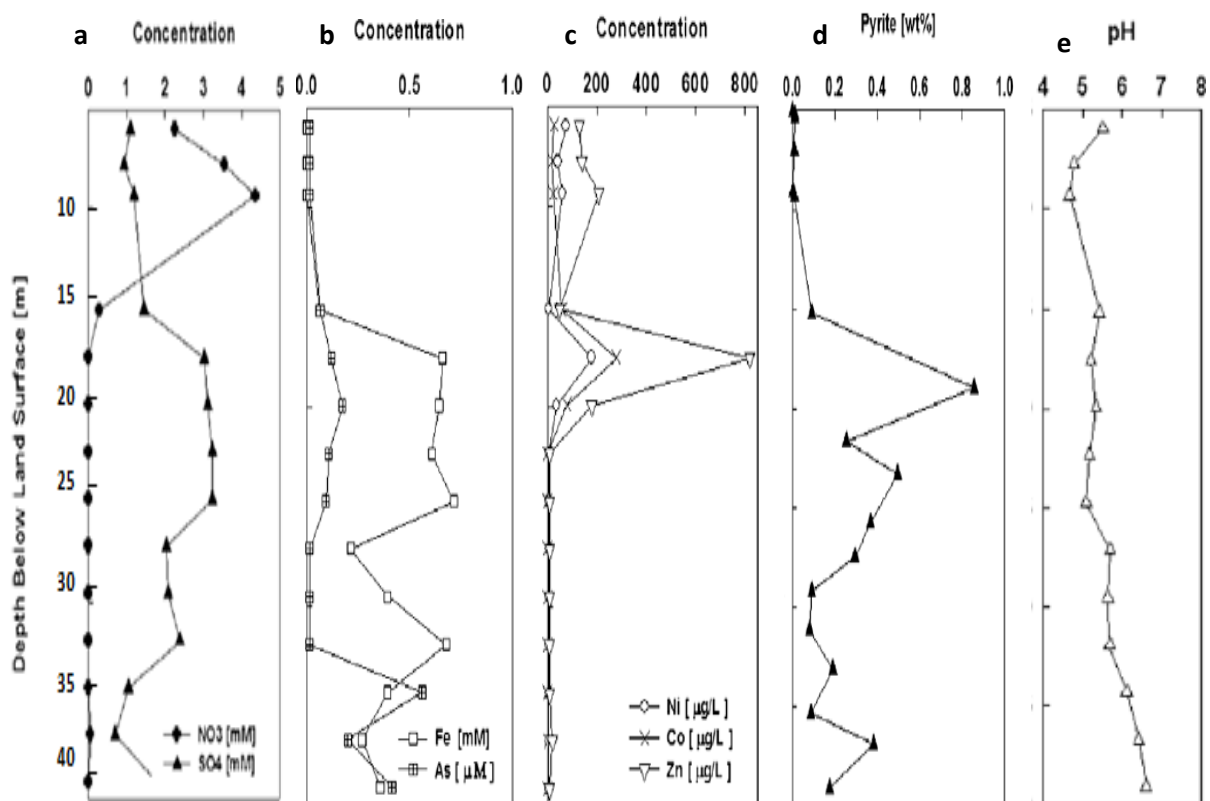
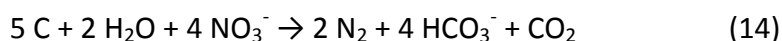


Fig. 7 : Evolution, en fonction de la profondeur, de la concentration en NO_3^- et SO_4^{2-} en mmol/l (a) ; en Fe^{2+} en mmol/l et As en $\mu\text{mol/l}$ (b) ; en Co, Ni et Zn en $\mu\text{g/l}$ (c) ; du pourcentage en masse de pyrite (d) et du pH (e) dans l'aquifère libre essentiellement sablonneux d'Oostrum (Pays-Bas). Cet aquifère renferme des lentilles argileuses riches en pyrite (modifié d'après Zhang *et al.*, 2009).

Même si la pyrite apparaît comme un élément très important dans la réduction du NO_3^- , son oxydation étant d'ailleurs souvent la source principale de SO_4^{2-} dans les aquifères (Schwientek *et al.*, 2008), il ne faut pas perdre de vue que d'autres minéraux de Fe (II) peuvent être donneurs d'électrons : les amphiboles montrent parfois une contribution plus importante, d'environ 50% de l'échange total d'électrons, devenant alors essentiels dans l'évolution de la qualité des eaux (Korom *et al.*, 2012). Shelobolina *et al.* (2012) ont mis en évidence une réduction du NO_3^- par oxydation de la biotite ($\text{K}(\text{Mg,Fe})_3[\text{SiAlO}_{10}(\text{OH,F})_2]$), un mica noir dont le Fe est exclusivement ferreux, dans du granite, roche dans laquelle ce minéral est la principale source de Fe. Synthétisée par *Sideroxydans lithotrophicus*, une bactérie particulière qui préfère le nitrate au dioxygène comme accepteur d'électron, la réaction est complète avec la formation de N_2 . Toujours par réaction avec un phyllosilicate ferreux, le NO_3^- peut aussi subir la chaîne de réduction complète par oxydation de la nontronite, minéral argileux du groupe des smectites (Zhao *et al.*, 2013). En ce qui concerne les sulfures en général, souvent présents en grande quantité dans les fractures de granites ou de schistes, on observe qu'ils sont régulièrement responsables de la réduction du NO_3^- dans ces milieux (Grimaldi *et al.*, 2004).

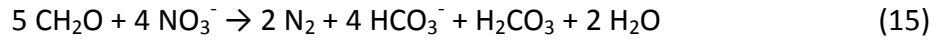
III.3.3 Réduction du nitrate par oxydation du C organique : dénitrification

Le C organique constitue un donneur d'électrons fréquent, capable de réduire le nitrate selon la réaction générale suivante :



Avec : $\Delta G_r^0 = -458,06 \text{ kJ/mol } (\text{NO}_3^-)$

L'enthalpie libre standard de réaction donne le rendement énergétique, plus élevé pour la matière organique que pour la pyrite (11) : le C organique constitue le principal donneur d'électron avec des réactions thermodynamiquement plus stables. De nouveau, la cinétique peut néanmoins jouer (Appelo et Postma, 2005) et dans certains aquifères, la réduction autotrophe et lithotrophe du nitrate couplée à l'oxydation de la pyrite prend le pas sur la dénitrification hétérotrophe malgré la présence de C organique (Prommer et Stuyfzand, 2005). De nombreux facteurs affectent la réactivité de la matière organique envers les oxydants : le pH, la température, les concentrations des oxydants, la capacité de sorption des minéraux et la composition chimique (Hartog *et al.*, 2004). Pourtant, dans les eaux souterraines et les milieux naturels en général, le C organique est le réducteur le plus abondant (Ayraud, 2005). Dans l'équation (14), c'est le C seul qui est repris, la forme la plus stable de la matière organique. Des composés plus complexes, moins stables, donnent un rendement moindre (Appelo et Postma, 2005). Par exemple, la lignite, des lipides et des protéines peuvent également réduire le NO_3^- , cette dénitrification étant parfois facilitée par des bactéries fermentatives (Beauchamp *et al.*, 1989). De plus, Zhang *et al.* (2009) signalent la réaction suivante faisant intervenir le formaldéhyde CH_2O , dans lequel le nombre d'oxydation du C est 0 :



Un feedback positif a lieu en cas de dénitrification : les équations de réaction (2) et (14) produisent l'ion bicarbonate et du dioxyde de carbone, tendant à rendre le pH neutre, ce qui constitue la condition idéale pour un processus complet avec une formation de N_2 plutôt que de N_2O (Rivett *et al.*, 2008).

La matière organique des sédiments n'est pas la seule source de C : le C organique dissous s'écoulant depuis le sol agit également dans la dénitrification. Starr et Gillham (1993) ont mis en évidence ce phénomène dans un aquifère libre avec une surface libre à 1 m du sol, exploité pour l'agriculture. Le nitrate n'est présent que dans le mètre supérieur de la nappe, qui correspond à la zone oxydée. La succession de cette zone avec la zone réduite, sans NO_3^- , est due à la dénitrification (Trudell *et al.*, 1986). La fig. 8 montre les résultats obtenus par Starr et Gillham.

Sans ajout de matière organique, la baisse de concentration en NO_3^- alliée à l'augmentation de celle en N_2O met en évidence la réduction du nitrate. Le taux de production de N_2O est plus faible que le taux de consommation du NO_3^- : une partie de ces derniers pourrait avoir été assimilée plutôt que réduite. En présence de glucose, la concentration en C baisse durant les quatre premiers jours jusqu'à une valeur constante alors que le taux de consommation du nitrate ($14.10^{-5} \text{ g-N/lh}$) est 5,8 fois plus élevé durant cette période que par la suite, marquée par un taux semblable à celui de la première observation. Cela prouve que même si le C est

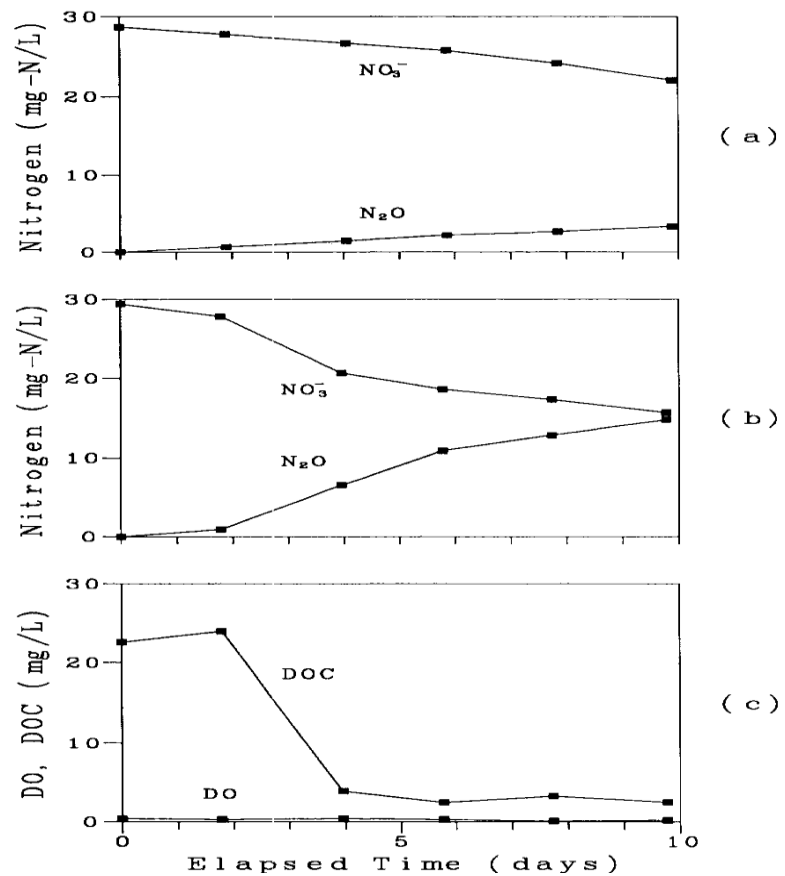


Fig. 8 : Evolution dans le temps de la concentration en NO_3^- et N_2O sans ajout de glucose (a) ; en NO_3^- et N_2O avec ajout de glucose (b) et en C organique dissous (DOC) et O_2 dissous (DO) avec ajout de glucose (c) dans un aquifère sablonneux libre de l'Ontario (Canada). La méthode bloc acétylène, explicitée plus loin, a été utilisée (Starr et Gillham, 1993)

suffisant pour qu'ait lieu la dénitrification en conditions naturelles, le taux de celle-ci est limité par la disponibilité de cet élément. Bien que le taux de dénitrification soit beaucoup plus faible en conditions normales, la fig. 8a montre que son effet sur la qualité des eaux est majeur, le temps de résidence de ces dernières dans les aquifères se calculant en année et non en jour (Starr et Gillham, 1993). Le plus souvent, le taux de dénitrification est lié à la quantité de C organique dissous plutôt qu'à la fraction solide de C organique (Rivett *et al.*, 2008), qui peut présenter un réel potentiel de dénitrification à hauteur de 3% (Dahl *et al.*, 2007) mais qui dépasse rarement 2% et égale plus régulièrement 0,1% ou moins (Steventon-Barnes, 2002).

Par contre, les observations faites sur un aquifère (libre également) présentant une surface libre à 4 m de profondeur, dans la même région et soumis à la même exploitation du sol, montrent que la dénitrification est absente jusqu'à au moins 8 m sous la surface libre, alors qu'elle se manifestait sur 1,5 m au premier site. A l'instar d'autres auteurs, ceux-ci émettent l'hypothèse que pour un aquifère profond, le temps de résidence de l'eau contenant du DOC dans la zone vadose est trop important pour que la fraction de DOC instable atteignant la nappe permette la dénitrification (Starr et Gillham, 1993). De plus, dans la plupart des aquifères, la concentration en DOC est relativement faible, généralement < 5 mg/l (Rivett *et al.*, 2007) et sur base des réactions (2), (14) et (15), seule une légère quantité de NO_3^- peut réagir ; les quantités et biodisponibilités observées du DOC sont donc critiques pour la dénitrification. La réaction (1) montre que 1 mg-C/l est requis pour consommer 2,7 mg- O_2 /l. Dans le cas d'une eau saturée d'air, par exemple une recharge en eau récemment infiltrée (10,3 mg- O_2 /l à 12°C), 3,9 mg-C/l doivent donc être oxydés avant que la dénitrification ne puisse débuter. En milieu hydrogéologique, la biodisponibilité du DOC dépend de la nature de sa source (Rivett *et al.*, 2008).

On notera que de nombreux auteurs emploient le terme dénitrification pour citer toute réduction de NO_3^- en N_2 . Cependant, la dénitrification sensu stricto ne correspond qu'à la réduction du NO_3^- en N_2 par oxydation de la matière organique.

III.4 Réduction du nitrate : situation de la question en région flamande

Afin de respecter les normes de potabilité des eaux souterraines, le modèle des zones hydrogéologiques homogènes (HHZ's) a été développé par l'Université de Gand dans le but d'évaluer la vulnérabilité au NO_3^- . En effet, depuis 2007, l'entièreté de la Flandre est considérée comme zone vulnérable au NO_3^- d'origine agricole (Eppinger *et al.*, 2002). Par la suite, 33 HHZ's ont été définies en 2004, le modèle étant couplé à la connaissance des propriétés physico-chimiques, importantes dans la dispersion du NO_3^- dans les nappes, ainsi qu'au réseau de mesures contenant 2107 ouvrages multi-niveaux installés dans des zones agricoles, qui pourraient être complétés par l'installation d'autres puits à proximité d'industries (DOV, 2013). Cette division du territoire flamand a notamment été basée sur

des notions minéralogiques et les cartes d'occupation du sol. Les puits sont équipés de trois crépines : l'une à proximité de la surface libre (à 1-3 m), dans la zone oxydante, une autre à la base de cette zone, où le NO_3^- peut encore être présent et la dernière dans la partie peu profonde de la zone réductrice. En fonction de l'épaisseur de la zone oxydante, le nombre de crépines associées peut aller jusqu'à 4. La profondeur des puits varie elle entre 2 et presque 100 m (Eppinger et Thomas, 2007).

La définition de ces HHZ's a permis de déterminer cinq sites en région agricole pour l'étude d'aquifères importants. Le choix a également été basé sur le gradient hydraulique, la texture, la minéralogie et la composition. Afin de caractériser la contamination agricole, la capacité totale de réduction ainsi que la concentration en agents réducteurs (pyrite et C organique) ont été mesurées. Dans les dépôts cénozoïques continentaux, la matière organique constitue le principal donneur d'électron pour le NO_3^- , qui est absent en profondeur, dans la zone réduite (Limbourg, province d'Anvers, Flandre-Orientale) tandis qu'au niveau des sables lutétiens (bruxelliens), marins, la pyrite empêche la stabilité du NO_3^- sous la zone oxydée (Flandre-Occidentale, Brabant flamand). L'étude montre également que la consommation prolongée des réducteurs du NO_3^- à l'interface entre les zones réduite et oxydée provoque l'expansion de cette dernière, peu réactive vis-à-vis du NO_3^- puisqu'il y reste stable. La vulnérabilité des eaux au NO_3^- augmente avec la vitesse de cette expansion. L'étendue de la zone oxydante augmente avec l'arrivée d'agents oxydants, comme le NO_3^- . L'accroissement de la contamination est freiné par la capacité de réduction mais cet effet est limité dans le temps. (Eppinger et Walraevens, 2003).

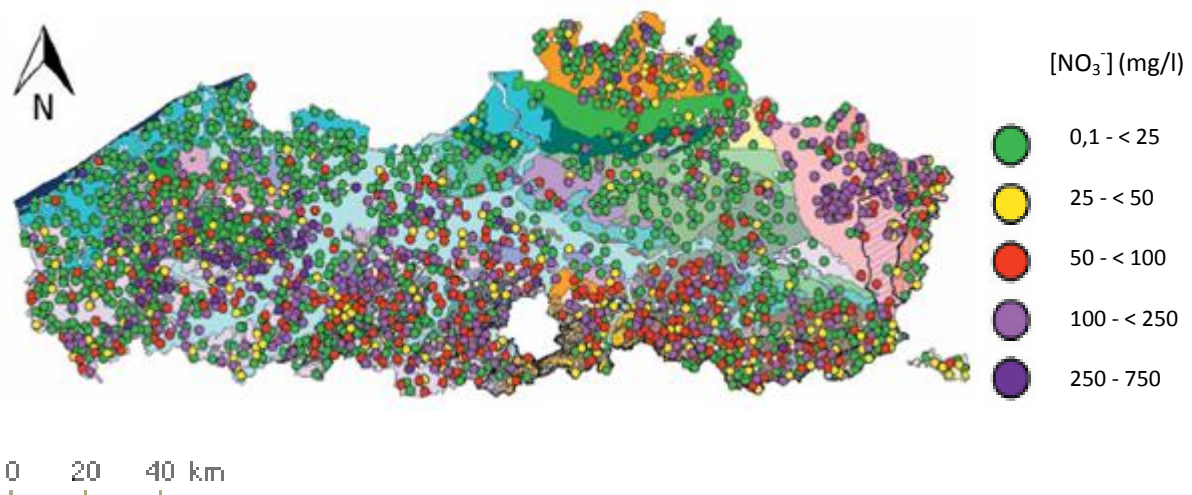


Fig. 9 : Concentrations en nitrate dans les eaux souterraines peu profondes de Flandre pour l'avant-saison de 2006 dans le cadre du modèle des HHZ's (modifié d'après Eppinger et Thomas, 2007).

Dans la fig. 9, ce sont les concentrations maximums en NO_3^- , au niveau des crépines supérieures, qui ont été reprises pour chaque ouvrage. Dans le Nord de la région, des couches imperméables se succèdent, rendant anoxiques les eaux sous-jacentes, d'où la réduction du NO_3^- (F. Delloye, comm.pers., 2012). Entre 2004 et 2006, les mesures montrent que le pourcentage de sites dont la concentration dépasse la norme de potabilité de 50 mg/l (NO_3^-), varie entre 35 et 38%. Pour la valeur guide de 25 mg/l, ce nombre varie entre 45 et 51 %. Ces valeurs correspondent également à la crépine supérieure et à une moyenne sur six mois. De nombreuses valeurs supérieures à 50 mg/l se manifestent dans les alluvions de la Meuse au Nord du Limbourg ainsi que dans tout le Sud de la région alors que peu de valeurs, voire aucune, dépassent ce taux au niveau des Polders, dans les sables de Diest et de la Formation de Eigenbilzen (Eppinger et Thomas, 2007).

IV. Contexte géologique de la Wallonie

IV.1 Les massifs cambro-siluriens : le cycle calédonien

Les roches de Wallonie sont essentiellement sédimentaires et de nature marine. Du Nord au Sud, différentes grandes unités peuvent être distinguées (fig. 10). Le cycle orogénique calédonien s'étend, dans la région, du Cambrien au Silurien, et les massifs du Brabant, du Condroz ainsi que les quatre de l'Ardenne (Givonne, Rocroi, Serpont et Stavelot) en constituent les témoins. En effet, après avoir subi l'orogénèse varisque et l'érosion post-varisque, ces derniers massifs affleurent et constituent le cœur des principales zones anticlinales. Le socle brabançon n'affleure que dans les vallées entaillant sa bordure méridionale : de la Seine, la Dyle, la Thyle, l'Orne, l'Orneau, la Gette et la Méhaigne (Boulvain et Pingot, 2012); là où les alluvions quaternaires, les sables thanétiens et yprésiens ainsi que les argiles yprésiens ont pu être érodés (SPW, 2005a). Il présente une structure s'apparentant à un anticlinorium et les sédiments terrigènes qui le composent proviennent du démantèlement de la chaîne panafricaine du Gondwana au Cambrien inférieur (Van Hoegen *et al.*, 1990) et d'un complexe granito-gneissique à l'Ordovicien (André *et al.*, 1986). Ce sont des grès, quartzites et schistes (Boulvain et Pingot, 2012).

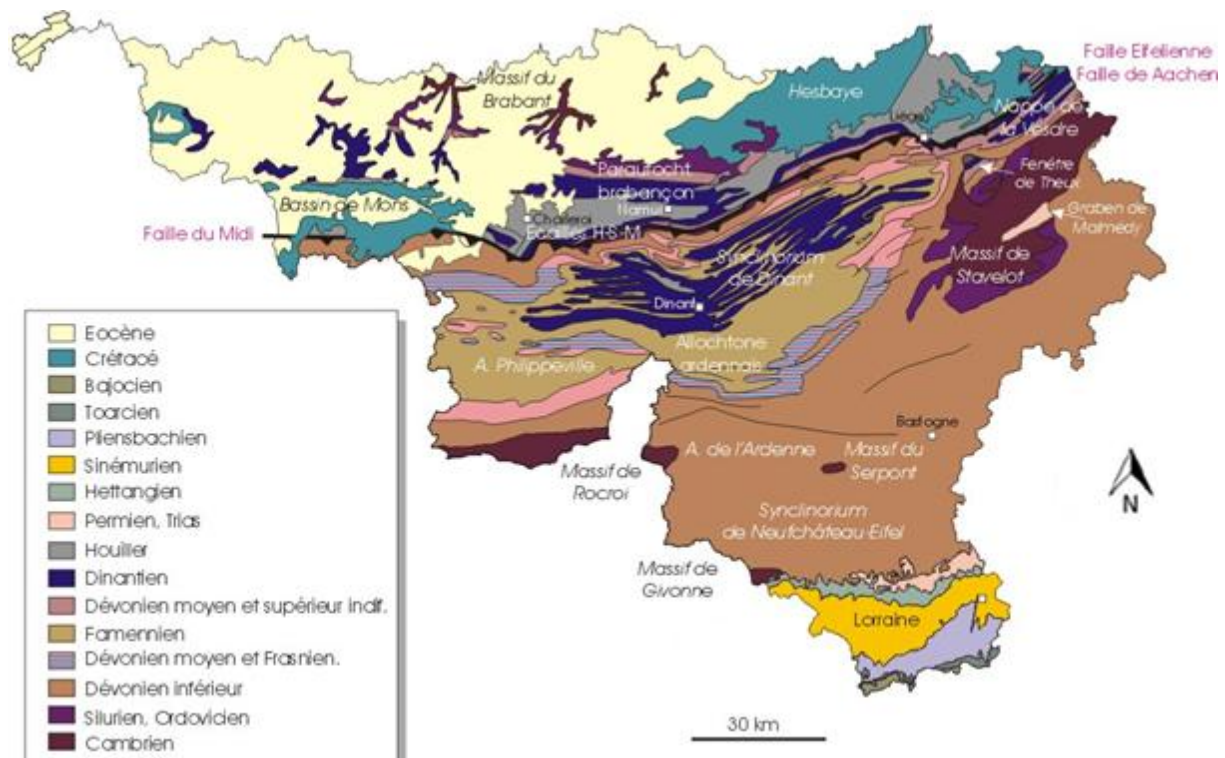


Fig. 10 : Carte géologique de la Wallonie. Le socle brabançon n'affleure que dans le fond des vallées, où la couverture éocène est érodée. La Bande condruzienne n'est pratiquement pas visible, c'est la fine couche mauve (Ordovico-Silurien) qui borde l'ensemble des deux failles (Faille du Midi et Faille Eifélienne). Le Synclinorium de Neufchâteau-Eifel est en continuité parfaite avec l'Anticlinorium de l'Ardenne dans le Dévonien inférieur. L'Anticlinorium de Philippeville est remonté au sein du Famennien le long de failles de chevauchement. L'alternance des anticlinaux famenniens et synclinaux carbonifères est bien marquée dans la région géographique du Condroz, suivie successivement au Sud par la Famenne et la Calestienne (Boulvain et Pingot, 2012).

Les niveaux constituant les massifs ardennais sont d'âge cambro-ordovicien. Les massifs de Rocroi et de Serpont sont localisés de part et d'autre de l'axe de l'Anticlinorium de l'Ardenne, qui change nettement de direction en remontant vers le Nord à l'Est où il se prolonge au niveau du Massif de Stavelot. Ce dernier est formé de deux anticlinaux séparés par le Graben de Malmédy. Enfin, le Massif de Givonne se trouve à l'extrême Sud de l'Ardenne. La lithologie de ces quatre massifs est marquée par des phyllades, quartzites et quartzophyllades, entrecoupés de quelques niveaux conglomératiques ou, plus rares encore, carbonatés (Boulvain et Pingot, 2012). La fig. 11 montre une représentation des massifs du Brabant et de l'Ardenne.

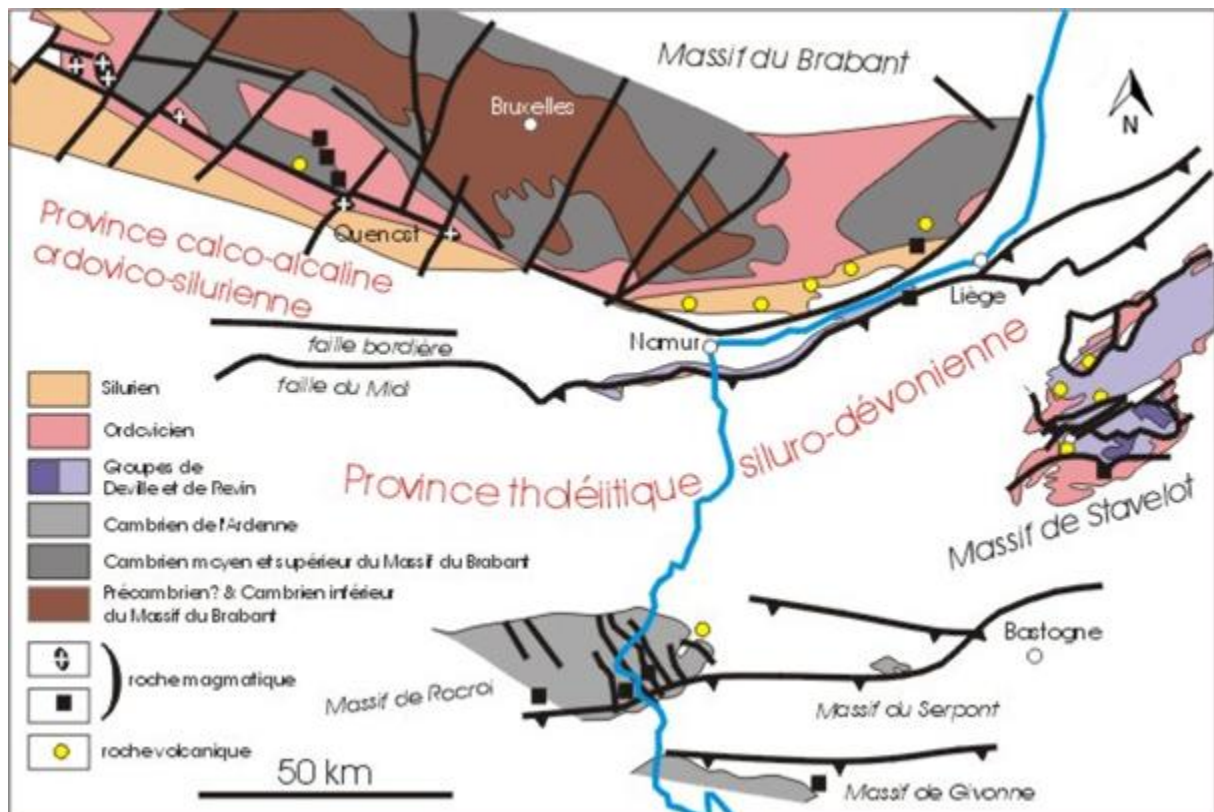


Fig. 11 : Carte géologique simplifiée du Massif du Brabant et des quatre massifs ardennais. (Boulvain et Pingot, 2012 modifié de De Vos *et al.*, 1992). Le Groupe de Deville appartient au Cambrien inférieur ardennais alors que le Groupe de Revin correspond au Cambrien moyen-supérieur de cette région. La couverture méso-cénozoïque du Massif du Brabant n'est pas prise en compte. Sur base notamment de la pétrographie, des éléments traces et de la composition isotopique du Nd, deux provinces magmatiques se distinguent en Wallonie : une province calco-alcaline et une province tholéiitique (André *et al.*, 1986).

L'étroite Bande du Condroz (sa largeur est de 2 km au plus) est formée de terrains ordovico-siluriens, marqués par des accidents qui permettent de relier la Faille du Midi dans le Hainaut à la Faille Eifelienne, son équivalent en province de Liège. En effet, l'orogénèse varisque a conduit à la mise en place d'un important charriage se traduisant par ces failles, qui séparent l'Allochtone ardennais, qui était animé d'un mouvement vers le Nord, du Parautochtone brabançon. Irrégulier, ce charriage a subi une ondulation dans l'allochtone, qui a donné la Fenêtre de Theux, qui a elle-même fait apparaître le Dinantien du Massif de Herve au sein du Paléozoïque inférieur du Massif de Stavelot. La lithologie de la Bande condruzienne est semblable à celle du Massif du Brabant, même si des calcaires argileux sont présents au Silurien (Boulvain et Pingot, 2012).

Le Massif du Brabant n'a subi que l'orogénèse calédonienne, et ce au Dévonien inférieur, tandis que les massifs ardennais ont subi une phase de cette orogénèse qui est datée de l'Ordovico-Silurien, ainsi que le cycle varisque au Silésien (Boulvain et Pingot, 2012).

IV.2 Les niveaux dévono-carbonifères : le cycle varisque

La discontinuité entre la couverture du Brabant au Nord et les Ecailles Haine-Sambre-Meuse au Sud, qui a d'ailleurs permis d'écarter l'hypothèse du « Synclinorium de Namur » comprenant les deux unités, constitue une limite tectonique : le flanc nord de ce qui était donc considéré comme un synclinorium, ainsi que le Massif du Brabant, n'ont pas subi l'orogénèse varisque, alors que toutes les autres unités l'ont connue. Ainsi, l'ensemble de lambeaux tectoniques formant les écailles serait le témoin du charriage de l'Allochtone ardennais sur le Parautochtone brabançon, qui reprend l'ensemble des terrains non plissés par le cycle varisque. Ce sont la Faille du Midi et la Faille Eifélienne qui ont déterminé la surface de chevauchement et comme son nom l'indique, il est possible que le parautochtone ait subi un glissement. La couverture du socle du Brabant est post-tectonique par rapport à l'orogénèse calédonienne, elle n'est d'ailleurs que peu déformée.

Le Dévonien inférieur affleure dans la partie centrale de l'Anticlinorium de l'Ardenne, en s'étendant au Sud jusqu'au flanc nord du Massif de Givonne et à l'Est jusqu'à proximité du Massif de Stavelot ; il est également présent à l'extrémité du bord nord du Synclinorium de Dinant, contre la Bande du Condroz (Lochkovien). Au niveau du Synclinorium de Neufchâteau-Eifel et de la nappe de la Vesdre, le deuxième étage du Dévonien inférieur (Praguien) est présent. Les terrains les plus jeunes (Emsien) se retrouvent aux bords sud, nord et est du Synclinorium de Dinant (Boulvain et Pingot, 2012). La sédimentation de cette époque est essentiellement détritique, représentée par des grès, quartzites et des siltites (Boulvain et Pingot, 2012 ; Dejonghe *et al.*, 2008 ; Goemaere *et al.*, 2006).

Les Ecailles Haine-Sambre-Meuse, les flancs sud et nord du Synclinorium de Dinant, son bord oriental (Eifélien-Givetien) et le Parautochtone brabançon (Givetien) sont les zones où affleure le Dévonien moyen, qui marque un ralentissement de la formation des dépôts continentaux au profit de sédiments argilo-calcareux et dolomitiques et des premières bioconstructions (Boulvain et Pingot, 2012).

La relation entre le Frasnien et le Famennien, les deux étages du Dévonien supérieur, s'est exprimée en façonnant la géomorphologie du flanc sud du Synclinorium de Dinant, qui se découpe en trois unités. L'extrémité sud constitue la Calestienne, bande calcaire de quelques centaines de mètres d'épaisseur datant du Dévonien moyen et du Frasnien. Cette bande forme un relief par rapport à l'unité adjacente au Nord, les schistes de la Famenne. L'unité la plus septentrionale, formant en fait le cœur du synclinorium, montre une succession d'anticlinaux en relief et de synclinaux en dépression ; c'est la signature du Condroz, où les grès famenniens résistants sont en relief et les calcaires dinantiens dans les vallées (Boulvain et Pingot, 2012). Le Frasnien est caractérisé par des épisodes bioconstruits donnant lieu à des monticules récifaux au flanc sud du Synclinorium de Dinant et dans l'Anticlinorium de Philippeville; il faut cependant noter une sédimentation argileuse à la base ainsi qu'au sommet de l'étage (Boulvain, 2006). Le Dévonien moyen et le Dévonien supérieur

forment également la couverture du Massif du Brabant, où ils sont indifférenciés (Boulvain et Pingot, 2012).

Lors du Famennien inférieur, des shales verts, typiques, dominent les dépôts de la Famenne et du Condroz et sont ensuite suivis par ce qui est souvent considéré comme des grès micacés puis à nodules calcaires, également caractéristiques (Boulvain et Pingot, 2012). Pourtant, ces dernières roches sont des arkoses, contenant localement jusqu'à 60% de feldspaths (Michot, 1963). La présence des feldspaths, de micas blancs (muscovite) et noirs (biotite) trouvent certainement sa cause dans l'érosion d'un massif métamorphique s'étendant des Pays-Bas aux environs de Düsseldorf (Verniers *et al.*, 2002).

Le Dinantien voit des conditions marines se réinstaller, favorisant l'occurrence de ce qui est appelé l'usine à carbonates. Suite au développement d'une plate-forme carbonatée en bordure méridionale du Massif de Londres-Brabant, qui comprend la Belgique et les îles britanniques, on distingue six aires de sédimentation, représentées à la fig. 12 : celles du Hainaut (ASH), de Namur (ASN), de Visé-Maastricht (ASVM), du Condroz (ASC), de Dinant (ASD) et de l'Avesnois (ASA).

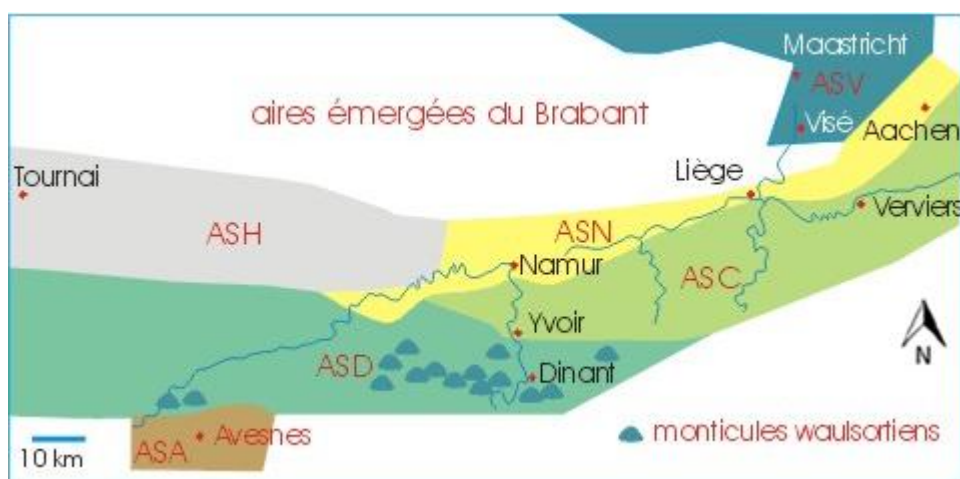


Fig. 12 : Aires de sédimentation présentes dans la partie méridionale du Massif de Londres-Brabant au Dinantien. (Boulvain et Pingot, 2012 modifié de Hance *et al.*, 2001)

ASH : aire de sédimentation du Hainaut, ASN : aire de sédimentation de Namur, ASVM : aire de sédimentation de Visé-Maastricht, ASC : aire de sédimentation du Condroz, ASD : aire de sédimentation de Dinant, ASA : aire de sédimentation de l'Avesnois

Le Tournaisien affleure dans le Synclinorium de Dinant, les Ecailles Haine-Sambre-Meuse, le Parautochtone brabançon et l'ASVM sous forme de calcaire bioclastique ou argileux. Dans les niveaux les plus jeunes, la différence se marque entre, d'une part, l'ASC et l'ASH, qui montrent des calcaires crinoïdiques (« petit granit »), parfois à chert, et, d'autre part, l'ASD, riches en monticules récifaux (Boulvain et Pingot, 2012).

Au début du Viséen, l'ASD est soumise à un dépôt de calcaire fin alors que dans l'ASC se développent des brèches calcaires. Le sommet de l'étage consiste en une alternance de

calcaires bioclastiques et stromatolithes et ce, sur l'ensemble de la plate-forme (Boulvain et Pingot, 2012).

Le Silésien (ou Houiller) affleure dans les lambeaux tectoniques bordant la Faille du Midi au Nord, dans la couverture du Massif du Brabant, dans le Synclinal de Liège et le Massif de Herve et localement au cœur du Synclinorium de Dinant. L'étage du Namurien correspond à des grès conglomératiques et des schistes. Des grès et de la houille se sont développés au Westphalien (Boulvain et Pingot, 2012).

IV.3 La Wallonie post-orogénique : du Permien au Quaternaire

La couverture éocène du Massif du Brabant est importante. Mis à part cela, les niveaux post-orogéniques ne sont que très locaux. Seul le poudingue de remplissage du Graben de Malmédy est daté du Permien en Wallonie. Il provient de l'érosion de formations dévoniennes de l'Eifel et de l'érosion du socle (formations cambriennes et ordoviciennes) et, n'ayant pas subi l'orogénèse varisque, il est disposé en discordance sur les couches cambro-siluriennes du Massif de Stavelot. Entre le Permien et le Crétacé inférieur, le socle brabançon ainsi que l'Ardenne demeurent essentiellement émergées, d'où l'absence de dépôt dans ces zones. Le Trias et le Jurassique ne sont présents qu'en Lorraine belge, qui appartient au Golfe du Luxembourg et raccorde le Bassin de Paris au Bassin germanique. Le Trias est formé d'un complexe argilo-sableux, de dolomies et de marnes avec au sommet de ces dernières des grès et des argiles ; alors qu'une alternance de sables et de marnes-argillites compose le Jurassique. La surface de discordance entre le socle paléozoïque et la couverture sédimentaire étant inclinée vers le Sud, les couches de la Lorraine belge, présentent un pendage sud. Leur caractère monoclinal, ajouté au fait que les sables indurés sont plus résistants que les autres lithologies, a donné lieu au relief en cuestas des couches du Jurassique (Boulvain et Pingot, 2012). La seule région où le Crétacé inférieur affleure est le Bassin de Mons, montrant des faciès continentaux à l'Ouest : graviers, sables, grès ferrugineux, lignite, argile ; qui se prolongent jusqu'au Crétacé supérieur à l'Est, où une influence marine est notée dont les kystes de dinoflagellés sont les témoins ; le milieu de dépôt serait un estuaire (Yans, 2007). Au Crétacé supérieur, la mer de craie atteint le Tournaisis. Le pays de Herve et la Hesbaye subissent également une transgression, due à une mer nordique, qui dépose des argiles, des craies et des sables dans la première région et une siltite à silex et des craies dans l'autre partie immergée. Au sommet du Crétacé, des conglomérats à silex sont présents dans les deux régions (Boulvain et Pingot, 2012).

Au Paléocène se dépose à Mons une craie phosphatée, surmontée par un tuffeau, lui-même suivi par des faciès continentaux variables : calcaires, sables, marnes et argiles. Dans le même temps, des sables et des marnes recouvrent partiellement la Hesbaye. Lors de l'Eocène, des sables fossilifères, des lignites et des grès caractérisent le Hainaut tandis que la Hesbaye, en plus de cette lithologie, montre également des marnes. Le Brabant wallon voit se déposer les premiers niveaux cénozoïques recouvrant le massif calédonien avec un faciès

gréseux. Par la suite, les argiles et sables argileux yprésiens de la Formation de Kortrijk, très développée en Flandre, couvre le Nord du Hainaut et l'Ouest du Brabant wallon. Divers sables et quelques niveaux glauconieux lutétiens affleurent dans le Brabant wallon, dans le Nord de la province de Namur ainsi que dans le Nord-Est du Hainaut. A partir de l'Oligocène, les dépôts, négligeables en Wallonie, se font très localement. On notera cependant le matériel sablo-graveleux miocène formé dans le Condroz suite à l'intense altération affectant les formations de couverture du socle varisque qui remonte mais aussi les loess pléistocènes au Nord du Sillon Sambre-et-Meuse (Boulvain et Pingot, 2012).

IV.4 Les domaines magmatiques et métamorphiques

Au cours de l'Ordovicien supérieur, un volcanisme (non orogénique) a largement affecté le Massif du Brabant, en se concentrant dans sa partie méridionale. Plusieurs intrusions y ont en effet donné naissance à des dacites porphyriques (André et Deutsch, 1984). On notera que l'altération de ces roches, parfois très prononcée, suite à leur remontée lors de la déformation calédonienne, a favorisé une minéralogie ferromagnésienne : les minéraux primaires, notamment des plagioclases, ont été déstabilisés au profit de séricites, de chlorites et d'épidotes. Les déformations ont engendré un métamorphisme, qui a produit de la biotite, de la magnétite, de la spessartine (grenat manganésifère) et des chlorites (Van Grootel *et al.*, 1997). Dans le cadre de la réduction du NO_3^- , ces minéralogies riches en Fe ne sont pas anodines puisque les hautes teneurs en Fe et Mn de l'aquifère du socle brabançon sont attribuées au chimisme de ces roches. En ce qui concerne le Mn, le Mn^{2+} , avec sa charge égale et son rayon ionique très proche du Fe^{2+} , le substitue très régulièrement. Les couches sédimentaires de l'Ordovicien supérieur faisant partie de la masse d'eau souterraine du socle du Brabant, cette dernière a pu être affectée par cette minéralogie. La fig. 13 montre que les dacites recoupent bien les dépôts sédimentaires de l'Ordovicien supérieur.

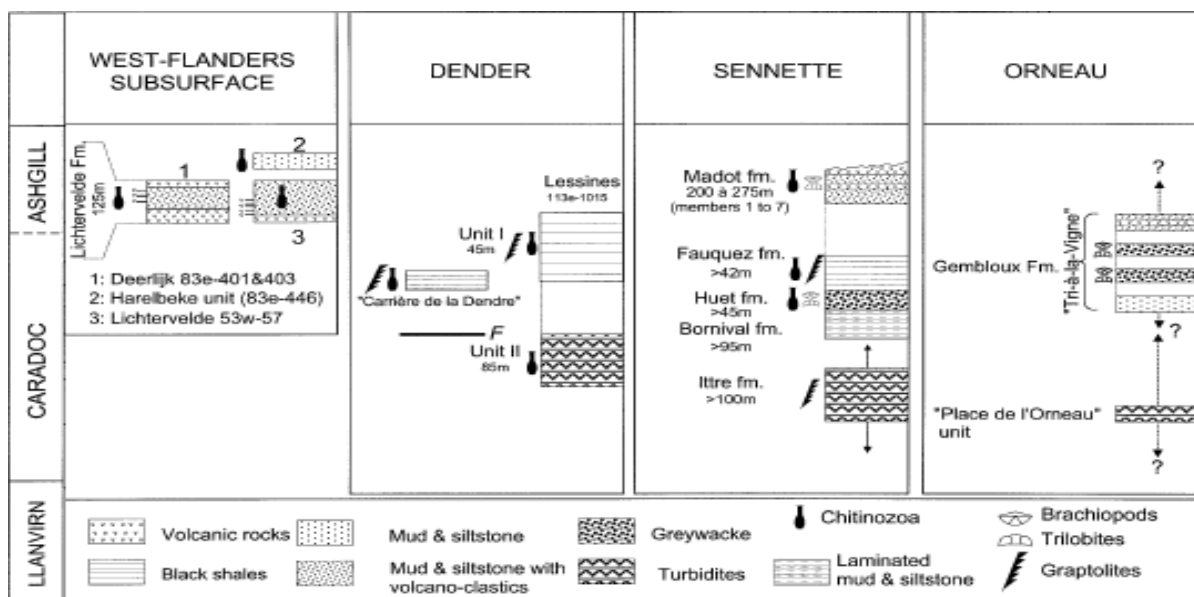


Fig. 13 : Stratigraphie de l'Ordovicien supérieur du Massif du Brabant (modifié des Van Grootel *et al.*, 1997). Les flèches et points d'interrogation indiquent que les âges limites ne sont pas connus avec exactitude.

Dans la région d'Enghien, d'importantes minéralisations de sulfures cristallisés par des fluides métamorphiques peuvent s'observer, regroupées en deux assemblages : (1) pyrite - pyrrhotite - marcassite et (2) pyrite - chalcopryrite - sphalérite - galène - stibine. De façon plus générale, plusieurs localités présentent des couches géologiques du Massif du Brabant ayant une minéralogie propice à la réduction, essentiellement autotrophe, du NO_3^- , comme Waregem et ses shales riches en matière organique et en sulfures et Lichtervelde et ses veines de pyrite contenues dans les roches magmatiques. Les rapports isotopiques du S ont confirmé les natures des cristaux de pyrite : sédimentaire à Waregem (rapports faibles), métamorphique à Enghien (rapports élevés) et magmatique à Lichtervelde (rapports intermédiaires) (Dewaele *et al.*, 2002).

Le métamorphisme de l'Ardenne, daté de 315 Ma, est intervenu peu de temps avant le plissement varisque, qui a affecté la région durant la phase asturienne, et est responsable de la formation de porphyroblastes de magnétite, chloritoïde, andalousite, biotite, grenat, amphibole et calcite. La minéralogie correspond au faciès schiste vert (moyenne P et faible T), avec une pression d'environ 2 kb et une température maximale de 400°C. La zone métamorphique de Libramont, la plus vaste du pays, s'étend de Bertrix à l'Ouest à Bastogne à l'Est. C'est un métamorphisme d'enfouissement avec un gradient géothermique relativement élevé, la région de Bastogne montre en effet une valeur importante par rapport au reste du pays, de 60 °C/km (Beugnies, 1986).

V. Contexte hydrogéologique de la Wallonie

De façon logique, il existe en Wallonie un certain parallélisme entre la disposition géographique des aquifères d'une part et des grandes unités géologiques d'autre part, que met en évidence la fig. 14. Les nappes peuvent se regrouper en sept formations aquifères principales (SPW, 2013b).

- Les schistes, phyllades, quartzophyllades et quartzites fissurés du socle cambro-silurien, après avoir été soumis à une importante altération telle que l'aquifère est suffisamment productif pour être exploité. Le bassin supérieur de la Dendre et le Brabant méridional sont ses zones d'alimentation. On notera qu'il acquiert un caractère captif dans le Nord de la région, sur toute la moitié ouest de la masse d'eau souterraine E160 du Socle du Brabant (fig. 15).
- Le Dévonien schisto-gréseux, affleurant en Ardenne, dans le Synclinorium de Dinant, le « Synclinorium de Namur » et le bassin de la Vesdre, couvre une importante surface de la Wallonie. Cet aquifère présente des lithologies semblables à celles du précédent. Etant largement prépondérant en Ardenne, il y constitue une ressource essentielle. Seules les Ecailles Haine-Sambre-Meuse (flanc sud du « Synclinorium de Namur ») présentent un caractère semi-captif à captif (fig. 15).
- Les calcaires du Primaire comprennent les couches dévono-carbonifères des bords nord et sud du « Synclinorium de Namur », du Synclinorium de Dinant et du bassin de la Vesdre. C'est l'aquifère le plus important de la région et il se prolonge en France et en Flandre. Il est captif sur une grande partie de sa zone (fig. 15).
- L'alternance des calcaires et sables gréseux perméables et des marnes et sables schisteux imperméables donnent, dans les formations du Secondaire Jurassique de la Lorraine belge, une succession de nappes plus ou moins indépendantes, qui dès lors, montrent un caractère captif sur approximativement 50% de leur surface (fig. 15).
- La formation aquifère des craies du Secondaire Crétacé reprend les Craies de Hesbaye, celles du Brabant et des deux Flandres, celles du Pays de Herve et celles du Hainaut, qui comprennent elles-mêmes les craies de la Deûle (Tournaisis) et celles de la Haine (Bassin de Mons). En ce qui concerne le Bassin de Mons, ses niveaux carbonatés sont, en fonction du lieu, plus ou moins perméables mais constituent un aquifère majeur qui se prolonge en France dans le bassin de l'Escaut (SPW, 2013b). Les Craies du Brabant sont les plus captives, sous les argiles et sables du Paléocène et de l'Yprésien (Capette *et al.*, 2012).
- Les sables du Tertiaire, datés du Landénien, de l'Yprésien et du Lutétien (l'ancien nom « Bruxellien » est parfois conservé pour cet étage en Belgique) recouvrent le Massif du Brabant, au niveau du Hainaut et du Brabant wallon. Ce sont essentiellement des roches meubles : sables, concrétions gréseuses et grès calcérifères. La zone d'alimentation de cette formation aquifère, drainée par la Dyle, la Gette et la Senne, est très étendue.

- Les dépôts du Quaternaire sont compris dans les terrasses de la vallée de la Meuse et les alluvions tourbeuses de la vallée de la Haine. Cette ressource est loin d'être négligeable puisque dans les graviers de la Meuse, où la nappe est en relation directe avec le fleuve, l'eau est exploitée depuis Dinant jusque Liège.

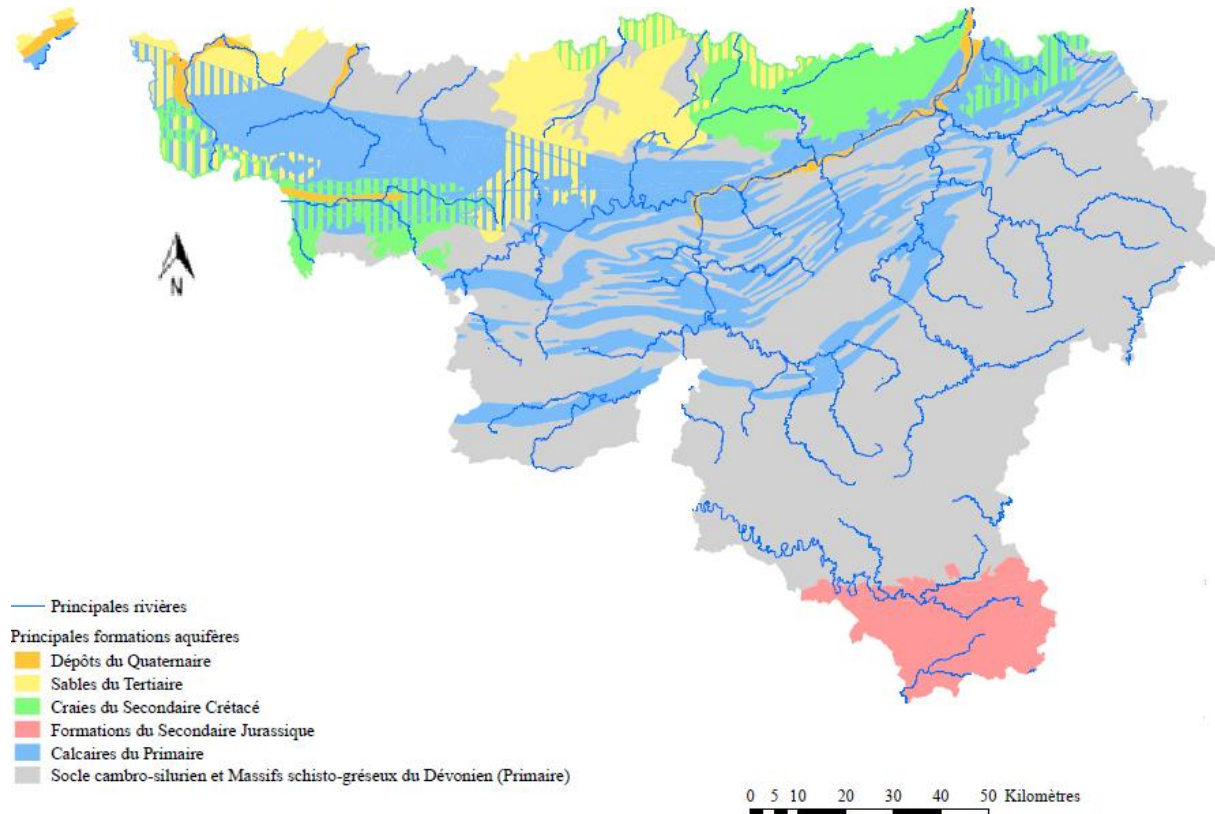


Fig. 14 : Carte des principales formations aquifères de Wallonie (modifié de SPW, 2013b).

Le concept de masse d'eau souterraine (MESO) a été introduit afin de mieux répondre à la gestion des eaux à l'intérieur des districts hydrographiques, bassins hydrographiques à large échelle, et est défini comme un volume distinct d'eau souterraine à l'intérieur d'un ou plusieurs aquifère(s). Ces masses d'eau sont délimitées suivant des critères hydrogéologiques mais également non hydrogéologiques. Les critères hydrogéologiques sont l'étendue et les caractéristiques des couches géologiques, leur liaison hydraulique, la zone d'alimentation, la ligne de partage des écoulements souterrains, l'interaction avec les eaux de surface et les écosystèmes terrestres, les propriétés hydrochimiques et le caractère libre ou captif. Les critères non hydrogéologiques sont le captage ou la possibilité de captage, l'impact des pressions environnementales, les écosystèmes terrestres et les dégâts aux couches ou aux bien non meubles à la surface de la terre, la ligne de partage des eaux de surface et les limites administratives. En Wallonie, la coordination des 24 masses d'eau transfrontalières est assurée avec les administrations allemande, flamande, française et néerlandaise (DCE, 2000). Le territoire comprend 33 masses d'eau : 10 dans le district de l'Escaut, 21 dans celui de la Meuse et 2 dans celui du Rhin. La disposition de ces masses d'eau souterraine est présentée à la fig. 1 en annexe.

VI. Réduction du nitrate en Wallonie : analyse des données existantes

VI.1 Le nitrate dans les aquifères wallons

Contrairement à la situation flamande, les ouvrages de surveillance en Wallonie ne permettent pas d'investiguer trois profondeurs par site : ils sont crépinés sur toute la longueur et l'information obtenue n'est qu'une moyenne des différents états d'oxydo-réduction de l'eau. Prochainement, la méthode « low flow » va être appliquée : les échantillons vont être prélevés à très faible débit à partir de puits contenant une seule crépine de façon à ce que les autres profondeurs perturbent le moins possible le niveau étudié (F. Delloye, comm. pers., 2012).

Sur la fig. 15, les zones vulnérables au NO_3^- d'origine agricole sont mises en évidence : Sables bruxelliens, Crétacé de Hesbaye, Sud Namurois, Comines-Warneton, Pays de Herve et Nord du Sillon Sambre-et-Meuse. En réalité, cette dernière zone est loin d'être inquiétante dans sa globalité : la plupart des valeurs y sont inférieures à 40 mg/l et la séparation n'est pas faite entre les sites préoccupants et ceux montrant de faibles concentrations car c'est la zone unique des eaux drainées par le Geer et la Meuse qui est définie. On observe des valeurs élevées très localement, qui peuvent dépasser 210 mg/l : la couverture d'argile yprésienne qui couvre le Nord du Hainaut et l'Ouest du Brabant n'atteint pas les craies à proximité de la zone du Crétacé de Hesbaye, qui ne sont donc pas en conditions anoxiques et réductrices (F. Delloye, comm. pers., 2012). L'élevage, le pâturage et la sylviculture (proportion dominante des bois et forêts dans l'occupation du sol) constituant l'essentiel de l'activité agricole en Ardenne et en Lorraine belge, ces régions ne sont que très peu soumises aux engrais. Les aquifères du socle du Brabant et des calcaires du « Synclinorium de Namur » montrent également peu de NO_3^- suite à la présence de couvertures très peu perméables ou d'éléments réducteurs. Dans la nappe alluviale de la Meuse, enserrée dans le Silésien, la matière organique permet la dénitrification (SPW, 2013b).

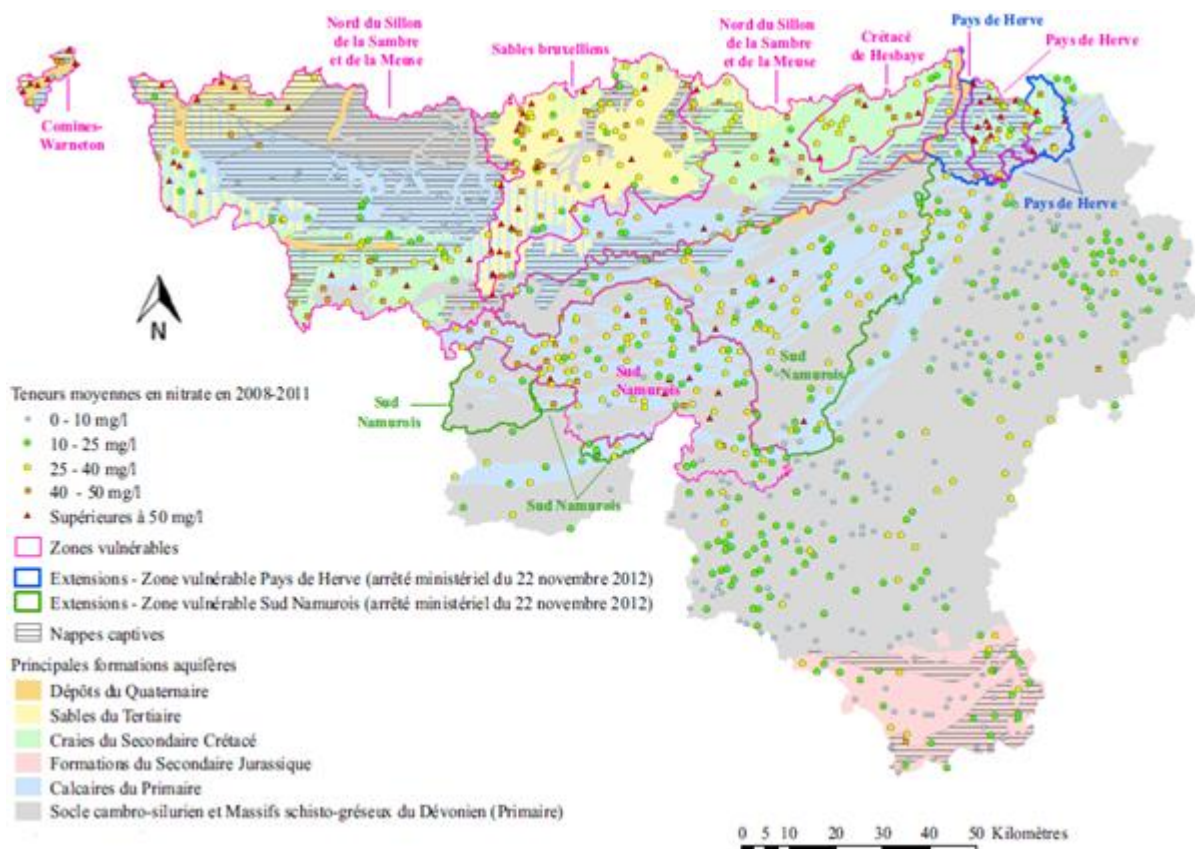


Fig. 15 : Teneurs en nitrate dans les eaux souterraines de Wallonie. Les résultats concernant les nappes très profondes n'ont pas été pris en compte (modifié de SPW, 2013b).

Les zones vulnérables ont été définies comme telles suite à l'observation de la tendance à la hausse des concentrations entre 1993 et 2002, qui pourrait s'expliquer par la remontée des nappes par accroissement des précipitations. Alors que ces concentrations se sont stabilisées pour la plupart, les nappes du Sud Namurois ne montrent pas d'amélioration, étant caractérisées par un faible temps de transfert sol-nappe. L'évolution des concentrations en NO_3^- dans ces zones entre 1992 et 2011 est visible à la fig. 16. En 2013, la zone du Pays de Herve a été étendue ainsi que celle du Sud-Namurois, qui comprend désormais la majeure partie du Condroz. Les zones vulnérables représentent 91 % des volumes d'eaux souterraines prélevés et l'entièreté des captages avec des concentrations dépassant 50 mg/l. Suite à cette problématique, depuis 2002 la Région Wallonne a développé le Programme de Gestion Durable de l'Azote (PGDA) en agriculture. Les temps de réponse aux mesures appliquées au sol pouvant correspondre à quelques dizaines d'années, les effets du PGDA ne sont pas encore clairement constatés. On observe en effet qu'une diminution de 1% des sites échantillonnés dépassant la norme de potabilité entre les périodes 2004-2007 (10%) et 2008-2011 (9%). Le nitrate des aquifères, comme dans de nombreuses autres régions du monde, constitue un problème majeur, d'autant plus que pratiquement 80% du volume total d'eau destiné à la distribution publique, est de l'eau souterraine (SPW, 2013b).

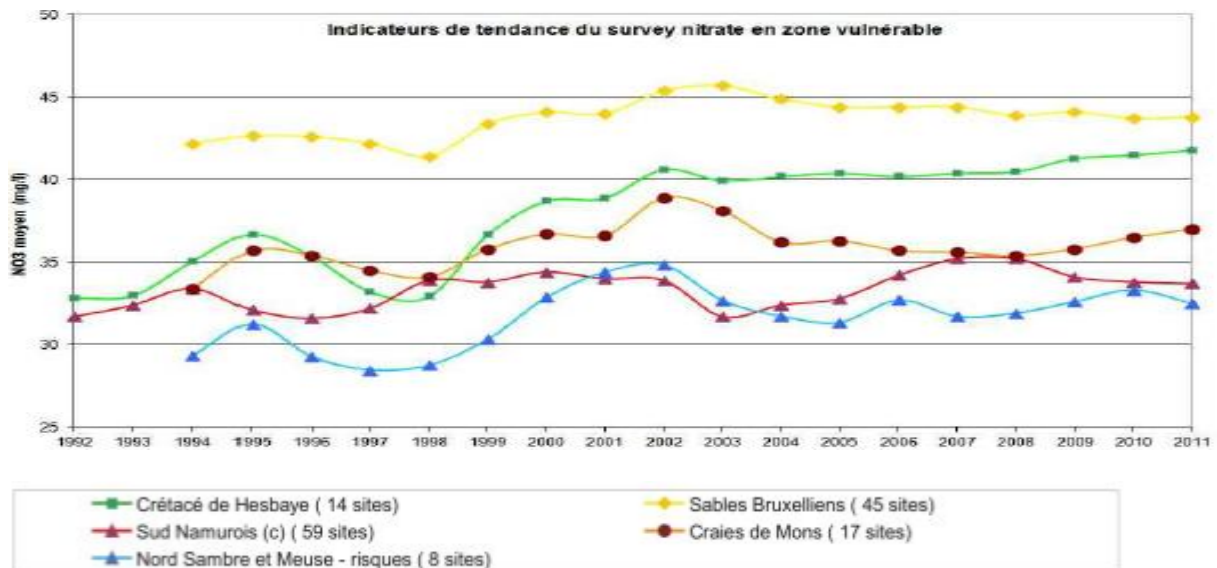


Fig. 16 : Evolution des concentrations en NO_3^- dans cinq zones vulnérables. Chaque valeur est une moyenne de 2 à 12 analyses. Le Nord du Sillon Sambre-et-Meuse est la zone la moins contaminée. (SPW, 2013b)

Le Service des Eaux Souterraines, Division de l'Eau, Direction Générale de l'Agriculture, des Ressources Naturelles et de l'Environnement (D GARNE), a conseillé de cibler l'étude sur certaines masses d'eau souterraine. L'ensemble des analyses minérales du réseau principal de surveillance, appelé DCE (Directive-Cadre sur l'Eau) a été fourni pour ces masses d'eau. La période des prises de mesure s'étend entre 2006 et 2012. Ces masses d'eau sont les suivantes :

- MESO E060 : calcaires du Tournaisis
- MESO E160 : socle schisto-gréseux profond du Massif du Brabant
- MESO E013 : calcaire semi-captif à captif de Peruwelz-Ath-Soignies
- MESO E031 : sables de la vallée de la Haine
- MESO M073 : alluvions et graviers de la Meuse (Engis-Herstal)

Ce qui était suspecté était une réduction du NO_3^- par oxydation de sulfures au moins dans quelques localités pour les trois premières masses d'eau et une réduction par la matière organique (dénitrification) au moins dans quelques localités pour les deux dernières (F. Delloye, comm. pers., 2012).

VI.2 Potentiel de réduction du nitrate dans les craies du bassin du Geer

Le Bassin du Geer, affluent de la Meuse (fig. 17), ayant déjà été assez largement étudié par l'équipe d'hydrogéologie de l'Université de Liège, les données obtenues, notamment en termes de teneurs en NO_3^- , en offrent une bonne connaissance. Avec une surface de 480 km^2 , il contient, outre le Geer qui constitue l'axe de drainage et qui s'écoule du SW au NE,

deux cours d'eau, la Yerne et le Roua, de petites rivières. La faible densité de ce réseau hydrographique est due à l'importante profondeur de la nappe souterraine. La partie sud du bassin faisant partie du plateau de Hesbaye, le principal aquifère est celui des craies de Hesbaye, limité au Sud et à l'Est par la Meuse et à l'Ouest par la Méhaigne. Les fissures de la craie lui conférant une double porosité et par conséquent une bonne capacité de stockage, cette nappe d'eau revêt une certaine importance à l'échelle wallonne en alimentant Liège, Waremme, ainsi que l'ensemble de la Hesbaye, la production étant de 60000 à 80000 m³/j. Le bassin du Geer s'étend sur les provinces de Liège et du Limbourg. La situation de l'aquifère en termes de NO₃⁻ est particulière dans le sens où une épaisse couche de sol limoneux a permis une culture de la terre très développée en Hesbaye, avec une augmentation de la concentration à partir de 1960, atteignant désormais localement des valeurs supérieures à la limite de 50 mg/l (Orban, 2009). En termes de prise d'eau, les chiffres de 2013 sont les suivants : 22,56% du total prélevé en eau souterraine en Wallonie l'est dans les craies (SPW, 2013b).

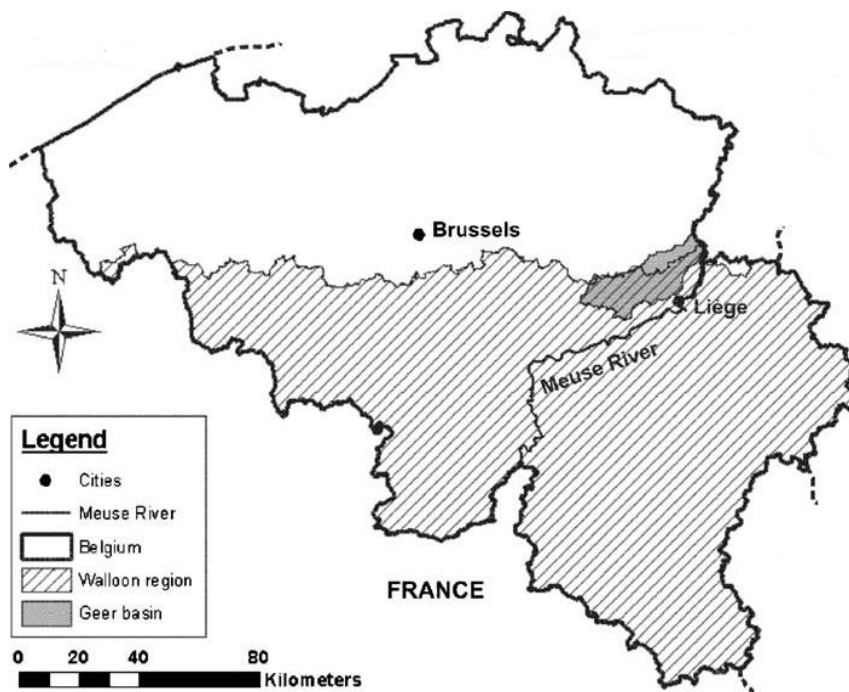


Fig. 17 : Localisation du bassin du Geer. 440 km² sont compris en Wallonie en province de Liège et 40 km² sont compris en Flandre en province de Limbourg (modifié de Batlle-Aguilar *et al.*, 2007).

VI.2.1 Contextes géologique et hydrogéologique

La Yerne, comme le Geer, draine l'aquifère dans ses parties avale et amont alors que le Roua n'est drainant que dans sa partie avale. Le bassin présente des vallées sèches, d'origine essentiellement périglaciaire, de directions S-N, SW-NE et SE-NW, au niveau desquelles la conductivité hydraulique est plus élevée, provoquant des hauteurs piézométriques plus basses et des gradients hydrauliques plus faibles (Orban, 2009). Ces vallées sèches sont liées à des zones où la roche est très fracturée, où la faille d'Horiont-Hozémont, de direction SE-NW, s'est également formée, conditionnant l'hydrogéologie. L'assèchement de certaines

d'entre elles est causé par l'infiltration favorisée par la dissolution lente des craies. Le gradient hydraulique moyen est orienté vers le NNW, dans la direction générale de la pente topographique, variant de 1% au Sud à 0,3% au Nord. La surface libre de la nappe est localisée à une profondeur variant de 10 à plus de 40 mètres. La nappe est généralement libre, mais pas dans le Nord, dans la partie flamande du bassin, où elle est semi-captive à captive sous les alluvions du Geer (Brouyère *et al.*, 2004a). On notera que localement en région wallonne, sous des lithologies tertiaires, les conditions sont clairement captives : le Paléogène est composé de sable marneux glauconifère, de marne glauconifère et d'argile sableuse. L'épaisseur de ces couches décroît du Nord au Sud et d'Ouest en Est. Ailleurs, très localement, elles ne sont présentes qu'en lambeaux (Hallet *et al.*, 2012).

Les hauteurs piézométriques sont largement influencées par un réseau de galeries de 40 km de long creusé à la base de la craie. Lorsque le niveau d'eau de la nappe est faible, ces galeries sont partiellement sèches. Hormis ces dernières, des puits de pompage permettent également l'exploitation de l'aquifère. Localement, les fluctuations des hauteurs piézométriques peuvent dépasser les 15 m, l'épaisseur de la zone partiellement saturée pouvant alors atteindre 40 m (Brouyère *et al.*, 2004a). Dassargues et Monjoie (1993), via 150 essais de pompage, ont obtenu les variations de valeurs du coefficient d'emmagasinement : $0,01 \leq S \leq 0,12$ pour la « craie inférieure », blanche, du Campanien et $0,03 \leq S \leq 0,15$ dans la « craie supérieure », grise, du Maastrichtien. Par approximation, c'est en fait la porosité efficace qui a réellement été prise en compte : les conditions de nappe libre étant majoritaires, les valeurs de ces deux paramètres sont proches. Les valeurs élevées obtenues vont d'ailleurs dans le sens d'une nappe globalement libre. La matrice de la craie se caractérise par une porosité élevée et une faible conductivité hydraulique en conditions saturées. La porosité de fissure, par contre, est très faible mais joue un rôle déterminant dans la conductivité. A Bovenistier, les porosités matricielles mesurées varient entre 38 et 51%, ce qui est en accord avec les chiffres préalablement obtenus dans la nappe des craies de Hesbaye. Dans la zone partiellement saturée, le degré de saturation détermine si les fissures jouent un rôle dans la mobilité ou le retard des contaminants (Brouyère *et al.*, 2004b). Dans le cadre de la réalisation de la carte hydrogéologique de Wallonie, des cotes du niveau d'eau allant de 45 à 185 m ont été mesurées dans la nappe des craies de Hesbaye (Hallet *et al.*, 2012 ; Ruthy et Dassargues, 2009).

Les craies constituant l'aquifère, dont la mise en place est due à une transgression (cf. contexte géologique de la Wallonie), sont d'âges campanien et maastrichtien (Crétacé supérieur). Ces craies se trouvent à une profondeur variant de quelques mètres à plus de 70 mètres dans la partie nord-est du bassin. Dans la majorité du bassin, la craie montre une fine couche plus indurée et peu perméable presque continue, qui sépare donc l'ensemble des niveaux sénoniens en deux unités. Une argile à smectite de quelques mètres, la smectite de Herve constitue la couche très peu perméable considérée comme la base de l'aquifère. Avec une pente de 1-1,5%, son pendage nord est très faible. L'aquifère est surmonté de 10 mètres au plus de conglomérat à silex très hétérogène issu des résidus de dissolution de la craie,

comme des phosphates et de l'argile. Localement, quelques mètres de sables tertiaires prennent la place du conglomérat, surtout dans le Nord du bassin. Enfin, le niveau le plus élevé correspond à des dépôts loessiques quaternaires d'épaisseur variable, atteignant plus de 20 mètres (Orban, 2009 ; Brouyère *et al.*, 2004a). On notera que la smectite de Herve, datant du Campanien inférieur, est riche en marcassite et pyrite à sa base (Thorez et Monjoie, 1973). Les craies les plus jeunes, suite à leur émergence avant les transgressions tertiaires ont subi d'intenses altérations continentales, générant la dissolution et une karstification, responsable d'effondrements en surface. La coupe de la fig. 18 reprend toutes ces lithologies. Ces niveaux mésozoïques reposent en discordance sur le socle paléozoïque pénéplané. La faille d'Horion-Hozémont correspond en fait à un prolongement de la Faille Bordière, qui désolidarise le Cambro-Silurien du Brabant des lambeaux tectoniques carbonifères du flanc sud du « synclinorium de Namur ». Ces deux grandes unités constituent le socle sous les craies crétacées, recoupé dans la région de Waremme par des intrusions de tuff pré-mésozoïques qui ont contribué par compaction différentielle à la fracturation de la craie provoquant de plus grandes perméabilités (Hallet *et al.*, 2012).

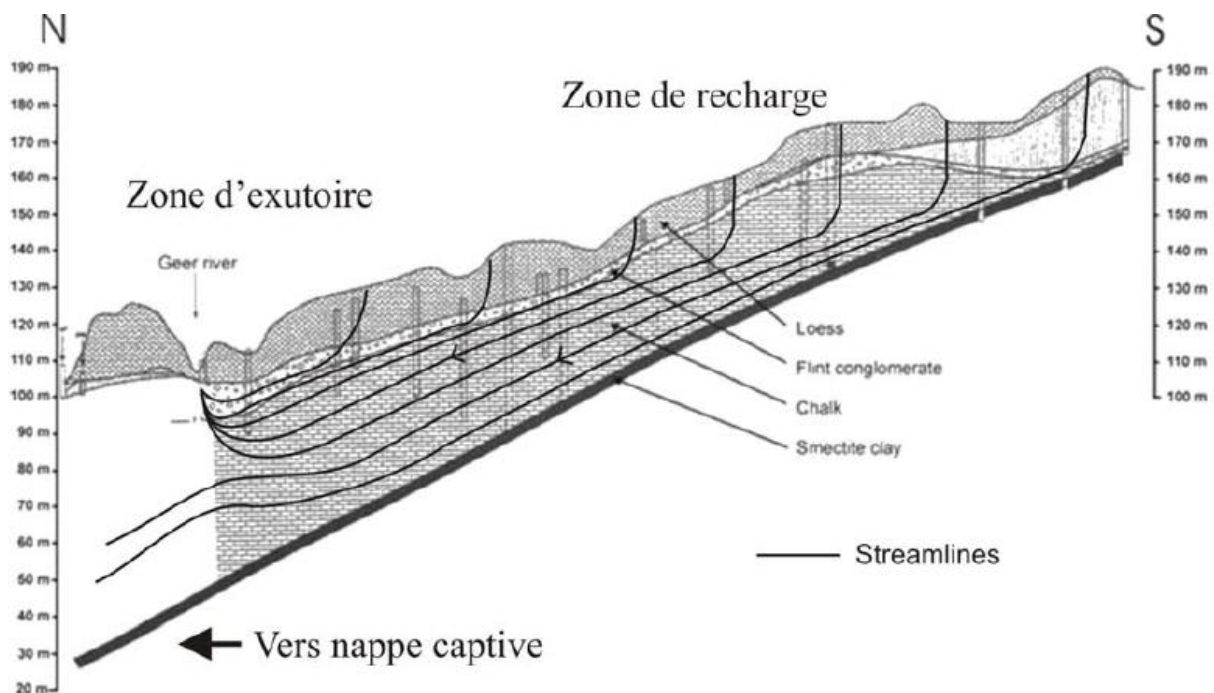


Fig. 18 : Coupe Nord-Sud dans le bassin du Geer avec représentation des écoulements souterrains à l'échelle régionale. La craie est beaucoup plus épaisse au Nord du bassin qu'au Sud (Brouyère *et al.*, 2009).

Les eaux de la nappe des craies de Hesbaye sont de faciès hydrochimique bicarbonaté calcique (fig. 19) et de dureté élevée (35-45 °F). Cela s'explique par la dissolution de la matrice calcaireuse de la craie, qui produit l'ion calcium Ca^{2+} et l'ion bicarbonate HCO_3^- . Les pH mesurés varient entre 6,98 et 7,76. De façon plus générale, dans les eaux comprises dans dépôts marins calcaireux, le pH est neutre à légèrement basique (Hallet *et al.*, 2012; Ruthy et Dassargues, 2009).

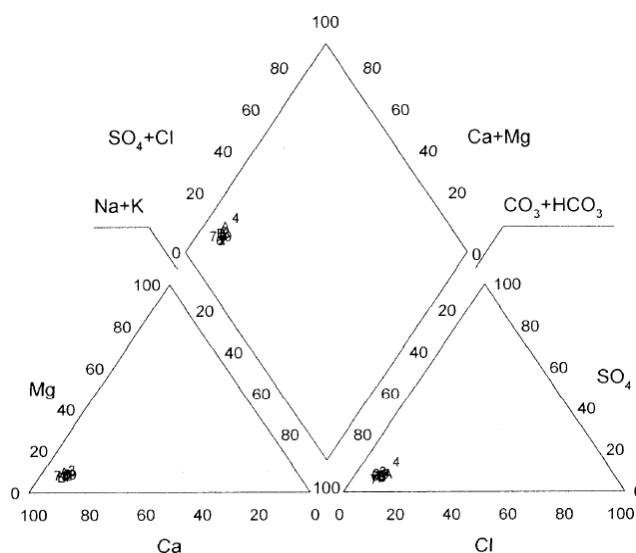


Fig. 19 : Diagramme de Piper pour des prélèvements sur la carte hydrogéologique Waremmes-Momalle & Heers-Borgloon. Le NO_3^- n'est pas repris. Entre 2006 et 2012, ses concentrations mesurées variaient entre 42 et 46 mg/l (Hallet *et al.*, 2012).

VI.2.2 Le nitrate et ses fluctuations dans le bassin du Geer

La masse d'eau M040, qui reprend toute la partie wallonne des craies du bassin du Geer est entièrement comprise dans des zones vulnérables au NO_3^- d'origine agricole : le tiers ouest de cette masse d'eau fait partie de la zone Nord du Sillon Sambre-et-Meuse et le reste appartient à la zone Crétacé de Hesbaye. L'état chimique de cette masse d'eau est d'ailleurs estimé médiocre, le NO_3^- étant le paramètre qui la décline. Cela est d'autant plus valable qu'elles proviennent de prises d'eau liées à la distribution publique d'eau potable mais aussi des ouvrages patrimoniaux : le réseau de mesure est donc bien représentatif de l'ensemble de la masse d'eau. La fig. 20 montre qu'il existe une tendance à la hausse généralisée pouvant atteindre 0,5 mg/(l an). Près de 20% des sites de cette masse d'eau montrent des concentrations dépassant la norme de 50 mg/l (SPW, 2010a). Hallet (1998) a montré que le taux d'augmentation du NO_3^- dans l'aquifère de Hesbaye depuis 1960 variait de 0,1 mg/(l an) dans les zones semi-captives à 1 mg/(l an) dans les zones libres. Les résultats en fonction de la profondeur étaient les suivants : 20 mg/l à la base de l'aquifère et plus de 175 mg/l dans les zones contaminées de son sommet. Depuis 1997, des campagnes de conscientisation sont proposées et des mesures ont été prises à l'encontre de cette contamination, mais du fait des longs temps de transfert au sein de la craie partiellement saturée et du long temps de résidence dans la partie complètement saturée, les hautes teneurs demeurent. Tout contaminant migre rapidement le long des fissures mais est retardé dans l'eau immobile de la matrice (Brouyère *et al.*, 2004b).

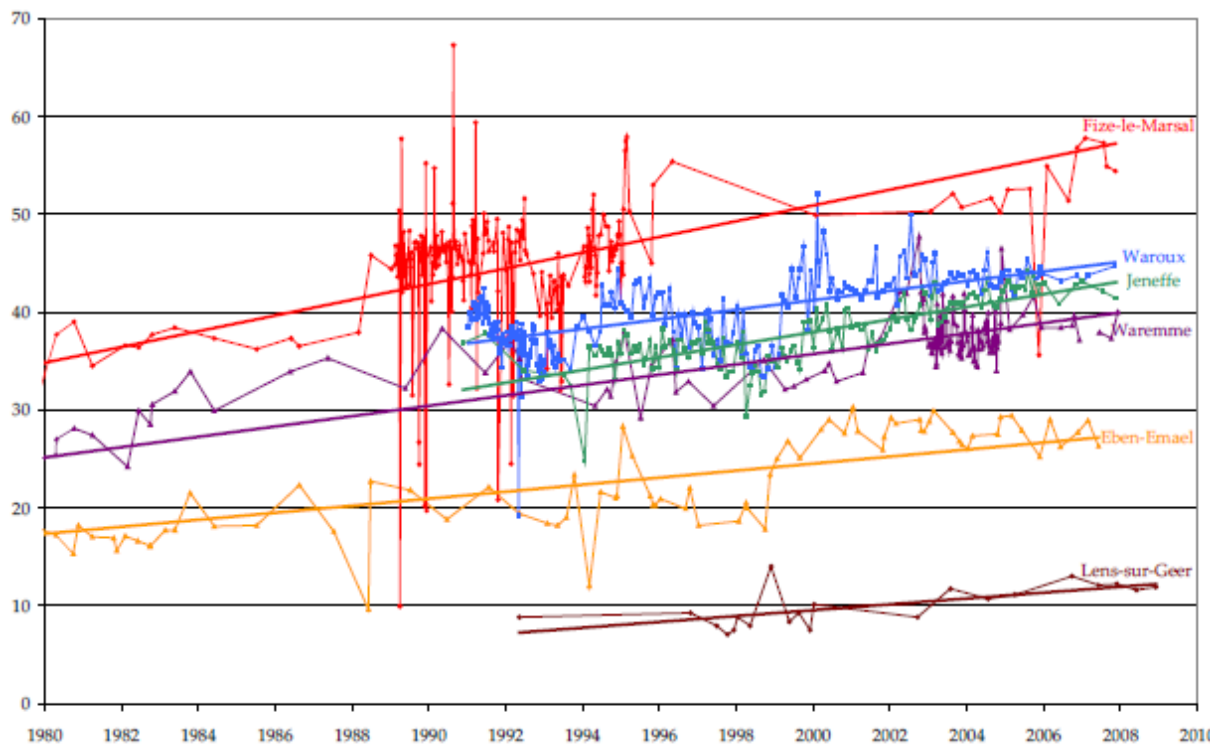


Fig. 20 : Evolution de la concentration en NO_3^- dans la masse d'eau souterraine M040 des craies du Geer dans six localités avec régressions linéaires. Les durées varient entre 16 et 28 ans (SPW, 2010a).

Pour expliquer les baisses de concentration en NO_3^- avec la profondeur observées dans l'aquifère de Hesbaye, Hallet (1998) propose ce qui suit : il n'y a pas eu réduction de NO_3^- , la concentration en O_2 étant supérieure à 4 mg/l et les donneurs d'électron étant absents ; la perméabilité diminue avec la profondeur, engendrant des circulations plus lentes, ce qui concentrerait la contamination en NO_3^- dans les couches les plus superficielles de l'aquifère. En ce qui concerne les variations temporelles, elles pourraient être en lien avec le niveau d'eau : les eaux d'infiltration, qui s'écoulent au travers de la zone partiellement saturée avec des teneurs variant entre 50 et 200 mg(NO_3^-)/l, forment un front de contamination non connecté à la zone totalement saturée dans le cas de faibles hauteurs piézométriques, tandis que lorsque les niveaux d'eau sont élevés, le NO_3^- présent dans cette dernière zone se dilue par dispersion, donnant un niveau de contamination plus faible, aux alentours de 35 mg/l. De fait, en période d'étiage, les données montrent généralement de plus faibles teneurs dans la zone totalement saturée. Inversement, quand le niveau d'eau monte, les concentrations obtenues sont plus élevées : le front de contamination est rapidement atteint et affecte alors la zone totalement saturée (Hallet, 1999).

Ces phénomènes ont pu être confirmés par injection de traceurs dans des couches surincombant la craie totalement saturée : de l'iodure de potassium (KI) a été injecté dans tous les puits utilisés dans le cadre d'une étude réalisée à Bovenistier, dans le bassin du Geer, et récupéré dans un puit central, soumis à un débit de pompage compris entre 3,2 et 6 m³/h. L'iode étant un anion, comme le NO_3^- , son adsorption est très faible, ce qui en fait un traceur conservatif. Trois mois après l'injection, alors que le niveau d'eau commençait à

monter, le traceur a été détecté et sa concentration mesurée a drastiquement augmenté durant les onze mois qui ont suivi, aux cours desquels la hauteur piézométrique s'est élevée de façon régulière. S'en est suivie une période de 10 mois qui a vu le niveau d'eau fluctuer et la concentration en I^- augmenter mais en dents de scie. La rhodamine WT, un oxyde de méthylène, a été injectée dans le conglomérat. Ce composé est souvent adsorbé par des matériaux argileux mais la forte teneur sableuse du conglomérat permet de négliger toute sorption. A nouveau, les premières arrivées dans le puits de mesure correspondent au commencement de la montée du niveau d'eau (Brouyère *et al.*, 2004b). En moyenne, il a été mesuré que le NO_3^- percolait d'un mètre par an dans le sol limoneux hesbignon, d'où une arrivée tardive dans la zone totalement saturée des craies (Hallet et Monjoie, 1996).

VI.2.3 Datation isotopique des eaux de l'aquifère en rapport avec leurs teneurs en nitrate

Afin de comparer les données de NO_3^- en fonction du temps, les eaux souterraines des craies de Hesbaye ont été datées à l'aide du tritium 3H , isotope radioactif de l'hydrogène. Sa demi-vie, de $12,43 \pm 0,05$ ans, et sa teneur s'expriment en unité tritium UT. Un UT est égale à un atome de 3H pour 10^{18} atomes totaux d'hydrogène, ce qui correspond à 0,118 Bq/l. Avant les essais thermonucléaires aériens, la concentration atmosphérique demeurait constante et très basse : 5-10 UT. Ces teneurs ont alors augmenté pour atteindre un pic de 6000 UT approximativement dans l'hémisphère nord durant les étés 1962 et 1963. Depuis la fin des essais aériens vers 1965, ces concentrations décroissent de façon exponentielle pour atteindre un palier de 10-20 UT. Rappelons que c'est depuis 1960 que les épandages de fertilisants azotés ont commencé à avoir lieu massivement. Les concentrations en 3H ont ici été déterminées en mesurant le rayonnement beta émis par dégradation du tritium en hélium (He). Hormis le NO_3^- , tous les autres éléments majeurs ont également été dosés (Orban *et al.*, 2006).

Dans cette optique, 41 échantillons ont été prélevés en 2004 et 2005, aussi bien dans la région wallonne que flamande et aussi bien en contexte de nappe libre que de nappe captive. Les choix des points d'échantillonnage ont eu pour critères la profondeur et la distribution spatiale notamment. Les concentrations en 3H montrent des valeurs très variables, entre la limite de détection et 14,7 UT, qui sont représentées sur la fig. 21, qui permet de distinguer trois zones (Orban *et al.*, 2006) :

- La zone la plus septentrionale, au Nord du bassin du Geer, le tritium montre des concentrations proches de l'unité, caractéristiques d'une eau infiltrée avant 1960. Dans le Nord du bassin du Geer, les concentrations, sans être si faibles, ne dépassent pas 10 UT.
- Le Sud-Ouest de l'aquifère comprend des eaux chargées en 3H , qui s'élève entre 5 et 14 UT, ce qui est propre à la période qui a suivi les essais aériens, après les années 1960.

- L'Est et le Nord-Est du bassin de Geer présente des concentrations comprises entre 2 et 6 UT, ce qui semble indiquer un mélange entre des eaux infiltrées avant et après les années 1960.

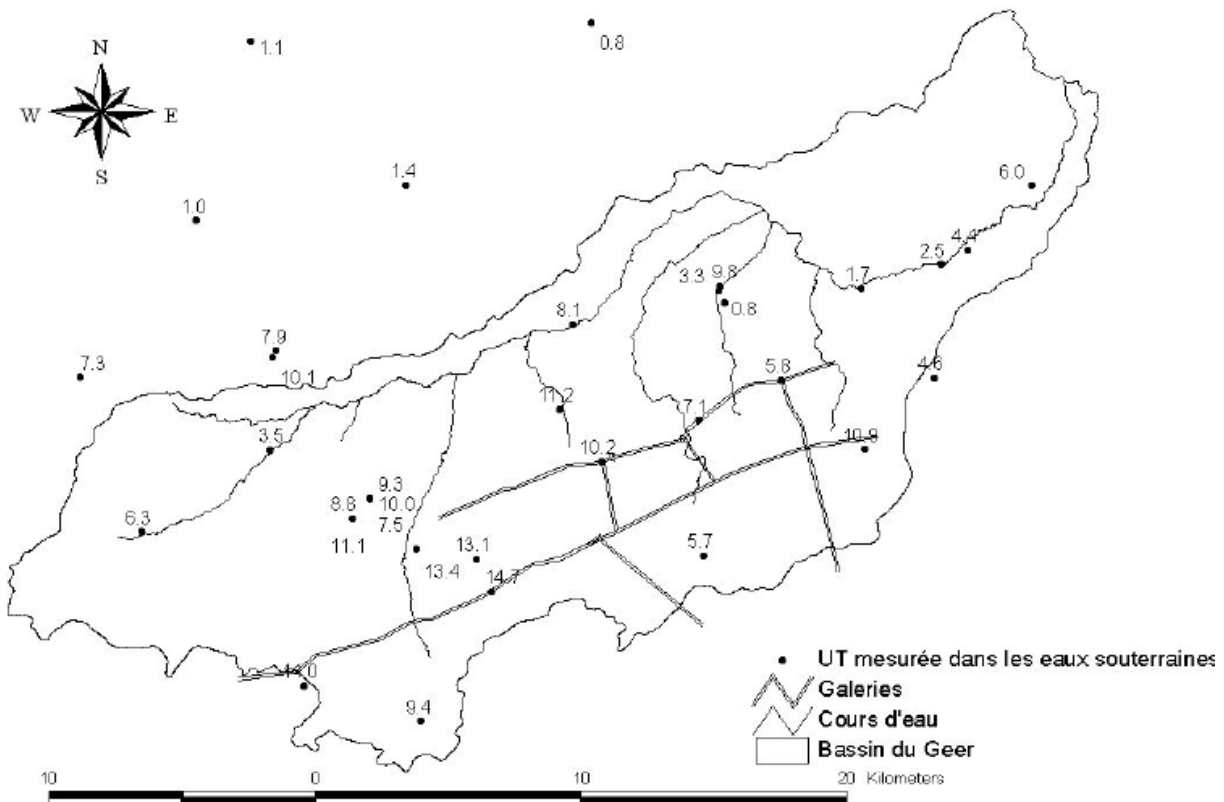


Fig. 21 : Concentrations en tritium dans l'aquifère des craies de Hesbaye en unités tritium UT (Orban *et al.*, 2006)

Le même découpage se dessine au vu des concentrations en NO_3^- (Orban *et al.*, 2006) :

- Au Nord du bassin, les concentrations sont nulles ou presque : ces eaux ne sont pas contaminées et se sont infiltrées avant les importants épandages azotés. La partie nord du bassin montre des teneurs toujours inférieures à 50 mg/l.
- Le Sud-Ouest de la nappe des craies montre des valeurs comprises entre 30 et 90 mg/l : ces eaux sont affectées par les abondantes activités agricoles. Par ailleurs, les plus fortes tendances à la hausse sont observées dans le centre du bassin du Geer, où l'agriculture est la plus développée (Brouyère *et al.*, 2009).
- Toutes les mesures faites dans l'Est du bassin donnent des résultats proches de 25 mg/l. Cette situation intermédiaire ne va pas à l'encontre d'un éventuel mélange d'eaux vieilles et jeunes.

L'extrême Nord de l'aquifère comprenant des eaux infiltrées avant l'utilisation abondante d'azote dans les fertilisants, il ne permet pas de mettre en évidence une quelconque réduction du NO_3^- , qui n'a probablement jamais affecté ces eaux. Dans la partie nord du bassin, toujours en Flandre, on trouve par contre des points intéressants : les échantillons 15 et 16 localisés à Bovelingen dans la commune de Heers (SW du Limbourg), montrent ainsi

une absence de NO_3^- pour des eaux pourtant relativement jeunes, chargées en ^3H respectivement à hauteur de 7,9 et 10,1 UT. La partie flamande de l'aquifère des craies de Hesbaye est globalement captive sous les sables argileux et argiles sableux d'âge essentiellement éocène (Yprésien – Lutétien) et au niveau de Heers, les conditions sont effectivement celles d'une nappe captive ; l'oxygène dissous peut alors atteindre des niveaux bas permettant la réduction du NO_3^- (Orban *et al.*, 2006). Ces deux points montrent de plus des concentrations anormalement élevées en SO_4^{2-} : respectivement 115,1 et 112,7 ppm pour une moyenne de 55,2 ppm sur les 33 échantillons soumis au dosage du SO_4^{2-} ; hormis ces deux valeurs, une seule dépasse 80 ppm. Ces remarques vont dans le sens d'une réduction autotrophe du NO_3^- par oxydation de minéraux sulfureux. La marcassite FeS_2 peut être riche dans les craies et s'altère très facilement en sulfate de fer, la mélantérite $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Les électrons perdus par le soufre pourraient être captés par l'azote par réaction rédox. La mélantérite est très soluble dans l'eau, ce qui expliquerait la production de SO_4^{2-} . On notera que ce minéral secondaire se forme également par oxydation de la pyrite. En ce qui concerne le reste du bassin du Geer, même si, comme indiqué plus haut, les concentrations en O_2 n'étaient pas inférieures à 4 mg/l en 1997 et 1998, il n'est pas impossible que le NO_3^- soit réduit actuellement : comme le montre la fig. 22, les eaux étaient particulièrement basses dans la région de Waremme-Heers ces années-là et leur niveau n'a depuis lors plus jamais atteint de si basses cotes. L'oxygène dissous a donc pu être légèrement dilué par apport d'eau moins riches en O_2 , surtout entre 2000 et 2006.

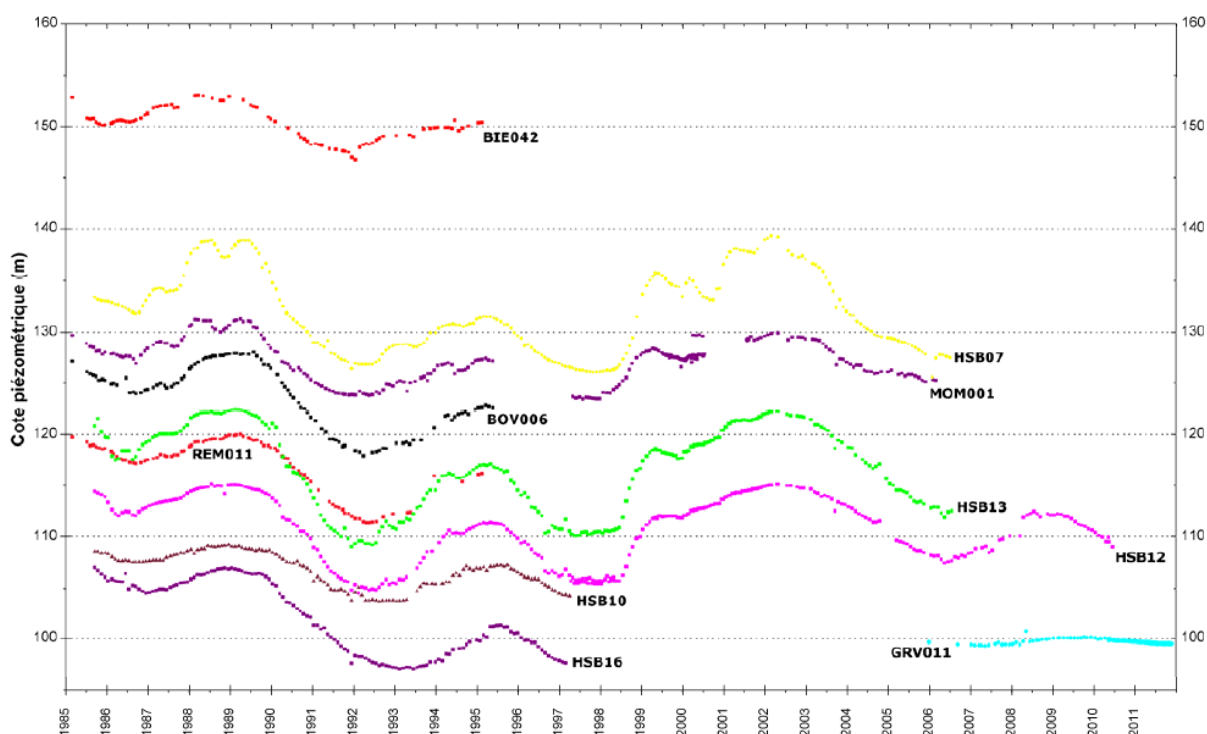


Fig. 22 : Fluctuations piézométriques au niveau des puits situés en Wallonie sur la carte 41/3-4 Waremme-Momalle & 33/7-8 Heers-Borgloon (Hallet *et al.*, 2012). Les fluctuations pour la partie flamande de cette carte ainsi que celles pour les deux parties de la carte 34/5-6 Tongeren-Herderen confirment le fait que les hauteurs piézométriques étaient particulièrement faibles en 1997 et 1998.

VI.2.4 Conclusion concernant les craies du bassin du Geer

A l'extrême nord du bassin du Geer, tout porte à croire qu'il y a réduction autotrophe du NO_3^- par oxydation de minéraux sulfurés. Le Sud-Ouest du bassin, qui présente essentiellement des conditions de nappe libre, montrent des teneurs élevées en NO_3^- mais tout processus de réduction ne doit pas être écarté : même si les conditions plus oxygénées empêchent une grande efficacité du processus, les minéraux sulfurés de la craie agissent peut-être, ne serait-ce que très localement.

VI.3 Potentiel de réduction du nitrate dans les craies du bassin de Mons

VI.3.1 Contextes géologique et hydrogéologique

Les masses d'eau souterraine correspondant à la craie crétacée du Hainaut sont les suivantes :

- E030 (craies de la Haine – dans le Bassin de Mons)
- E032 (craies de la Deûle – dans le Tournaisis).

Dans le bassin de Mons, parfois décrit comme un synclorium de direction générale E-W, des variations d'épaisseur de la craie importantes ont été révélées, probablement engendrées par des mouvements « halocinétiques » : des manifestations tectoniques peuvent avoir lieu en présence d'évaporites, qui sont ici des anhydrites du socle paléozoïque (Dassargues et Monjoie, 1993). La Haine et la Deûle, affluents de l'Escaut, s'écoulent également en France. Comme le montrent les fig. 2 et 3 en annexe, les craies crétacées du Hainaut constituent le prolongement nord-est de celles du Bassin de Paris et font partie, comme les autres masses d'eau de ce bassin, du district hydrographique international de l'Escaut. Or, dans le Nord de ce bassin, à proximité de la frontière, au niveau de la Deûle, la réduction du NO_3^- a été mise en évidence par mesure des rapports isotopiques de l'azote du nitrate entre Douai et Lille, où l'aquifère crayeux est composé de couches du Crétacé supérieur datées du Turonien supérieur au Maastrichtien. Là où la nappe n'est pas recouverte de couche argileuse, elle est essentiellement libre, alors qu'elle est essentiellement captive sous les argiles tertiaires et les alluvions argilo-sableuses quaternaires (Mariotti *et al.*, 1988). Dans la partie belge de cette grande unité crayeuse, les couches de celle-ci sont datées du même âge et recouvertes des mêmes niveaux (argiles yprésiens partiellement sableux de la Formation de Kortrijk notamment) mais sont également libres à certains endroits (SPW, 2006 ; 2010b). La fig. 23 donne les concentrations en NO_3^- dans la masse d'eau souterraine E030, qui représente pratiquement 90% de la surface totale des deux masses d'eau. La couverture représentée correspond en fait aux parties imperméables de cette couverture, largement prédominantes. La seule valeur inférieure à 10 mg/l correspond à une zone captive et toutes les valeurs supérieures à 40

mg/l sont situées dans une zone où la nappe est libre. Concernant le territoire français, Mariotti *et al.* (1988) ont obtenu les résultats et interprétations exposés ci-dessous.

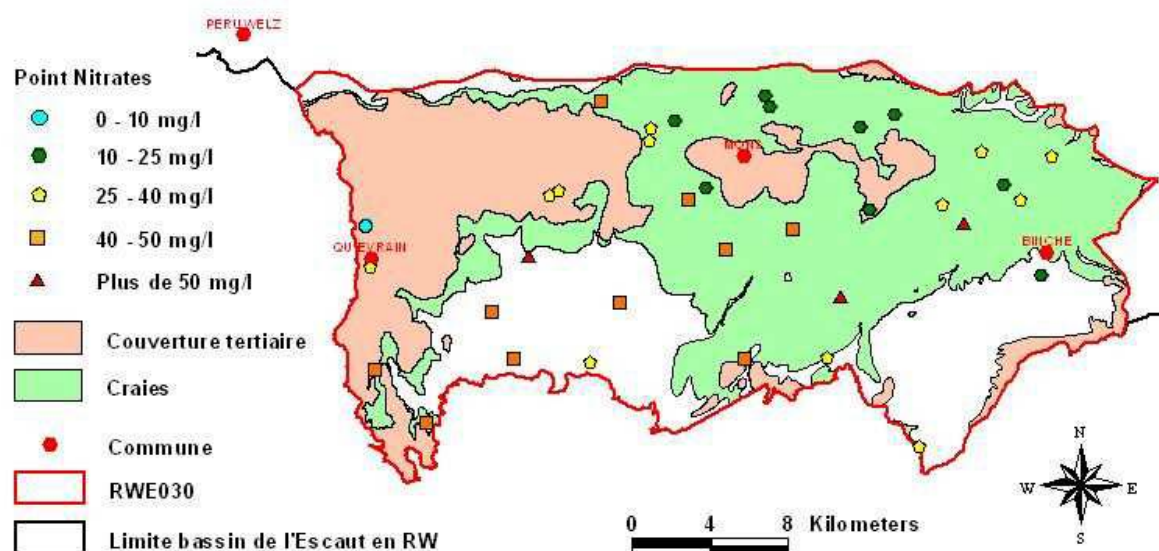


Fig. 23 : Concentrations en NO_3^- dans la masse d'eau E030 pour la période 2000-2002 (SPW, 2010b).

VI.3.2 Mise en évidence de la réduction du nitrate dans la région de Lille (prolongement du bassin de Mons)

Les analyses isotopiques ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre de masse de type Finnigan Mat Delta E, comprenant plusieurs collecteurs d'ion et un double système d'injection équipé pour un passage rapide de la référence à l'échantillon. La précision analytique est de plus de 2‰ (Mariotti *et al.*, 1988). Les rapports isotopiques se mesurent à l'état gazeux. Le NO_3^- est en effet converti en gaz N_2 afin de mesurer les rapports isotopiques. Pour cela, la méthode du nitrate d'argent solide AgNO_3 a été utilisée (Xue *et al.*, 2009), ce composé permettant d'obtenir facilement le diazote. Les échantillons ont été filtrés avec une membrane de $0,45\mu\text{m}$ avant de passer dans des colonnes à résine pour la purification et l'extraction du NO_3^- . Le chlorure d'hydrogène HCl et l'oxyde d'argent Ag_2O ont alors été ajoutés et le chlorure d'argent AgCl produit a été extrait par filtration. La solution a ensuite été séchée sous vide à l'état congelé, produisant le AgNO_3 , converti en gaz N_2 .

En faisant l'hypothèse que la réduction du NO_3^- est le seul processus de fractionnement isotopique, que le système aquifère est considéré comme fermé et que le facteur de fractionnement reste constant, l'équation de Rayleigh peut être utilisée (Zhang *et al.*, 2012):

$$\delta_s = \delta_{s0} + \epsilon \ln(C/C_0) \quad (15)$$

Avec : δ_s la composition isotopique au temps t ;

δ_{s0} la composition isotopique initiale ;

C la concentration en NO_3^- ;

C_0 la concentration initiale en NO_3^- ;

ϵ le facteur d'enrichissement isotopique de la réaction

Les mesures de variations de l'abondance des isotopes naturels de l'azote se font selon le calcul suivant (Zhang *et al.*, 2012):

$$\delta^{15}\text{N} \text{‰} = [(R_{\text{échantillon}}/R_{\text{standard}}) - 1] 1000 \quad (16)$$

Avec : $R = [^{14}\text{N}^{15}\text{N}/^{14}\text{N}^{14}\text{N}]$

Dix puits ont été étudiés dans la zone libre de la nappe, donnant les résultats de la table 1 (annexe) concernant les données du NO_3^- . Aucune réduction du NO_3^- n'a été observée : il n'y a en effet aucune tendance de diminution de la concentration avec l'enrichissement en isotope lourd ^{15}N . Cependant, deux zones peuvent être distinguées :

- une zone sud (UC6 à 10 : unconfined), essentiellement agricole, où les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ sont comprises entre +3 et +7‰, avec une moyenne de +5‰
- une zone nord (UC1 à 5), essentiellement urbaine, où les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ sont généralement comprises entre +8 et +10‰, atteignant à une reprise +13,3‰, avec une moyenne de +9,9‰

La zone sud est soumise à un important épandage de fertilisants et ces derniers sont caractérisés par de faibles teneurs en isotope lourds ^{15}N , comprises entre 0 et +3‰, ce qui contribue aux valeurs si faibles de $\delta^{15}\text{N}$. Par contre, la zone nord est soumise à une pollution en azote d'origine domestique. En effet, les pollutions organiques, de type domestique avec les réseaux d'égouttage, ou agricole avec le fumier, sont responsables d'un enrichissement en ^{15}N : l'ammonium NH_4^+ issu de la minéralisation de la matière organique, se volatilise partiellement en ammoniac NH_3 , ce qui enrichit le NH_4^+ résiduel en ^{15}N . Pour peu que le NH_4^+ soit oxydé en nitrite NO_2^- puis NO_3^- , le NO_3^- montre alors des rapports isotopiques élevés (Mariotti *et al.*, 1988).

Les puits E1 à E4 sont disposés exactement sur la limite libre-captif selon la ligne de courant et les puits UC1 et UC2 (unconfined) permettent la comparaison avec la partie libre de la nappe. La disposition des puits est montrée à la fig. 24. Les résultats sont présentés à la table 2 en annexe. Une barrière redox se devine clairement au vu des teneurs en NO_3^- et des compositions isotopiques. Sa concentration est supérieure à 95 mg/l en conditions de nappe libre, et régulièrement inférieure à 75 mg/l en conditions de nappe captive, avec une diminution nette le long de la ligne de courant, pour atteindre 5 mg/l. Au niveau isotopique, on observe un enrichissement important en ^{15}N , passant de 8,7 à 24,8‰. Les données de potentiel redox et d'oxygène dissous sont également en accord avec des conditions plus réductrices dans le sens du courant : Eh est supérieur à 175 mV en conditions de nappe libre et régulièrement inférieur à 140 mV où la nappe est captive ; caractère de plus en plus anoxique dans la partie captive selon le sens du courant.

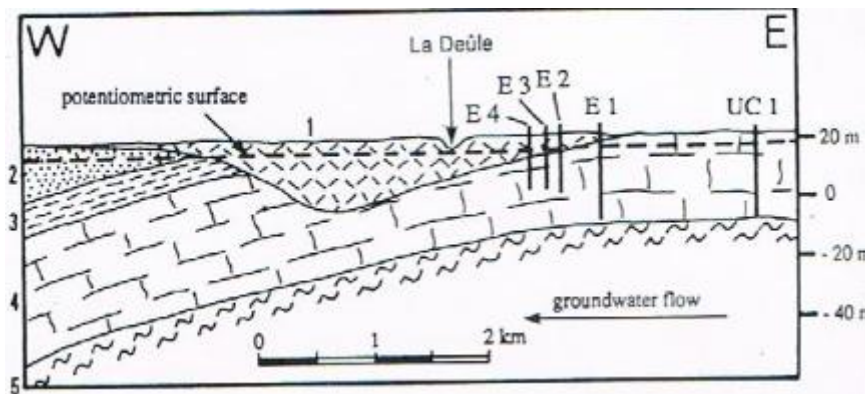


Fig. 24 : Coupe géologique dans la localité d'Emmerin (S de Lille). Unités lithostratigraphiques : 1, alluvions de la Deûle (Quaternaire) ; 2, sables (Thanétien) ; 3, argiles (Thanétien) ; 4, craie (Séno-Turonien) ; 5, marnes (Turonien moyen) Le Sénonien est une dénomination qui reprend les quatre derniers étages du Crétacé supérieur (Mariotti *et al.*, 1988).

La fig. 25 correspond aux données de la table 2. La composition isotopique diminue avec la teneur en NO_3^- . Le graphique semi-logarithmique permet de vérifier que la relation (15) est bien d'application. La plus haute teneur a été retenue pour C_0 (27,7 N- NO_3^- mg/l au puits UC2). Les puits UC1 et UC2 sont utilisés comme référence et en les négligeant, une relation très semblable est obtenue : $\delta^{15} = 24,1 - 5 \ln \text{N-NO}_3^-$ ($r = 0,97$) (Mariotti *et al.*, 1988).

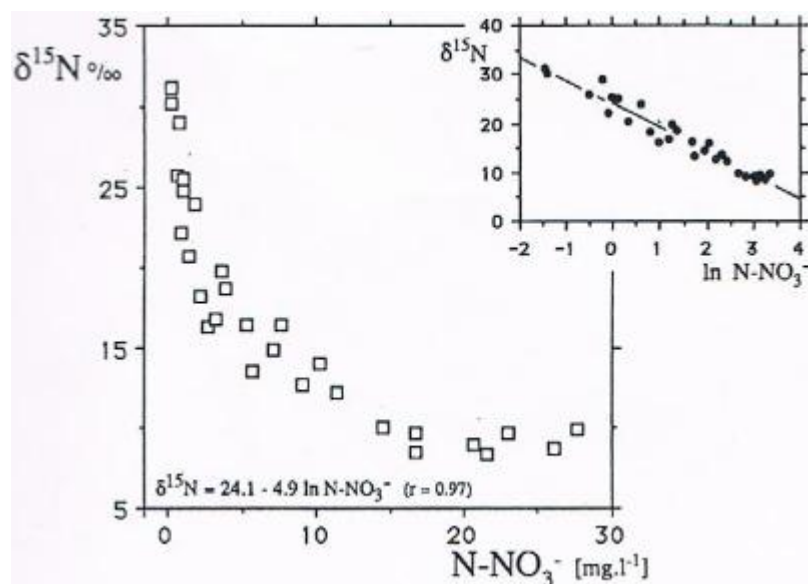


Fig. 25 : Relation entre la concentration en nitrate et la composition isotopique de l'azote du nitrate à Emmerin et La Carnoye. Le graphe semi-logarithmique met en évidence la relation du premier degré. L'équation de la droite de régression est : $\delta^{15} = 24,1 - 4,9 \ln \text{N-NO}_3^-$ ($r = 0,97$) (Mariotti *et al.*, 1988).

Les mêmes données prises avec l'inverse de la teneur en N-NO_3^- (fig. 26) ne se disposent pas selon une corrélation linéaire, ce qui renforce l'hypothèse d'un processus redox plutôt qu'une dilution par des eaux pauvres en NO_3^- et enrichies en ^{15}N . Un mélange avec une eau soumise à une pollution agricole (donc enrichie en ^{15}N) et qui serait pauvre en NO_3^- , donnerait une relation linéaire entre $\delta^{15}\text{N}$ et $[\text{N-NO}_3^-]^{-1}$. De plus, les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$, qui atteignent plus de +31‰, sont en désaccord avec des eaux de ce type (Mariotti *et al.*, 1988), où cet enrichissement, quelles que soient les conditions climatiques, est généralement compris entre +10 et +20‰, cette dernière valeur étant rarement dépassée (Heaton, 1986).

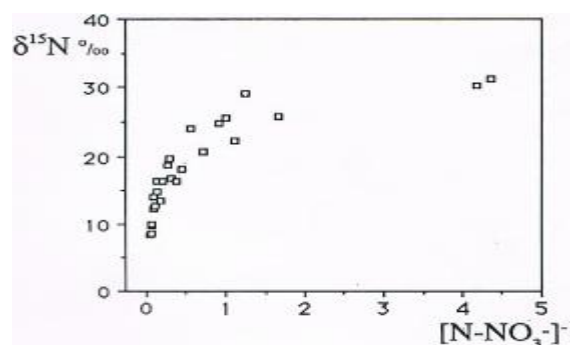


Fig. 26 : Relation entre la composition isotopique de l'azote du nitrate et l'inverse de la concentration en NO_3^- à Emmerin et La Carnoye. La relation n'étant pas linéaire, elle ne représente pas une courbe de mélange entre deux sources de NO_3^- (Mariotti *et al.*, 1988).

Enfin, le dernier argument en faveur d'une réduction du NO_3^- est la relation qui lie les teneurs en N-NO_3^- et celles en Fe^{2+} et Mn^{2+} , visibles à la fig. 27. Dans la séquence diagénétique (fig. 5), le NO_3^- étant l'oxydant précédant le Mn^{4+} et le Fe^{3+} , il est très peu concentré là où le Fe et le Mn voient leurs concentrations augmenter : là où ces éléments, d'abord inclus dans les minéraux de la roche, se dissolvent en se réduisant par oxydation de la matière organique. Inversement, l'eau riche en NO_3^- , n'ayant pas consommé tout le NO_3^- , n'est pas soumise à la dissolution du Fe et Mn. La table 2 donne des teneurs en C organique dissous qui sont les plus élevées là où la réduction du NO_3^- est la plus intense, au niveau de la barrière redox, de E2 à E4 (Mariotti *et al.*, 1988). Il semblerait donc qu'une réduction de type minéral, par oxydation des cations de la roche, soit couplée à une dénitrification à proprement parler.

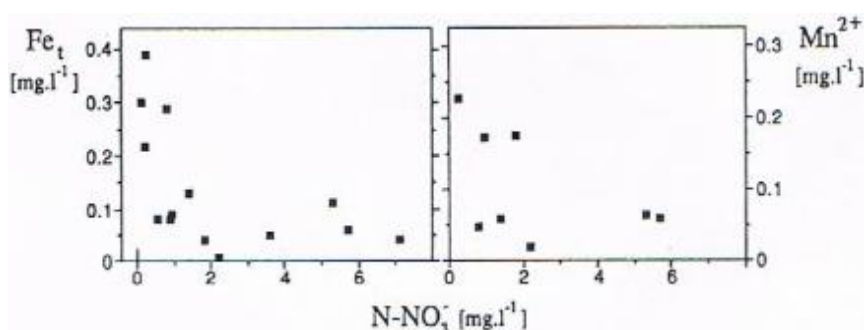


Fig. 27 : Relations entre la concentration en N-NO_3^- et les teneurs en Fe et Mn dissous dans les puits de la localité de La Carnoye. (Mariotti *et al.*, 1988)

En termes d'écoulement de l'eau, les auteurs ont décrit les conditions optimales de l'activité bactérienne : la capacité de rétention représente plus de 90% de la porosité totale de l'aquifère crayeux. L'eau contenue dans ces pores est pratiquement immobile, à tel point que les processus redox, régis par les microorganismes fixés aux parois de ces pores, peuvent être complets. Par ailleurs, cela crée un gradient de concentration en NO_3^- , celui-ci étant moins éliminé dans les directions ne coupant pas ces pores, et il y a diffusion moléculaire avec la capacité de rétention agissant comme puits de NO_3^- (Mariotti *et al.*, 1988).

Dans la localité de Flers, quatre puits, également situés sur la limite libre-captif, ont été échantillonnés, avec deux autres ouvrages en conditions de nappe libre comme référence. De nouveau, une relation linéaire nette existe : $\delta^{15}\text{N} = 17,8 - 5 \ln \text{N-NO}_3^-$ ($r = 0,94$). Ces données ont été obtenues en négligeant trois outliers dont la concentration très faible était de 0,05 mg/l (N-NO_3^-). Une deuxième droite de régression, très semblable, a été obtenue en prenant ces points en compte : $\delta^{15}\text{N} = 17,7 - 4,8 \ln \text{N-NO}_3^-$ ($r = 0,91$). Le coefficient de corrélation r est simplement légèrement plus faible. Dans les deux situations, le facteur d'enrichissement isotopique ϵ est de l'ordre de -5‰ comme à Emmerin et La Carnoye. Pour les très faibles concentrations, le rapport isotopique a été mesuré en « dopant » les échantillons avec une quantité donnée de nitrate ayant une composition isotopique connue (Mariotti *et al.*, 1988).

Dans cette même région comprise entre Douai et Lille, dans la zone de nappe tout à fait captive, l'étude isotopique des eaux de l'aquifère crayeux a donné les résultats de la table 3 (annexe). La couverture argileuse atteint par endroits une épaisseur de 60 m et la surface libre de la nappe est comprise entre 10 et 30 m sous la surface du sol. Le NO_3^- est très peu élevé, avec une concentration moyenne de 0,06 mg/l (N-NO_3^-) et le $\delta^{15}\text{N}$ est généralement négatif. Les auteurs, sur base de la comparaison avec des mesures faites dans le même aquifère crayeux en Champagne, font l'hypothèse que ces eaux sont vieilles et donc non chimiquement modifiées par les pratiques agricoles. Ces faibles valeurs de $[\text{NO}_3^-]$ ne peuvent en tout cas pas être dues à un processus de réduction, auquel cas, l'azote serait nettement plus riche en isotope lourd ^{15}N (Mariotti *et al.*, 1988).

VI.3.3 Conclusion concernant les craies du bassin de Mons

La continuité géologique et hydrogéologique de part et d'autre de la frontière belgo-française laisse penser que les processus redox observés dans la région de Lille doivent également avoir lieu dans le bassin de Mons. Des études expérimentales pourraient donc confirmer que le NO_3^- y est bien éliminé, probablement à la fois par réduction de types autotrophe et hétérotrophe.

VI.4 Potentiel de réduction du nitrate dans la masse d'eau souterraine des calcaires du Tournaisis

La masse d'eau souterraine E060 correspond aux roches essentiellement carbonatées de la région du Tournaisis et reprend une partie de l'aquifère des « Calcaires Dévono-Carbonifères du bord nord du Synclinorium de Namur ». La masse d'eau E013 comprend le prolongement est de ces calcaires et la limite correspond approximativement à l'anticlinal de Frasnes, qui sépare deux zones où le régime d'exploitation est différent (SPW, 2006). L'ensemble de ces calcaires et dolomies représente une des principales ressources en eau de Belgique et du Nord de la France : ils fournissent près du quart des eaux captées en Wallonie. En effet, les joints, fractures, diaclases, failles et la stratification leur confèrent une bonne perméabilité et l'importante karstification a formé des zones de circulation préférentielle. Le synclinorium n'en est pas un à proprement parler, ce qui était considéré comme son bord nord est désormais appelé unité parautochtone de Namur. Ces calcaires atteignent un maximum d'extension, 30 km, dans le Tournaisis. Les limites de cette masse d'eau et ses contacts avec d'autres masses d'eau sont montrées aux fig. 1 (annexe) et 28. La fig. 4 en annexe montre les zones où elle est recouverte par d'autres masses d'eau. La limite est borde Tournai tandis que la limite ouest correspond à la frontière française. Le Tournaisis désigne une région limitée au Sud et à l'Ouest par la frontière française, au Nord par la limite nord des calcaires carbonifères du parautochtone de Namur et à l'Est par les communes de Frasnes-lez-Anvaing, Leuze-en-Hainaut et Péruwelz. Le bassin hydrographique principal de cette région est celui de l'Escaut-Lys, où l'aquifère affleure (Bougard *et al.*, 2009).



Fig. 28 : Limites de la masse d'eau souterraine E060 et contacts avec les masses d'eau voisines. La masse d'eau E060 s'étend sur 391,6 km². On trouve au NE la masse d'eau E160 du Socle du Brabant et à l'E la masse d'eau E013 des Calcaires de Péruwelz-Ath-Soignies (SPW, 2006).

VI.4.1 Description lithostratigraphique de la masse d'eau

Auparavant, les calcaires noduleux de la Formation de Rhisnes, du sommet du Dévonien, étaient considérés comme le niveau inférieur de l'aquifère, les couches schisteuses du Frasnien constituant le mur (SPW, 2006). Dernièrement, ce sont plutôt les schistes et calcschistes de la Formation de l'Orient (Hastarien), qui ont été considérés comme couche de base, peu perméable, de l'aquifère. La Formation de Tournai (Ivorien) constitue la première de l'aquifère, elle présente des calcaires argilo-siliceux. Ces calcaires sont des micrites peu argileuses sauf à la base. L'épaisseur est comprise entre 134 et 145 mètres. Parfois considérée comme étant à cheval sur le Tournaisien et le Viséen, la Formation d'Antoing, épaisse d'environ 270 m, est de même nature mais montre des joints de stratification très argileux. Le Gras Délit, passée d'argillite atteignant jusqu'à 20 cm d'épaisseur, sépare ces deux Formations. Le reste du Viséen est formé de calcaires et dolomies constituant la Formation de Pecq, épaisse de 70 m approximativement et nettement plus aquifère que les précédentes (Hennebert et Doremus, 1997), puis de calcaires plus francs s'achevant sur des lithologies argileuses qui annoncent le Silésien et ses schistes qui définissent le toit de l'aquifère (SPW, 2006). Au niveau de Tournai et Antoing notamment, c'est l'aquiclude argileux de remplissage du Hainaut, du Crétacé inférieur, qui donne le toit de l'aquifère, le Silésien étant absent (Bougard *et al.*, 2009) : durant le Dinantien, la partie axiale du massif de Londres-Brabant était partiellement émergée (Bless *et al.*, 1980), ce qui expliquerait la lacune stratigraphique. La fig. 5 (annexe) reprend un tableau lithostratigraphique qui précise les unités hydrogéologiques et qui est valable pour la région Hertain-Tournai.

Dans l'Ouest du parautochtone de Namur, les failles normales E-W permettent de diviser l'aquifère en quatre zones. Une carte structurale est montrée en fig. 6 (annexe). Dans la zone de Pecq-Roubaix, l'aquifère est globalement couvert par des terrains peu perméables méso-cénozoïques, d'une dizaine de mètres environ, notamment les argiles yprésiennes ; cela lui donne un caractère captif. Cette couverture est moins épaisse et plus perméable dans la zone de Frasnes-Péruwelz-Seneffe, conférant à l'aquifère un caractère semi-captif à libre (Bougard *et al.*, 2009). Enfin, entre Tournai et Ramegnies-Chin, la couverture peu perméable est absente (FPMs, 1998). La dernière zone n'apparaît que dans la partie est de l'aquifère des calcaires du parautochtone de Namur, c'est-à-dire au niveau de la masse d'eau E013. Il existe deux terrains de couverture peu perméables : les argiles et argiles sableuses de la Formation de Kortrijk (Yprésien), qui recouvrent notamment toute la partie nord de la masse d'eau ; et les marnes de la Formation du Vert-Galand (Turonien), qui constituent un manteau presque continu au-dessus du socle paléozoïque (SPW, 2006). La fig. 7 (annexe) donne la répartition des zones où la nappe est recouverte par au moins une de ces couches.

L'alimentation de la nappe s'effectue de deux façons : (1) via les eaux météoriques dans les zones d'affleurement des calcaires et dans les zones à couverture perméable que forment les sables thanétiens, les limons et alluvions quaternaires ; (2) ainsi que par drainance dans les zones où le socle paléozoïque est surmonté par les marnes turoniennes, semi-

perméables. On notera que la zone de Pecq-Roubaix est peu réalimentée par les eaux de pluie, contrairement à celle de Frasnes-Péruwelz-Seneffe (Bougard *et al.*, 2009).

VI.4.2 Caractéristiques hydrochimiques de la masse d'eau

Les eaux de ces calcaires sont de type bicarbonaté calcique et montrent une forte conductivité électrique notamment due à leur importante teneur en Ca, également responsable de leur dureté élevée, qui a par le passé très légèrement dépassé la norme wallonne de 67,5°F. Le pH est légèrement alcalin, ce qui est logique dans une lithologie calcareuse. Au vu de la base de données BD Hydro, il n'y a qu'au niveau de Tournai et Pecq (au Nord de Tournai), deux communes adjacentes situées approximativement au cœur de l'étendue de la masse d'eau, que ces eaux contiennent relativement peu d'oxygène (respectivement moyennes de 1,4 et 1,43 mg/l pour 3 et 11 échantillons prélevés entre les périodes 2010-2012 et 2007-2010), ce qui favorise les processus de réduction du NO_3^- . La masse d'eau en général est caractérisée par des teneurs élevées en Fe et Mn, qui dépassent parfois largement les normes de potabilité. Une partie du Fe pourrait être issue de l'oxydation de la pyrite lors de la réduction du NO_3^- . Le caractère manganésifère est aussi à souligner : la réduction du NO_3^- peut avoir lieu par oxydation du Mn^{2+} . Les sulfates sont concentrés et dépassent parfois la norme de potabilité de 250 mg/l ; ils pourraient être produits par oxydation du S de la pyrite. Les concentrations en NO_3^- vont également dans ce sens : elles sont généralement très faibles, parfois inférieures à la limite de quantification (Bougard *et al.*, 2009). Seuls quelques ouvrages ont montré des teneurs en NO_3^- dépassant la norme, situés à proximité de Tournai dans la zone très réduite de recharge directe. La qualité d'eau est estimée médiocre, principalement à cause du Fe. Il est d'origine cependant naturelle, cette masse d'eau est d'ailleurs peu polluée par les activités anthropiques. Elle subit en effet peu de pressions en surface grâce à ses couvertures peu perméables (SPW, 2006). Lors d'une étude des compositions isotopiques, un puits de pompage en contexte de nappe libre, atteignant une profondeur de 155 m dans cette masse d'eau, crépiné de 115 m à la base, au niveau de Mouscron, a été investigué en 2005 : la teneur en tritium ^3H y était de 3,4 UT, ce qui semble indiquer un mélange entre des eaux infiltrées avant et après les années 1960. La totalité de ces eaux n'a donc pas percolé avant l'emploi intensif de fertilisants azotés et le NO_3^- devrait donc être présent. Pourtant, sa concentration est nulle et on note également une concentration assez importante en SO_4^{2-} : 64,2 ppm ($\approx 64,2$ mg/l). Cela pourrait de nouveau être la trace d'une réduction autotrophe du NO_3^- (Orban *et al.*, 2006). Cependant, il faut garder à l'esprit que Mouscron étant l'une des plus importantes communes au niveau de la masse d'eau, la faible concentration du NO_3^- pourrait être due à l'absence d'activité agricole, les alentours de la ville étant essentiellement formés d'habitat comme on le constate en superposant les fig. 8 (annexe) et 30. La base de données BD Hydro ne contient pas de mesure d'oxygène dissous au niveau de cette commune.

VI.4.3 Caractéristiques d'écoulement et de transport

Plus les temps de transport sont longs, plus les réactions de réduction du NO_3^- pour éliminer le contaminant sont complètes. Les diaclases et fentes de tension, altérées, contribuent aux bonnes conditions d'écoulement des roches de l'aquifère des Calcaires Dévonien-Carbonifères. La conductivité est cependant très variable selon la nature lithologique calcaireuse, dolomitique ou argileuse et l'état d'altération. Les transmissivités T mesurées, avec une méthode non précisée, varient de ce fait entre des valeurs pratiquement nulles et $0,1 \text{ m}^2/\text{s}$, avec une moyenne de $5,3 \cdot 10^{-3}$ (SPW, 2006). Plus précisément, par essai de pompage de courte durée avec un débit de pompage constant de $60 \text{ m}^3/\text{h}$, des valeurs de transmissivité et de coefficient d'emmagasinement S dans le Tournaisien ont montré des valeurs de $6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ et $7,6 \cdot 10^{-3}$, respectivement. Pour le Viséen, un essai de pompage, avec plusieurs débits de pompage ($30, 60$ et $100 \text{ m}^3/\text{h}$) a donné les résultats suivants : $T = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ et $S = 6 \cdot 10^{-3}$. Les coefficients d'emmagasinement S mesurés sont les suivants : $7,6 \cdot 10^{-3}$ pour le Tournaisien et $6 \cdot 10^{-3}$ pour le Viséen. Des vitesses effectives de l'ordre de $0,4 \text{ m/h}$ ont été obtenues par essais de traçage. Rien ne montre que la fissuration est homogène et isotrope dans les calcaires : les circulations sont complexes. D'autres valeurs ont été obtenues : $T = 10^{-4} - 6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ dans les calcaires et dolomies compacts et $T = 3 \cdot 10^{-3} - 80 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ pour les calcaires et dolomies fracturés et/ou karstifiés. Pour toutes ces données, les épaisseurs de mesure n'ont pas été précisées (Bougard *et al.*, 2009).

VI.4.4 Occupation du sol

La fig. 8 montre la répartition des différentes activités qui affectent le sol surincombant la nappe : l'agriculture représente 86,7 % de l'occupation du sol. La zone de recharge directe de la nappe peut logiquement être considérée comme la plus vulnérable à des contaminations par la surface et l'agriculture y occupe 64,2 % du sol (SPW, 2006).

VI.4.5 Conclusion concernant la masse d'eau souterraine des calcaires du Tournaisien

Les teneurs globalement élevées en Fe et Mn semblent propices à une réduction autotrophe du NO_3^- , ce qui semble confirmé à Mouscron au vu de la richesse en SO_4^{2-} . Cependant, l'oxygène limite la faisabilité de la réaction, qui se produit sans doute très localement, même s'il faut garder à l'esprit que les teneurs en O_2 peuvent représenter une moyenne de conditions oxydées et anoxiques.

VI.5 Potentiel de réduction du nitrate dans la masse d'eau souterraine du socle du Brabant

La masse d'eau souterraine E160 correspond aux couches essentiellement schisto-gréseuses du Massif cambro-silurien du Brabant plissé et fracturé par l'orogène calédonienne et est parfois étendue aux terrains dévoniens du parautochtone de Namur qui précèdent les calcaires carbonifères de la masse d'eau E060 et qui viennent en discordance sur le socle du

Brabant. Ce socle ne peut pas réellement être considéré comme un aquifère : il n'est composé que de petites nappes locales et isolées les unes des autres, cette masse d'eau ne présente donc pas de comportement global. L'extrémité nord de la Wallonie constitue globalement sa limite nord alors que sa limite sud-est coïncide avec celle du bassin hydrographique de l'Escaut (SPW, 2005a). L'extrême est de la masse d'eau fait partie de la Hesbaye. Il existe dans cette masse d'eau deux types de nappes : celles d'altération du sommet sous la pénéplaine et celles de fissures sous-jacentes. Les premières montrent une altération des quartzites en sables et les secondes sont liées aux phases tectoniques calédoniennes traduites par des réseaux de failles SSE-NNE qui produisent un taux de fissuration élevé dans les grès et quartzites, dont le remplissage des failles est généralement perméable (Ruthy, 2005a). Les limites de cette masse d'eau et ses contacts avec d'autres masses d'eau sont montrées aux figures 1 (annexe) et 29. La fig. 9 (annexe) montre les zones où elle est recouverte par d'autres masses d'eau.

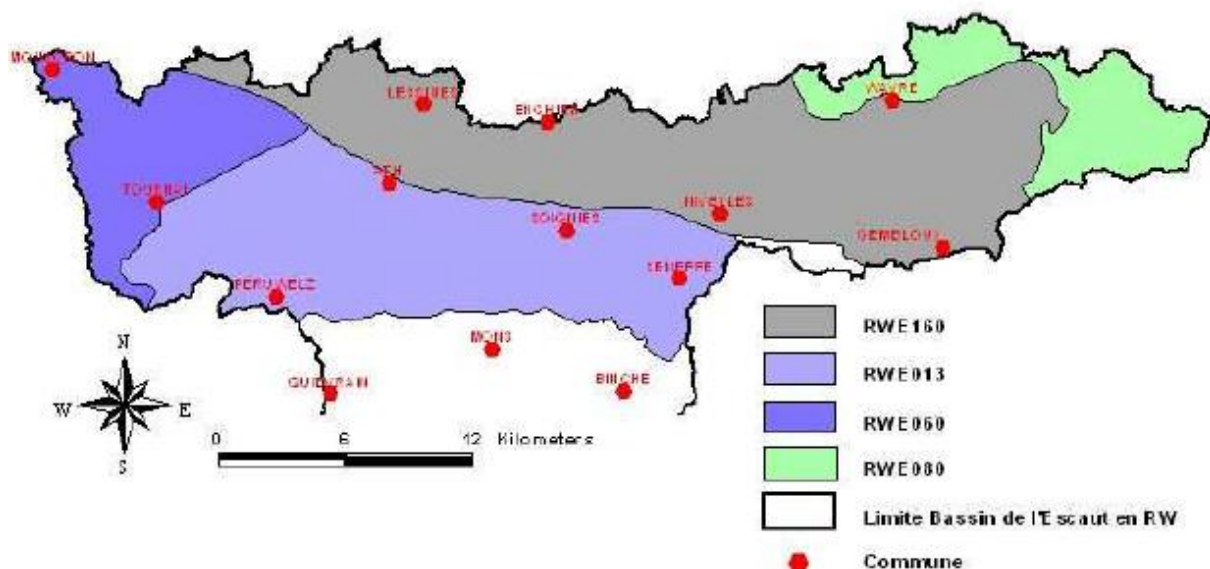


Fig. 29 : Limites de la masse d'eau souterraine E160 et contacts avec les masses d'eau voisines. La masse d'eau E160 s'étend sur 1285 km². On trouve au NE et à l'E la masse d'eau E080 des Craies du Brabant, au S la masse d'eau E013 des Calcaires de Péruwelz-Ath-Soignies et au SW la masse d'eau E060 des Calcaires du Tournaisis (SPW, 2005a).

VI.5.1 Description lithostratigraphique de la masse d'eau

Au Cambrien inférieur, on trouve les quartzites de la Formation de Blanmont, qui semble renfermer également de courts niveaux schisteux du côté de Perwez. Elle montre une épaisseur de 1000 m voire plus. La base de la Formation de Mousty est également datée du Cambrien (Pingot et Delcambre, 2006). Au niveau de Braine-le-Comte, la Formation de Tubize prend la place de celle de Blanmont, et présente des grès fins, schistes et siltites, avec des grains de magnétite (Roland *et al.*, 2008). L'essentiel de cette formation, qui consiste en 500 m environ de schistes à spessartine (grenat de Mn), est compris dans l'Ordovicien. Suivent les Formations de siltites argileuses de Chevlipont et de l'Abbaye de Villers avec,

pour cette dernière, une transition vers un caractère gréseux au sommet. Les dernières couches de l'Ordovicien sont constituées de grès parfois argileux, de schistes et de siltites parfois très micacés : ce sont dans l'ordre stratigraphique les Formations de Tribotte, de Rigenée, d'Iltre, de Bornival, de Huet, de Madot et de Brutia (Delcambre et Pingot, 2002). Au Silurien, les Formations suivantes, dans l'ordre stratigraphique, montrent de nouveau les mêmes lithologies : du Bois Grand-Père, de Fallais, de Corroy, des Vallées, de Vissoul et de Fumal. Enfin, la Formation de Vichenet montre des siltites parfois gréseuses avec intercalations carbonatées (Delcambre et Pingot, 2008). La couverture méso-cénozoïque recouvre directement le Silurien en discordance dans l'Est de la masse d'eau (Capette *et al.*, 2012) alors qu'à l'Ouest, du côté de Ath, le Dévonien est présent : la première Formation est celle du Bois de Bordeaux (Givetien), constituée d'un poudingue, d'argiles sableuses et de schistes. L'alternance de dolomie et shales de la Formation de Bovesse (Frasnien) lui fait suite, surmontée par les carbonates de la masse d'eau E013 (Habils *et al.*, 2008). Les argiles et sables argileux de la Formation de Kortrijk (Yprésien) à l'Ouest (SPW, 2005a) et les argiles et marnes du Paléocène à l'Est constituent les couches imperméables qui affectent cette masse d'eau (Capette *et al.*, 2012). La fig. 10 (annexe) donne la répartition des zones où les nappes sont recouvertes par une couche peu perméable.

En général, les nappes du socle brabançon sont les plus productives là où l'altération a été la plus importante, c'est-à-dire dans les vallées de la Dyle et de la Senne. Suite à l'isolement des nappes les unes par rapport aux autres, la masse d'eau du socle est souvent appelée aquiclude-aquitard-aquifère du socle cambro-silurien. En effet, seuls les quartzites, parfois fortement fracturés, de la Formation de Blanmont et les grès de la Formation de Tribotte, constituent des aquifères à proprement parler. Les Formations de Mousty et de Fallais, peu perméables car principalement formées de schistes, constituent donc un aquiclude, les Formations de l'Abbaye de Villers, de Rigenée, d'Iltre, de Bornival, de Corroy, de Fumal et de Vichenet constituent un aquitard. Les Formations des Vallées et de Vissoul, constituées de schistes intercalés par quelques niveaux de grès, forment un aquiclude à niveaux aquifères. Enfin, les autres, composées d'une alternance homogène de grès, siltites et schistes ou simplement de siltites, forment un aquitard à niveaux aquifères (Capette *et al.*, 2012). La figure 11 (annexe) reprend un tableau lithostratigraphique qui précise les unités hydrogéologiques et qui est valable pour la région Perwez-Eghezée.

VI.5.2 Caractéristiques hydrochimiques de la masse d'eau

Ces nappes d'eau sont assez sulfatées mais les concentrations en SO_4^{2-} ne dépassent pas la norme de 250 mg/l. Le SO_4^{2-} peut se former par oxydation du S contenu dans certains sulfures lors de la réduction du NO_3^- . Les teneurs en Mn dépassent la plupart du temps la norme de 50 µg/l et le Fe est également assez concentré même si sa teneur atteint rarement la norme de 200 µg/l. Le NO_3^- est globalement absent. Ces deux derniers points vont dans le sens d'une réduction du NO_3^- par des composés réduits tels que le Fe^{2+} et le Mn^{2+} . Les eaux du socle cambro-silurien sont de type bicarbonaté calcique et magnésienne (Capette *et al.*,

2012). L'ammonium dépasse souvent la norme de 0,5 mg/l, il peut se produire par réduction du NO_3^- . On notera qu'avec des teneurs en NO_3^- généralement supérieures à 40 mg/l, parfois 50, les sables bruxelliens, zone vulnérable au NO_3^- d'origine agricole, recouvrent la masse d'eau E160 sur presque toute sa moitié est. Cette nappe est d'ailleurs de mauvais état chimique avec une dégradation d'origine principalement agricole. Au vu des fig. 9 et 10 (annexe), pratiquement aucune couche peu perméable n'est présente sous ces sables pour rendre captives les nappes du socle, c'est donc la simple présence d'éléments réducteurs comme le Fe qui serait responsable de l'absence de NO_3^- (SPW, 2013b). Ces hautes teneurs en Fe s'expliquent par la minéralogie des roches. En effet, les sables yprésiens et lutétiens recouvrant directement la masse d'eau dans sa partie est, sont riches en glauconie (Delmer, 1913). Altérée par les eaux météoriques acides, elle a pu libérer son Fe, très mobile en solution, et qui a ensuite précipité. Des masses concrétionnées de limonite s'observent en effet dans ces sables, ferrugineux, dans de nombreuses communes, comme Genappe, Braine-l'Alleud et Waterloo (Denayer *et al.*, 2011), qui font partie de la zone de recharge directe, ce qui implique que le Fe solubilisé peut atteindre la masse d'eau E160. En effet, dans cette zone, les nappes du Socle sont en continuité hydraulique avec les sables du Lutétien (Bruxellien) (Capette *et al.*, 2012).

De plus, les niveaux paléozoïques eux-mêmes peuvent expliquer l'hydrochimie de ces nappes : la magnétite $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$, très riche en Fe, et la spessartine $\text{Mn}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ peuvent libérer le Fe et le Mn. A l'échelle régionale, cela n'est pas anodin puisque la magnétite est régulière dans les roches cambro-siluriennes et dévoniennes du Brabant, où elle se présente notamment en feuillets ondulés très fragiles, ce qui facilite leur altération. Les roches effusives de Lessines et Quenast comprennent également de la magnétite (Hatert *et al.*, 2002) ; ce sont des dacites datées de l'Ordovico-Silurien. Celles-ci comprenaient des minéraux ferromagnésiens (amphiboles et pyroxènes), tous transformés par interaction avec des fluides hydrothermaux lors de leur refroidissement, ce qui a pu contribuer à produire du Fe soluble. On y observe de nombreuses enclaves de magma basique (André et Deutsch, 1984).

Dans la base de données du SPW, les germes totaux (GT) sont dosés (à 22°C), mais peu de bactéries sont quantifiées de façon spécifique, comme *Escherichia coli* ; l'absence de ce microorganisme n'empêche pas la réduction du NO_3^- : d'autres espèces dénitrifiantes peuvent être comprises dans les germes totaux. Les signes négatifs signifient que la mesure est plus basse que la limite de détection, qui varie en fonction de la méthode exacte utilisée. Le niveau relatif de la nappe (z) est un paramètre qui, comme d'autres, n'est pas mesuré systématiquement.

Au vu des données du SPW, un seul site présente les caractéristiques idoines pour une réduction du NO_3^- : un puits foré à Braine-le-Comte. Très riche en Fe et Mn, cette eau ne contient pas de NO_3^- : lorsqu'il atteint la nappe, il est sans doute directement réduit par le Fe^{2+} et le Mn^{2+} , le potentiel redox étant trop bas pour qu'il reste stable. Ces eaux présentent

peu d'oxygène, surtout lors des dernières années de mesure. Avec des concentrations constamment supérieures à 135 mg/l, le SO_4^{2-} est assez abondant, nouvel indice d'une réduction autotrophe du NO_3^- . Ces données sont montrées à la table 1. En l'absence de NO_3^- , le potentiel de réduction est facilement mis en évidence expérimentalement par ajout de nitrate de sodium (KNO_3) (Starr et Gillham, 1993). Les 14 autres sites ne présentent pas les critères nécessaires pour une quelconque réduction du NO_3^- : leurs eaux sont trop riches en O_2 et/ou contiennent trop peu de Fe, Mn et COT.

BRAINE-LE-COMTE	puits foré	coord. X = 133363	coord. Y = 144240	prof. = 75 m						
	NO_3^-	NO_2^-	COT	Fe	Mn	E.Coli	pH	O_2 d	SO_4^{--}	Eh
	mg/l NO_3	mg/l NO_2	mg/l C	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	nb par 100ml	unités pH	mg/l O_2	mg/l	mV
24/05/2011	-0,1	0,011	0,9	3292	1266		6,57	0,81	145	-2
04/05/2010	0	0	0,7	3000	1190	0	6,73	0,09	142	21
06/05/2009					1148		6,69	0,37	137	
28/05/2008					1053		6,8	2	139	
05/02/2007					1134		6,73	1,2	149	
30/05/2006	-0,1	-0,01	0,8		1108		6,76	2,63	140	

Table 1 : Données hydrochimiques pour le puits foré de coordonnées spatiales X = 133363 ; Y = 144240, à Braine-le-Comte pour des échantillons de la masse d'eau souterraine E160. Les prélèvements ont eu lieu entre 2006 et 2011.

VI.5.3 Caractéristiques d'écoulement et de transport

En conditions captives, les résultats suivants ont été obtenus pour le coefficient d'emménagement et la transmissivité : $T = 10^{-3}$ - $10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ et $S = 10^{-5}$ - $1,5 \cdot 10^{-5}$. La vitesse effective y a également été mesurée, en conditions normales d'écoulement : $v_e = 0,24 \text{ m/h}$. Les méthodes utilisées pour ces données ne sont pas précisées. Par essais Lugeon, la conductivité hydraulique a été mesurée : $K = 1,36 \cdot 10^{-4}$ - $8,32 \cdot 10^{-9} \text{ m/s}$. Elle varie en fonction de la pression utilisée ainsi que de la profondeur de l'essai. Les épaisseurs sur lesquelles toutes ces mesures ont été prises ne sont pas mentionnées (Ruthy, 2005a).

VI.5.4 Occupation du sol

La fig. 12 (annexe) montre la répartition des différentes activités qui affectent le sol surincombant la nappe : l'agriculture représente 76 % de l'occupation du sol. La zone de recharge directe de la nappe peut logiquement être considérée comme la plus vulnérable et l'agriculture y occupe 72,7 % du sol (SPW, 2005a).

VI.5.5 Conclusion concernant la masse d'eau souterraine du socle du Brabant

Les eaux souterraines du Massif du Brabant, connues en Belgique pour être riches en Fe et Mn, présentent bien des conditions favorisant la réduction autotrophe du NO_3^- . Ces éléments réducteurs sont notamment dûs à la présence de roches magmatiques et métamorphiques. Si la base de données ne montre qu'un site idéal, cela pourrait, à nouveau, être dû au « depth average » qui fausse les données en O_2 , qui est souvent le seul élément contraignant par sa teneur trop élevée

VI.6 Potentiel de réduction du nitrate dans la masse d'eau souterraine des calcaires de Péruwelz-Ath-Soignies

La masse d'eau souterraine E013 correspond aux roches essentiellement carbonatées de la région Péruwelz-Ath-Soignies et reprend une partie de l'aquifère des « Calcaires Dévonien-Carbonifères du bord nord du Synclinorium de Namur ». Elle comprend quelques couches schisteuses et gréseuses au niveau de sa bordure nord. La masse d'eau E060 constitue son prolongement ouest dans le même aquifère et la limite entre les deux correspond approximativement à l'anticlinal de Frasnes, qui sépare deux zones où le régime d'exploitation est différent. La limite est de cette masse d'eau coïncide avec celle du bassin hydrographique de l'Escaut. Les autres principaux cours d'eau s'écoulant au-dessus de ces calcaires sont la Dendre et la Senne (SPW, 2005b). Les limites de cette masse d'eau, qui s'étend de Namur à l'Est à la frontière française à l'Ouest et ses contacts avec d'autres masses d'eau sont présentées aux fig. 1 (annexe) et 29. La fig. 13 (annexe) montre les masses d'eau qui la recouvrent.

VI.6.1 Description lithostratigraphique de la masse d'eau

Les couches qui composent cette masse d'eau s'étendent du Frasnien (Dévonien supérieur) à la limite Dinantien-Silésien (Carbonifère). La première formation est celle de Rhisnes, formée de calcaires nodulaires et épaisse d'environ 60 m. Ensuite viennent les shales de la Formation de Franc-Waret (Frasnien-Famennien), épaisse de 15-25 m et qui forme une couche intercalaire peu perméable au sein de l'aquifère. La Formation de la Samme (Famennien-Hastarien) montre un calcaire très varié : gréseux, argileux ou dolomitique et est épaisse de 15 m. Les schistes et calcschistes de la Formation de Pont d'Arcole (Hastarien) constituent un nouveau niveau peu perméable de 8 m d'épaisseur. Toujours dans l'Hastarien, les formations de Landelies et d'Arquennes montrent des calcaires à intercalations de shales. Dans l'Ivorien, les Formations de Lalaing, des Ecaussines et de Malon-Fontaine renferment des calcaires argileux souvent dolomitiques. Au Molinacien, les formations de Montils et de Grand-Chemin se caractérisent par des dolomies à cherts, avec des épaisseurs d'environ 40 et 130 m, respectivement. Dans l'extrême NE de la région d'extension de la masse d'eau, au niveau de Braine-le-Comte, le reste du Carbonifère n'est

pas représenté et ce sont les argiles et sables du Crétacé inférieur qui recouvrent le Molinacien (Roland *et al.*, 2008) : durant le Dinantien, la partie axiale du Massif de Londres-Brabant était partiellement émergée (Bless *et al.*, 1980), ce qui expliquerait la lacune stratigraphique. A quelques kilomètres au SW de Braine-le-Comte, au niveau de Jurbise, le reste du Dinantien est présent : le calcaire de Montignies précède la Formation de Lens, formée de bancs dolomitiques. La Formation de Thieusies montre un calcaire massif et le sommet du Molinacien correspond au calcaire à cherts de Jurbise. Au Livien, la Formation de Lives consiste en 115 m de calcaire, qui passe aux calcaires bréchoïdiques de la Formation de la Grande Brèche. Au Warnantien, on trouve des phtanites tachetées. Seule la base du Namurien inférieur est calcareuse et cette couche est alors considérée comme la dernière de l'aquifère (Habils, 2003). Cependant, dans la plus grande partie de la région, la lithologie argileuse des phtanites annoncent les schistes qui sont présents à la base du Namurien inférieur, qui constituent alors le toit de l'aquifère (SPW, 2005b). La fig. 14 (annexe) reprend un tableau lithostratigraphique qui précise les unités hydrogéologiques et qui est valable pour la région Braine-le-Comte-Feluy, où le Silésien (Houiller) n'est pas présent. La fig. 15 (annexe) reprend une colonne lithostratigraphique valable pour la région de Jurbise-Soignies.

A l'extrême Ouest de la masse d'eau au niveau de Leuze, la lithologie du Paléozoïque est celle de la masse d'eau E060 et donc, la plus vieille formation qui affleure est celle de l'Orient, du sommet de l'Hastarien, et constitue un aquiclude à part entière, contrairement au reste de l'étendue de la masse d'eau où ces schistes et calcschistes passent au calcaire de la Formation d'Arquennes, compris dans l'aquifère. A proximité de la limite avec la masse d'eau E060, l'aquifère se présente donc comme celui de cette partie ouest : il ne s'étend pas au Dévonien et ne présente pas d'intercalaire peu perméable (Mengeot *et al.*, 2010).

Dans la zone de Pecq-Roubaix (fig. 6 en annexe), l'aquifère est globalement couvert par des terrains peu perméables méso-cénozoïques, d'une dizaine de mètres environ ; cela lui donne un caractère captif. Cette couverture est moins épaisse et plus perméable dans la zone de Frasnes-Péruwelz-Seneffe, conférant à l'aquifère un caractère semi-captif à libre. Dans la zone comprise entre les failles de Gaurain-Ramecroix et de la Dondaine, le relèvement tectonique des calcschistes de l'Orient réduit l'épaisseur de l'aquifère, qui devient pratiquement absent à Tournai (Mengeot *et al.*, 2010). Enfin, entre Tournai et Ramegnies-Chin, la couverture peu perméable est absente (FPMs, 1998). Les couvertures peu perméables sont les marnes turoniennes de la Formation de Vert-Galand, qui se manifestent au SW de la masse d'eau, et les Formations de Mons-en-Pévèle et de Kortrijk, yprésiennes. Cette dernière couche passe d'un sable argileux à l'Est à une argile compacte à l'Ouest et la partie ouest est d'ailleurs nettement plus efficace en tant que couverture peu perméable, c'est la seule des deux qui est considérée comme telle. La limite entre ces deux zones est définie par la ligne Jurbise-Braine-le-Comte. La fig. 16 (annexe) donne la répartition des zones de recharge directe de la nappe et montre bien que la partie ouest est plus concernée par une couverture peu perméable (SPW, 2005b). La Formation de Mons-en-Pévèle est

constituée de sables fins avec à la base une alternance lits sableux-argileux, qui annoncent les argiles et sables argileux de la Formation de Kortrijk, sous-jacente (Habils, 2003). La fig. 16 (annexe) donne donc la répartition des zones où la nappe est recouverte par au moins une de ces couches, elles reprennent la plus grande partie de l'étendue de la masse d'eau (60%).

Dans l'Ouest au niveau de Leuze, l'alimentation de la nappe s'effectue de la même façon que pour la masse d'eau souterraine E060. En plus des marnes turoniennes, les argiles sableuses semi-perméables de la Formation de Kortrijk constituent ici une couche au travers de laquelle l'eau peut percoler par drainance (Habils, 2003). La même remarque peut également être faite pour la différence entre les zones de Pecq-Roubaix et de Frasnes-Péruwelz-Seneffe (Mengeot *et al.*, 2010).

VI.6.2 Caractéristiques hydrochimiques de la masse d'eau

Les eaux de ces calcaires présentent au niveau de leur chimie de nombreuses similitudes avec leur prolongement ouest, soit la masse d'eau souterraine E060. Les eaux sont ici également de type bicarbonaté calcique et les remarques en termes de conductivité électrique, de Ca, de pH, de dureté, d'oxygène, de Fe et de Mn sont aussi valables pour cette masse d'eau. Les concentrations en NO_3^- semblent aussi dues à un processus de réduction : elles sont généralement très faibles, en particulier là où la nappe est captive ou semi-captive, parfois inférieures à la limite de quantification. Des points de mesure de ces concentrations sont montrés à la fig. 16 (annexe) : 90% des échantillons prélevés entre 2000 et 2002 sous une couche peu perméables, montrent des teneurs inférieures à 10 mg/l. Ce rapport tombe à 50% en conditions de nappe libre. Au vu de différentes sources, l'état chimique des eaux est effectivement bien semblable dans tout l'aquifère des roches carbonatées dévono-carbonifères du parautochtone de Namur : la masse d'eau E060 et la masse d'eau E013, sur toute son étendue (Mengeot *et al.*, 2010 ; Roland *et al.*, 2008 ; Habils *et al.*, 2008 ; Habils et Rorive, 2006). Au niveau du Ni, quelques dépassements de la norme de 50 µg/l ont été observés (SPW, 2005b). Ce métal trace est souvent relativement abondant dans la pyrite sédimentaire (Morse, 1994) et par conséquent, est mobilisé lors de l'oxydation de cette dernière (Broers, 1998), notamment par réduction du NO_3^- . On notera que par le passé, de rares dépassements de la norme de 50 mg/l de concentration en NO_3^- ont été observés, localisés dans l'Est de la masse d'eau au Sud de Nivelles (SPW, 2005b). La fig. 15 (annexe) montre qu'il s'agit d'une zone non recouverte par une couche peu perméable.

Il est ressorti de l'analyse des données fournies par le SPW que 5 sites étaient propices à une réduction du NO_3^- . Les tables 2, 3 et 4 montrent les données de trois de ces sites. Les potentiels rédox sont très bas, les concentrations en Fe, Mn et SO_4^{2-} élevées. La teneur en O_2 n'atteint que rarement 0,5 mg/l et les communautés microbiennes sont abondantes. A nouveau, le NO_3^- est absent ou pratiquement puisque ces conditions chimiques ne lui

permettent pas de subsister. Le COT étant très peu concentré, c'est donc bien à nouveau une réduction purement autotrophe du NO_3^- qui est ici responsable de son absence.

SOIGNIES	puits foré	coord. X = 126323	coord. Y = 140186	prof. = 91 m								
	NO3-	NO2-	COT	Fe	Mn	GT22	E.Coli	pH	O2d	SO4--	Eh	z
	mg/l NO3	mg/l NO2	mg/l C	µg/l	µg/l	nb par ml	nb par 100ml	unités pH	mg/l O2	mg/l	mV	0,00 m
16/01/2012	-0,1	0	0,6	354	145	1800	0	7,2	-0,1	136	-30	34,8 1
07/04/2010	0	0	0,6		72			7,02	0,11	123		33,8 8

Table 2 : Données hydrochimiques pour le puits foré de coordonnées spatiales X = 126323 ; Y = 140186, à Soignies pour des échantillons de la masse d'eau souterraine E013. Les prélèvements ont eu lieu entre 2010 et 2012.

ANTOING	puits foré	coord. X = 86829	coord. Y = 140939	prof. = 116 m								
	NO3-	NO2-	COT	Fe	Mn	GT22	E.Coli	pH	O2d	SO4--	Eh	z
	mg/l NO3	mg/l NO2	mg/l C	µg/l	µg/l	nb par ml	nb par 100ml	unités pH	mg/l O2	mg/l	mV	0,00 m
16/01/2012	-0,1	0	0,9	1320	45	5	0	7,05	0,53	118	-10	41,75
09/03/2009	0	0,026	0,9		43	50	0	6,89	0,12	119	-14	36,57

Table 3 : Données hydrochimiques pour le puits foré de coordonnées spatiales X = 86829 ; Y = 140186, à Antoing pour des échantillons de la masse d'eau souterraine E013. Les prélèvements ont eu lieu entre 2009 et 2012.

SOIGNIES	puits foré	coord. X = 132339	coord. Y = 137485	prof. = 38 m								
	NO3-	NO2-	COT	Fe	Mn	GT22	E.Coli	pH	O2d	SO4--	Eh	z
	mg/l NO3	mg/l NO2	mg/l C	µg/l	µg/l	nb par ml	nb par 100ml	unités pH	mg/l O2	mg/l	mV	0,00 m
16/01/2012	-0,1	0	0,9	8500	143	106	0	7,47	-0,1	18	157	10,54
16/03/2009	0	0	0,8		137	270	0	7,55	0,4	21	148	9,5
23/06/2008	0	0,01	0,9		169	1310	0	7,72	1,8	22	139	9,98

Table 4 : Données hydrochimiques pour le puits foré de coordonnées spatiales X = 132339 ; Y = 140186, à Soignies pour des échantillons de la masse d'eau souterraine E013. Les prélèvements ont été effectués entre 2008 et 2012.

Les deux autres sites avec un chimisme très semblable sont le puits foré de coordonnées spatiales X = 93250 ; Y = 135638, à Péruwelz et la source à l'émergence de coordonnées spatiales X = 98000 ; Y = 136595, à Beloeil. Les 24 autres sites, de nouveau, montrent trop d'oxygène et/ou trop peu de Fe, Mn et COT.

VI.6.3 Caractéristiques d'écoulement et de transport

Comme pour la masse d'eau E060, de nombreuses diaclases et fentes de tension facilitent l'écoulement des eaux mais la conductivité hydraulique varie avec la nature lithologique exacte et l'état d'altération. La transmissivité T oscille entre des valeurs presque nulles et $0,1 \text{ m}^2/\text{s}$ avec une moyenne de $5,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$. Comme dans le cas de la masse d'eau E060, les calcaires et dolomies du Viséen sont souvent plus transmissifs que les calcaires du Tournaisien (SPW, 2006). De façon plus locale, des paramètres ont été mesurés dans différents sites où la nappe était captive sous une forte épaisseur de sables argileux tertiaires : la transmissivité varie entre $3,8 \cdot 10^{-5}$ et $1,07 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ et le coefficient d'emmagasinement S varie entre $1,7 \cdot 10^{-4}$ et $5 \cdot 10^{-2}$. Ces dernières mesures ont été obtenues par essai de pompage avec débit par palier avec une durée de 15 jours (FPMs, 1998). Dans le Sud de la masse d'eau au niveau de Jurbise notamment, le coefficient d'emmagasinement, compris dans ces fourchettes de valeurs, est faible car les calcaires y sont sains, non fracturés (Habils, 2003). Les épaisseurs sur lesquelles ces mesures ont été prises ne sont pas précisées.

VI.6.4 Occupation du sol

La fig. 17 (annexe) montre la répartition des différentes activités qui affectent le sol surincombant la nappe : l'agriculture représente 73,14 % de l'occupation du sol. La zone de recharge directe de la nappe peut logiquement être considérée comme la plus vulnérable et l'agriculture y occupe 70,93 % du sol (SPW, 2005b).

VI.6.5 Conclusion concernant la masse d'eau souterraine des calcaires de Péruwelz-Ath-Soignies

Comme dans le cas de son prolongement ouest, la masse d'eau souterraine E013 présente des caractéristiques hydrochimiques propres à une réduction autotrophe du NO_3^- , par oxydation de minéraux sulfurés. Les sulfures de Fe métamorphiques d'Enghien (voir contexte géologique), à quelques km au N de Soignies, pourraient s'être déposés également dans cette région, ce qui expliquerait partiellement les hautes teneurs en Fe et Mn.

VI.7 Potentiel de réduction du nitrate dans la masse d'eau souterraine des sables de la vallée de la Haine

La masse d'eau souterraine E031 correspond à deux zones : la couverture sablo-argileuse tertiaire et quaternaire du bassin crétacé de la Haine au SE et celle des terrains paléozoïques du Sud du Tournaisien au NW, séparées par la masse d'eau française des Sables d'Orchies. La zone SE est comprise dans le bassin inférieur de la Haine, affluent de l'Escaut (SPW, 2012). La fig. 30 donne la localisation de cette masse d'eau et permet de comprendre que cette couverture concerne les masses d'eau E013, E030 et E060.

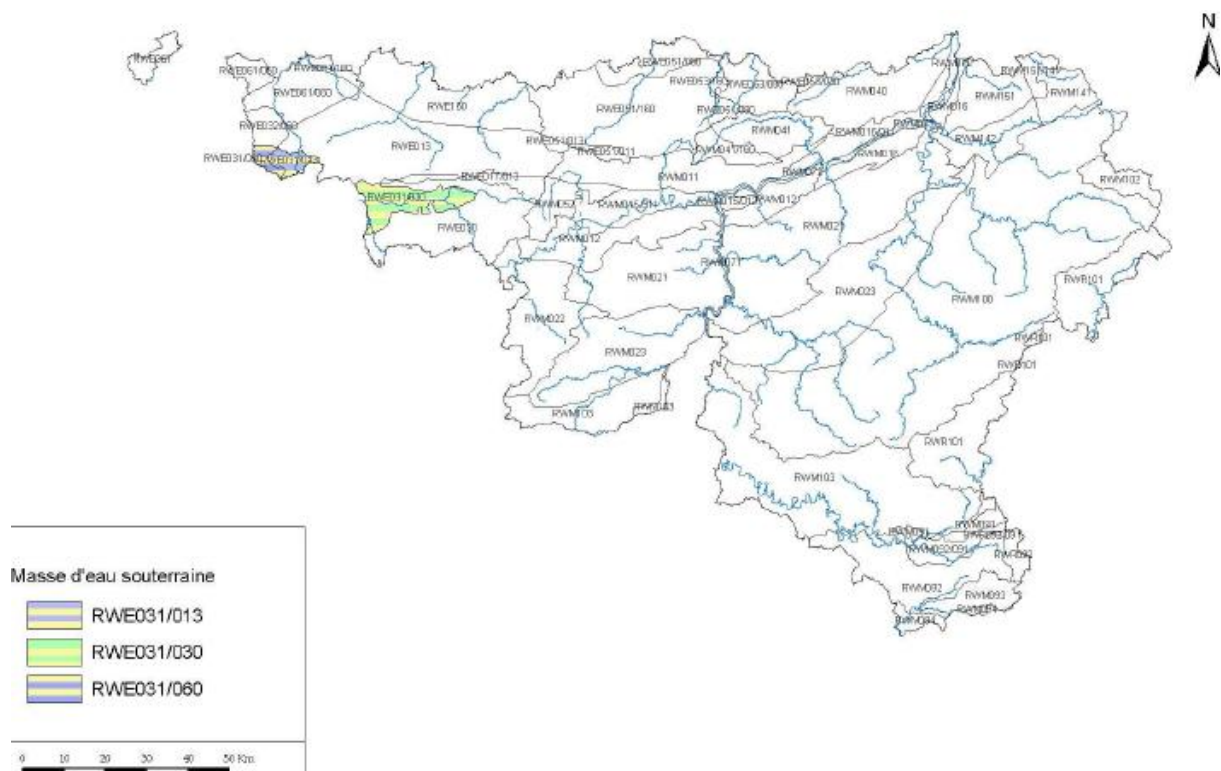


Fig. 30 : Localisation de la masse d'eau souterraine E031 sur la carte de Wallonie. Elle recouvre les masses d'eau E013, E030 et E060 (SPW, 2012).

VI.7.1 Description lithostratigraphique de la masse d'eau

Les couches de cette masse d'eau sont comprises entre les sables argileux du Thanétien (étage supérieur du Paléocène) et les alluvions quaternaires. Dans la zone NW, elles comprennent également les craies du Crétacé, celles-ci n'étant pas considérées comme faisant partie de la masse d'eau des craies de la Haine E030 dans cette région. Deux nappes d'eau se distinguent : celle des sables du Paléocène et de l'Eocène (qui se loge aussi dans la craie dans la zone NW) et celle des alluvions ; en de nombreux endroits, les deux nappes sont en contact. La nappe des alluvions présente quatre faciès différents. Le faciès inférieur est constitué d'un cailloutis. Plus jeunes, les alluvions modernes limoneux sont peu perméables et présentent une épaisseur maximale de 4 m. Localement, des silts tourbeux et de la tourbe se manifestent, atteignant jusqu'à 8 m d'épaisseur. Des sables sont présents, avec des passages limoneux ou argileux. Cette nappe est totalement libre (SPW, 2012).

Dans le Tournaisis sud, la base du Thanétien est peu argileuse et les craies du Crétacé sont alors connectées au reste de la masse d'eau E031. La majorité des sables de cet étage sont tout de même argileux : c'est la Formation de Hannut et à l'Ouest de Mons, la base de cet étage est de plus en plus argileuse vers l'Ouest. Les sables continentaux de la Formation de Tienen comprennent des lignites et argiles ligniteuses et leur extension est très limitée. A la base de l'Yprésien, on trouve l'argile sableuse du membre d'Orchies de la Formation de

Kortrijk dont la faible perméabilité provoque l'individualisation d'une nappe dans les sables sus-jacents du membre de Mons-en-Pévèle.

A l'extrême Est de la masse d'eau, au niveau de Saint-Symphorien (Mons), le Thanétien est constitué de sables de plus en plus argileux en profondeur et épais de 48 m au plus : c'est la Formation de Saint-Ghislain, base de l'aquifère. A l'Ouest de Saint-Symphorien jusqu'à Jemappes (également sur la commune de Mons), cette formation devient très argileuse et peu perméable, séparant alors la nappe des sables thanétiens de la nappe des craies de la Haine : c'est le membre de Bertaimont ; alors qu'à l'Est, la lithologie reste sableuse : c'est le membre de Grandglise. A Saint-Symphorien, la Formation d'Hyon, datée de l'Yprésien, montre une couche d'argile surmontée par un niveau de sable assez argileux et par un lit de grès. Son épaisseur est de 15 m et son étendue très limitée. Des sables lutétiens y sont également présents (SPW, 2012 ; Mengeot, 1999). La figure 18 (annexe) reprend un tableau lithostratigraphique qui précise les unités hydrogéologiques et qui est valable pour la région Laplaigne-Péruwelz.

VI.7.2 Caractéristiques hydrochimiques de la masse d'eau

Le NO_3^- est plus concentré dans la zone NW : aucune concentration mesurée n'est inférieure à 10 mg/l dans cette zone alors que, inversement, c'est le cas de presque 30% des prélèvements dans la zone SE, qui ne montre aucune teneur supérieure à 50 mg/l. Le NH_4^+ , en dépassant régulièrement la norme de 0,5 mg/l, décline la masse d'eau, son abondance est principalement due au réseau d'égouttage (SPW, 2012). Il faut cependant noter que le NH_4^+ peut se former par réduction autotrophe du NO_3^- par le Fe^{2+} (Weber *et al.*, 2006). L'eau de l'aquifère du Paléocène montre un pH acide, une dureté élevée à très élevée et est assez minéralisée (Roland *et al.*, 2010a). Les bases de données concernant l'hydrochimie de la masse d'eau E031 montre que le C organique total est assez concentré, ainsi que la matière organique, cela peut s'expliquer par la présence de tourbe, parfois d'épaisseur importante. Après consommation de l'oxygène, cette matière organique pourrait être responsable d'une dénitrification.

Les eaux les plus superficielles de la masse d'eau peuvent être affectées de façon générale par des hydrocarbures. En effet, la zone industrielle de Tertre-Villerot-Hautrage à 10 km à l'Ouest de Mons, est responsable de déchets organiques qui baignent dans les $\frac{3}{4}$ de l'épaisseur de la nappe des sables tertiaires. Le site de Carcoke, plus gros site de production de coke de Belgique, a engendré durant plus de 75 ans depuis les années 1930 une production de coke, goudron, gaz, benzol, sulfate d'ammoniaque, avec pour conséquence une pollution en composés organiques (mais aussi inorganiques). Des analyses de sol réalisées par la SPAQuE (Société Publique d'Aide à la Qualité de l'Environnement) ont révélé une pollution assez homogène en HAP et en phénols au niveau des zones de production, une pollution en cyanures dans la zone de traitement des gaz et une pollution en BTEX au niveau de l'usine à benzol et à goudron. Même si le contour précis de ces contaminations n'a pas pu

être obtenu, les échantillonnages piézométriques ont confirmé la forte présence de cyanures et de BTEX dans la nappe (SPAQuE, 2008). Les BTEX et surtout les phénols sont en effet assez solubles avec notamment une solubilité de 1750 mg/l du benzène. La faible solubilité dans l'eau et le fort retard qu'ils subissent habituellement au niveau du sol pourraient expliquer le fait que les HAP n'ont pas été identifiés dans l'eau. Le groupe des composés phénoliques, dérivés hydroxylés du benzène, comprend le phénol primaire (C_6H_5OH), le crésol ($CH_3C_6H_4OH$) et le xylénol ($(CH_3)_2C_6H_3OH$). Ces molécules sont très réactives vis-à-vis des accepteurs d'électron. Dans un contexte semblable de cokerie, Haerens (2004) a mis en évidence une dégradation complète du phénol avec des taux d'oxydation de 47.10^{-12} et 38.10^{-12} mol/(ls) dans un aquifère gréseux. Le premier taux a été obtenu suite à un ajout de NO_3^- . Si ces composés organiques sont trop concentrés pour être complètement éliminés par respiration aérobie et par dénitrification, le Fe(III) devient l'accepteur d'électron privilégié et peut alors être réduit en minéralisant sous forme de sidérite ($FeCO_3$), autre substrat de réduction du NO_3^- .

Dans la base de données, quatre sites semblent intéressants dans le cadre d'une réduction du nitrate. Les tables 5 et 6 en montrent deux exemples. Ces sites montrent peu de NO_3^- et d'oxygène, de très faibles potentiels rédox et le COT, le Fe et le Mn y est très concentré. Même si les métaux sont donc de nouveau assez abondants pour jouer le rôle de donneurs d'électron, on voit ici qu'une dénitrification hétérotrophe (réduction du NO_3^- par oxydation du C organique) pourrait expliquer la basse teneur en NO_3^- . Ces quatre sites sont situés dans la zone SE de la masse d'eau, donc à proximité du site de Carcoke de Tertre, ce qui semble expliquer les importantes teneurs en COT, souvent supérieures à 4 mg/l.

HENSIES	puits foré	coord. X = 107298	coord. Y = 125783	prof. = 23 m								
	NO3-	NO2-	COT	Fe	Mn	GT22	E.Coli	pH	O2d	SO4--	Eh	z
	mg/l NO3	mg/l NO2	mg/l C	µg/l	µg/l	nb par ml	nb par 100ml	unités pH	mg/l O2	mg/l	mV	0,00 m
28/11/2011								7,02	-0,1	246		2,25
26/04/2011								6,98	-0,1	270		3,29
15/12/2010				1000	71			7,72	0,4	288		3,54
07/06/2010				1160	63			7,04	0,2	304	-8	3,25
01/12/2009	0	0	3,7		71	150	0	6,9	1,8	307	2	3,47
08/06/2009	0,4	-0,01	2,6		64	103	0	6,99	0,13	250		3,44
15/03/2006	0,36	0	4,7		115			6,89	0,4	404		2,105

Table 5 : Données hydrochimiques pour le puits foré de coordonnées spatiales X = 107298 ; Y = 125783, à Hensies pour des échantillons de la masse d'eau souterraine E031. Les prélèvements ont été effectués entre 2006 et 2011.

HENSIES	puits traditionnel	coord. X = 105069	coord. Y = 123948	prof. = 5 m						
	NO3-	NO2-	COT	Fe	Mn	pH	O2d	SO4--	Eh	z
	mg/l NO3	mg/l NO2	mg/l C	µg/l	µg/l	unités pH	mg/l O2	mg/l	mV	0,00 m
28/11/2011	-0,1	0	7,1	13850	666	7,22	0,24		-144	3,29
02/05/2011	17,4	0,15	6,1	15045	843	7,09	0,62		-84	2,11
01/12/2010	5,1	0,19	7,8	1000	275	7,46	2,29			1,35
25/05/2010	10,1	0,17	4,4	3700	465	7,2	1,72		-54	4,16
08/12/2009	12,5	0,39	5,8		421	7,48	2,95	16,2	80	1,15
03/06/2009	18,8	0,09	6,2		828	7,12	3,8	13,2		2,34
16/06/2008	0	0	5,8		1417	7,13	2,34			1,76
13/03/2007	0,3	0	12,3		9760	7,49	4,36			1,27

Table 6 : Données hydrochimiques pour le puits traditionnel (puits de particuliers) de coordonnées spatiales X = 105069 ; Y = 123948, à Hensies pour des échantillons de la masse d'eau souterraine E031. Les prélèvements ont été effectués entre 2007 et 2011.

Les deux autres sites avec un chimisme très semblable sont des puits forés de Saint-Ghislain de coordonnées spatiales X = 108880 ; Y = 129000 et X = 109320 ; Y = 128780. Les 13 autres sites sont trop riches en oxygène et parfois également trop pauvres en COT. A titre d'essai pour la méthode bloc acétylène, deux de ces sites ont cependant été échantillonnés dans le cadre de ce travail et les résultats sont présentés au chapitre IX. Il s'agit d'un puits foré à Brunehaut et d'un puits de particulier prélevés chez des agriculteurs à Rumes de coordonnées spatiales X = 83790 ; Y = 134535 et X = 74710 ; Y = 135210, respectivement. Ils sont localisés dans la partie NW de la masse d'eau et cet échantillonnage s'est fait en accord avec l'ISSEP. Ces points sont en contexte de nappe libre. Peu de données sont disponibles quant aux profondeurs. Le puits de Brunehaut a une profondeur de 30 m.

VI.7.3 Caractéristiques d'écoulement et de transport

Des estimations de la perméabilité ont été réalisées dans les alluvions holocènes via une simulation par modèle mathématique d'essais de traçage.

- sable avec passages argileux ou limoneux : $K = 10^{-6}$ - $5 \cdot 10^{-5}$ m/s
- cailloutis avec graviers : $K \leq 10^{-2}$ m/s (Mengeot, 1999)
- tourbe : $K = 10^{-7}$ m/s (Mengeot, 2000).

VI.7.4 Occupation du sol

La fig. 19 (annexe) montre la répartition des différentes activités qui affectent le sol surincomant la masse d'eau : l'agriculture représente 54,8% de cet espace et les industries 6% (SPW, 2012).

VI.7.5 Conclusion concernant la masse d'eau souterraine des sables de la vallée de la Haine

Les hautes teneurs en C organique et les faibles concentrations en O_2 de cette masse d'eau souterraine confirment sa forte potentialité de réduction autotrophe du NO_3^- . Cette abondance de matière organique s'explique par la présence d'une cokerie ainsi que la tourbe insérée dans ces dépôts cénozoïques. Au vu des données disponibles, les seuls sites où toutes les conditions sont rassemblées sont localisés dans la parcelle SE, fortement affectée par l'activité industrielle. Malgré cette particularité au niveau du C, une réduction autotrophe semble également tout à fait plausible.

VI.8 Potentiel de réduction du nitrate dans la nappe alluviale de la Meuse

La masse d'eau souterraine M073 correspond à la plaine alluviale de la Meuse entre Engis et Herstal. Cette masse d'eau constitue avec la M072, la nappe alluviale de la Meuse, qui s'étend de la frontière française à la frontière néerlandaise. Les natures géologiques et hydrogéologiques y sont identiques mais en raison de l'importante activité industrielle en région liégeoise, qui provoque une zone dégradée, ces deux masses d'eau ont été distinguées (Joniau, 2012). La fig. 31 montre la localisation de la masse d'eau M073. La plaine alluviale est relativement large : de 800 à 1500 m (Ruthy, 2005b).

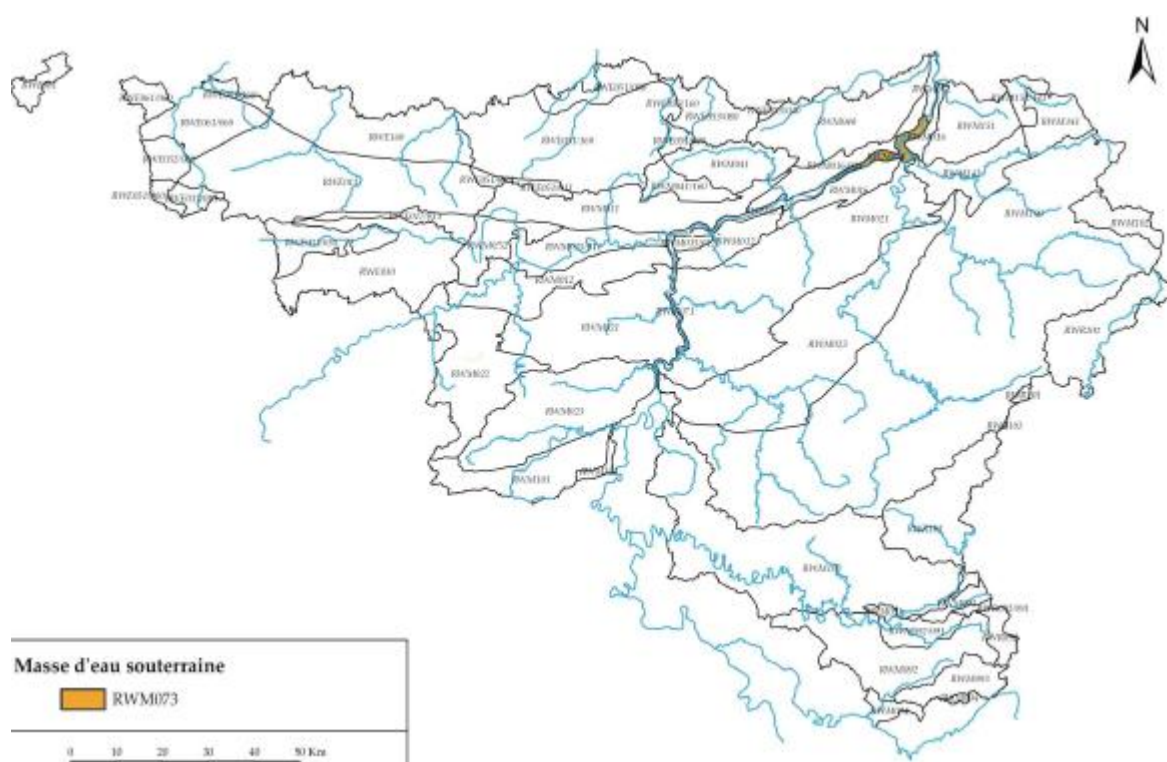


Fig. 31 : Localisation de la masse d'eau souterraine M073 sur la carte de la Wallonie. Sa superficie est de 46 km² et elle n'est pas frontalière (SPW, 2010c).

VI.8.1 Description lithostratigraphique de la masse d'eau

La séquence granulométrique type débute par de gros cailloux décimétriques et se termine par des sables et graviers localement surmontés de limon. Les épaisseurs de graviers varient entre 4 et 10 m et celle de la couche limoneuse oscille entre 1 et 4 m (SPW, 2010c). Ces limons fluviaux qui recouvrent les sables et graviers rendent la nappe localement captive (Ruthy, 2005b).

Les eaux pluviales alimentent directement la nappe mais cet apport est faible suite au caractère semi-perméable des limons et à l'imperméabilisation urbaine de la plaine. Au pied des versants, l'apport se fait par écoulement depuis le colluvium et le manteau d'altération du substratum. D'anciens chenaux comblés par des alluvions peu perméables peuvent freiner cet apport. Les barrages-écluses qui régularisent le débit de la Meuse peuvent favoriser l'alimentation de la nappe par le fleuve à l'amont et inversement à l'aval, même si des murs de quai diminuent légèrement ces échanges (SPW, 2010c).

Dans le cadre de ce travail, l'étude de la plaine alluviale de la Meuse a été étendue à la masse d'eau M072, l'équipe d'hydrogéologie de l'Université de Liège disposant notamment de piézomètres crépinés sur plusieurs hauteurs à Hermalle-sous-Argenteau (Oupeye), à quelques km de la frontière néerlandaise au N de la masse d'eau M073. Des prélèvements y ont été effectués. Cette région est moins industrialisée qu'au niveau de la masse d'eau M073 ; on trouve à Hermalle-sous-Argenteau une station d'épuration, une entreprise de fabrication de générateurs à rayons X et une société de fabrication d'éléments en béton pour la construction, donc aucune activité susceptible de produire des pollutions en C organiques. Le réseau d'égouttage présent pour de l'épuration peut être responsable de pollutions en NH_4^+ . Cependant, cette localité se situe en aval de Liège, à 10 km au NE approximativement, ce qui implique que les contaminations dues à l'industrialisation liégeoise peuvent l'affecter, avec notamment la présence du Canal Albert. Le site, visible sur la fig. 32, est localisé entre la Meuse et ce canal et comprend 20 piézomètres et un puits.

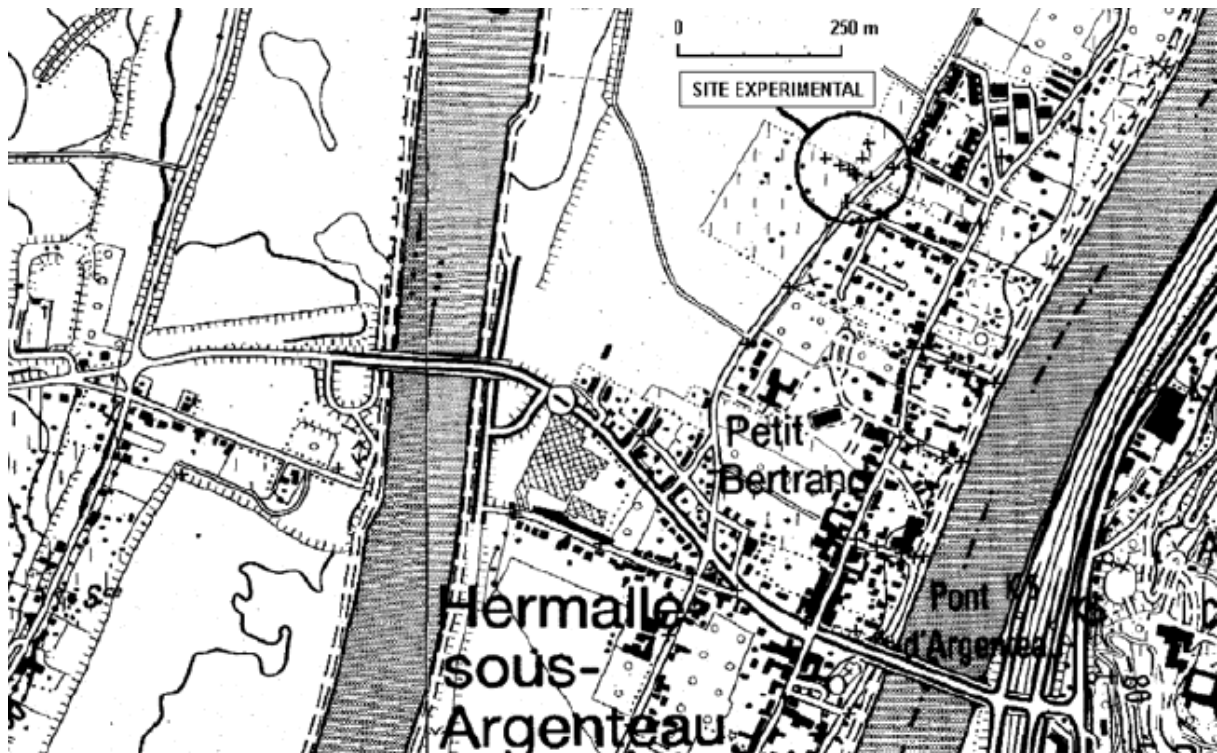


Fig. 32 : Localisation du site de prélèvement des eaux souterraines de la nappe alluvial de la Meuse à Hermalle-sous-Argenteau (commune de Oupeye) (Brouyère, 2001).

Une coupe géologique (fig. 33) réalisée au niveau du site des piézomètres de Hermalle-sous-Argenteau permet de constater que les lithologies sont les mêmes qu’au niveau de la masse d’eau M073 : une épaisseur de 2-6 m de graviers surmontés par 2-5 m de limon. Ces limons sont localement recouverts par des terres de remblais pouvant atteindre 7 m. Des calcaires viséens affleurent sur le versant oriental de la vallée de la Meuse.

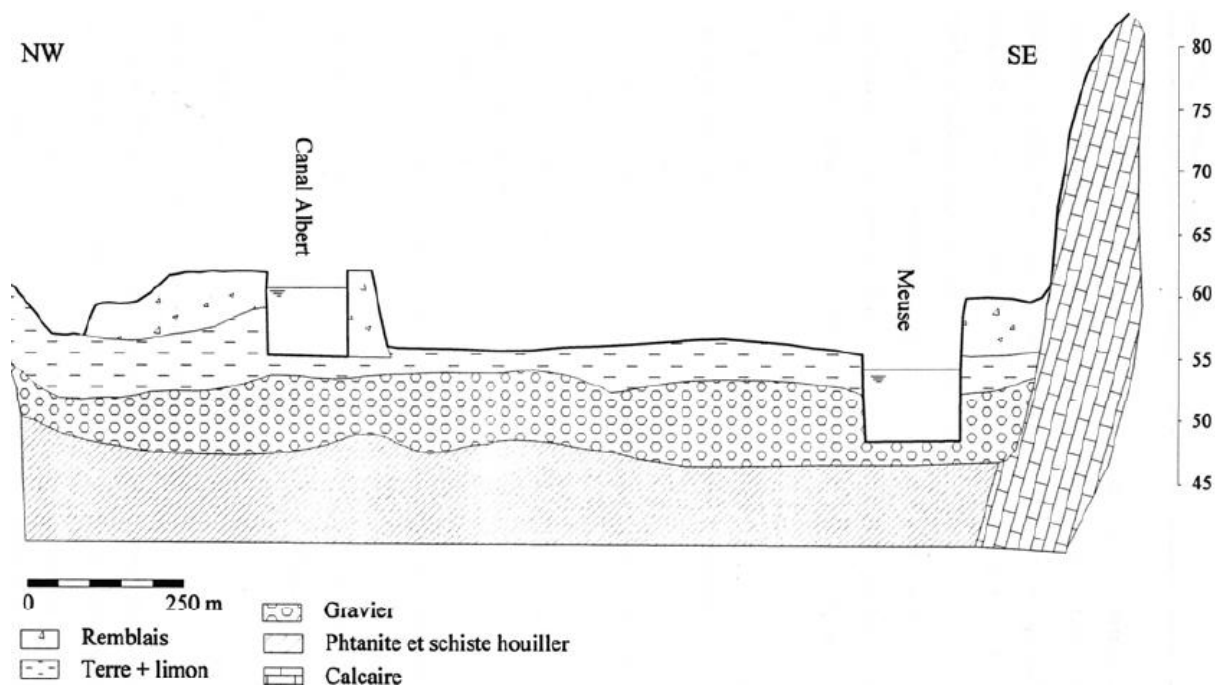


Fig. 33 : coupe géologique au niveau du site des piézomètres de Hermalle-sous-Argenteau. Ce site est compris entre la Meuse à l'Est et la Canal Albert à l'Ouest. La nappe est logée dans les alluvions de la Meuse : graviers et limons (Haerens, 1999).

VI.8.2 Caractéristiques hydrochimiques des masses d'eau

Le diagramme de Piper de la fig. 34 montre que les points représentant la nappe alluviale s'étendent entre les eaux carbonatées calciques et sulfatées calciques. Les eaux de la nappe sont de qualité chimique médiocre car particulièrement riches en NH_4^+ , SO_4^{2-} et métaux lourds, qui dépassent parfois leurs normes de potabilité. On notera que le SO_4^{2-} entraîne une acidification qui provoque la solubilisation d'ions comme le Mn, dont l'oxydation peut se réaliser par réduction du NO_3^- . De plus, la nappe est affectée par le substrat primaire, daté du Houiller (Silésien). La houille présente essentiellement dans l'étage du Westphalien, est effectivement une source de C organique. Au niveau de Hermalle-sous-Argenteau, ce sont les étages viséen et namurien, de nature schisto-gréseuse, qui sont présents sous la nappe. Au niveau de Seraing, on observe des altérations significatives en SO_4^{2-} , Al, NO_3^- , B, PO_4^{3-} et Mn, qui est alors le facteur limitant la qualité de l'eau en étant largement supérieur à sa norme de 50 $\mu\text{g/l}$, à tel point que la nappe n'est pas exploitée pour l'eau potable dans ce tronçon (Ruthy, 2005b). Des prélèvements réalisés par l'équipe d'hydrogéologie de l'université de Liège en avril 2012 au niveau des piézomètres de Hermalle-sous-Argenteau ont permis de dresser un diagramme de Piper. Les six points, de composition pratiquement identique, sont tassés, ce qui gêne la lecture du diagramme. Cette eau est de type bicarbonaté calcique.

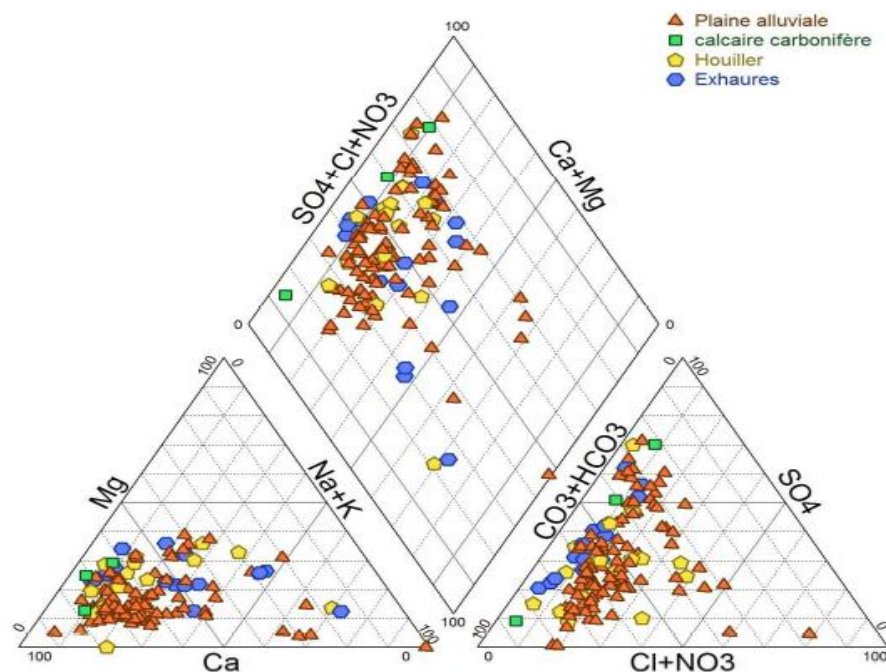


Fig. 34 : Diagramme de Piper pour différents aquifères de la région liégeoise et des exhaures de mines (Joniau, 2012).

Afin de suspecter l'origine des sulfates, leurs compositions isotopiques en O et en S ont été étudiées sur 20 points de la masse d'eau souterraine M073. La fig. 35 montre les domaines de composition isotopique qui correspondent aux différentes origines. Des rapports isotopiques élevés du soufre et de l'oxygène peuvent indiquer une origine anthropique ou une réduction du SO_4^{2-} . Or les points CJ4, CJ11, CJ20 et CJ24, compris dans ce domaine de compositions sont marqués par une absence de NO_3^- . Si les conditions sont suffisamment réductrices pour affecter le SO_4^{2-} , elles touchent également le NO_3^- , donneur d'électron privilégié par rapport au SO_4^{2-} ; cela expliquerait l'absence de NO_3^- par dénitrification (Joniau, 2012). Cependant, il faut garder à l'esprit qu'il n'y a pas que les conditions d'origine qui affectent la composition isotopique du SO_4^{2-} , comme du NO_3^- d'ailleurs : l'évolution de la nappe d'eau et donc de sa chimie peut influencer ces rapports isotopiques. Ce type d'étude permet simplement d'avoir une idée sur l'origine.

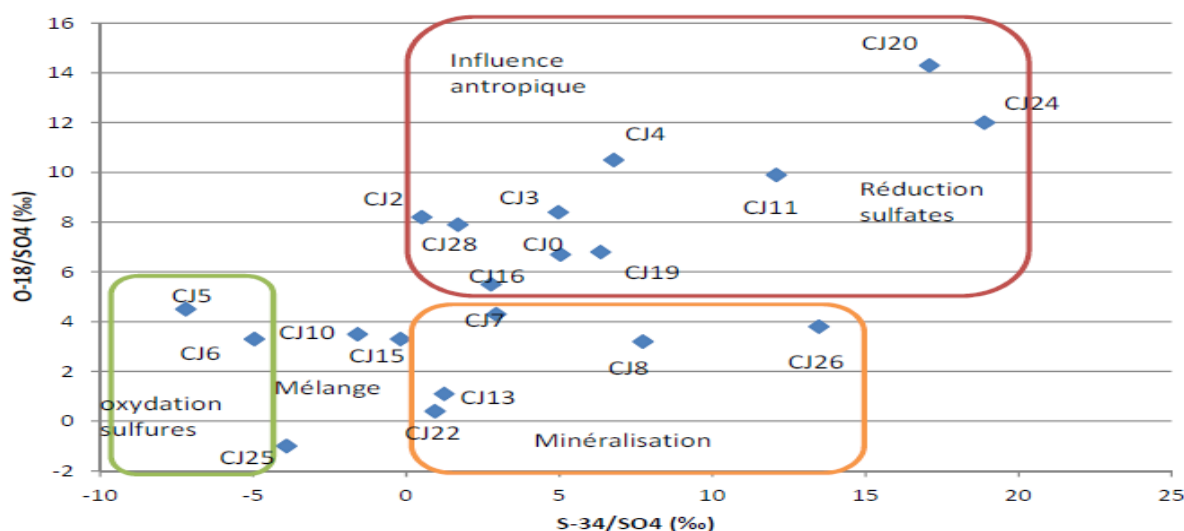


Fig. 35 : Composition isotopique du soufre et de l'oxygène des sulfates de la masse d'eau M073. Trois domaines de composition permettent de suspecter l'origine des sulfates (Joniau, 2012).

Au vu de la base de données du SPW, un seul site de la masse d'eau souterraine M073 semble pertinent dans le cadre d'une réduction du NO_3^- . Les données sont présentées à la table 7. Pourtant, le C organique ne semble pas affecter l'eau ici et la réduction serait de type autotrophe, le Mn étant très riche. Les six autres sites montrent trop d'oxygène mais aussi trop peu de COT. Peu de points ont été échantillonnés, ces données ne sont donc pas forcément bien représentatives de l'état de la masse d'eau.

ENGIS	puits foré	coord. X = 222960	coord. Y = 140860	prof. = 10 m				
	NO3-	NO2-	COT	Mn	pH	O2d	SO4--	z
	mg/l NO3	mg/l NO2	mg/l C	µg/l	unités pH	mg/l O2	mg/l	0,00 m
18/11/2011					7,5	2,6	390	3,3
24/08/2007	2,5	0	0,9	340	7,3	0,96	230	
21/08/2006	2,5	0	1,2	335	7,4	2,1	380	

Table 7 : Données hydrochimiques pour le puits foré de coordonnées spatiales X = 222960 ; Y = 140860, à Hensies pour des échantillons de la masse d'eau souterraine M073. Les prélèvements ont été effectués entre 2006 et 2011.

Les six points prélevés en avril 2012 à Hermalle-sous-Argenteau présentent par contre tous des données intéressantes. Un exemple est donné à la table 8. En effet, l'oxygène est très peu présent. Le département ArGEnCO ne dose pas le C, qui pourrait être ici le seul donneur d'électron, le Fe et le Mn étant très pauvres. Les échantillons prélevés dans le cadre de ce travail en avril 2013 (chap. IX) concernent le piézomètre Pz09 et le piézomètre Pz16, dont les prélèvements se sont faits au niveau des deux tubages existants : Pz16 sup et Pz16 inf. Les deux forages ont une profondeur de 10 m. Les crépines sont situées entre les profondeurs suivantes : 3 – 9,5 m (Pz09), 4 – 6 m (Pz16 sup) et 8,5 – 9,5 m. Les coordonnées spatiales de Pz16 sup sont : X = 242664 ; Y = 157141.

Pz09		coord. X = 242657	coord. Y = 157136	prof. = 10 m						
	NO3-	NO2-	Fe	Fe +++	Mn	Mn ++	pH	O2d	SO4--	Eh
	mg/l NO3	mg/l NO2	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	unités pH	mg/l O2	mg/l	mV
20/12/20 12	11,49	0,00	0,14	0,02	0,00	0,00	7,55	0,24	78,93	208, 0

Table 8 : Données hydrochimiques pour le piézomètre Pz09 de coordonnées spatiales X = 242657 ; Y = 157136, à Hermalle-sous-Argenteau pour la nappe des alluvions de la Meuse dans la masse d'eau souterraine M072.

VI.8.3 Caractéristiques d'écoulement et de transport

Au niveau de Seraing, les alluvions montrent en général les valeurs suivantes de perméabilité : $K \approx 2-4 \cdot 10^{-3}$ m/s. Lorsque la charge argileuse est importante, la perméabilité chute à $K \approx 5 \cdot 10^{-4}$ m/s. Par contre, là où les graviers et sables sont bien lessivés, la

perméabilité monte à $K = 10^{-2}$ m/s (Ruthy, 2005b). Ces données ont été obtenues par essais de traçage.

A Hermalle-sous-Argenteau, l'alimentation de la nappe des graviers est assurée par l'infiltration directe de l'eau de pluie (la couverture limoneuse est semi-perméable), les apports des versants par écoulement dans le colluvium et dans le manteau d'altération du calcaire viséen, le Canal Albert, dont le fond repose sur les alluvions, et les drains de la Meuse, qui modifient les gradients piézométriques. La nappe, en fonction du niveau d'eau, est libre ou captive : les limons sus-jacents étant peu perméables, l'eau est parfois en surpression, la surface libre atteignant ces limons (Brouyère, 2001).

VI.8.4 Occupation du sol

La fig. 20 (annexe) montre la répartition des différentes activités qui affectent le sol surincombant la masse d'eau M073. L'agriculture représente 2,1% de l'occupation du sol et est donc négligeable. Les établissements industriels représentent 20,1% de cette surface, la pression industrielle est très forte. 71,9% des ces établissements sont jugés potentiellement à risque pour la masse d'eau. La fig. 21 (annexe) en annexe montre la répartition des sites potentiellement pollués au niveau du sol, la densité est très forte (SPW, 2010c). Cela s'explique par le fait que depuis des décennies, la région liégeoise est le siège de l'extraction du charbon, l'industrie métallurgique et l'industrie chimique. Ces entreprises se sont installées le long de la Meuse, qui permet le transport des matières. Cette industrialisation couplée à une croissance de l'urbanisation provoque la contamination potentielle de nombreux sites, qui affecte éventuellement la nappe alluviale (Jamin *et al.*, 2012). Les sites les plus abondants sont ceux des pollutions possibles aux HAP (SPW, 2010c) et ce type de pollution a été mis en évidence dans la nappe de façon assez généralisée malgré la faible mobilité de ces composés dans l'eau. En particulier, les HAP légers sont présents (Joniau, 2012).

VI.8.5 Conclusion concernant la nappe alluviale de la Meuse

A nouveau, un apport de matière organique pourrait supposer une réduction autotrophe du NO_3^- . Cette matière organique peut se concentrer par interaction avec la houille, autrefois exploitée. Pourtant, les données du SPW, probablement trop peu nombreuses, ne montrent pas de forte concentration en C. Certains points de la masse d'eau M073, au vu des données isotopiques, semblent en accord avec des conditions réductrices, suffisamment fortes pour que le SO_4^{2-} soit partiellement réduit, ce qui témoigne probablement d'une importante consommation de C organique, le NO_3^- y étant d'ailleurs complètement absent.

VI.9 Récapitulatif de l'analyse des bases de données

Les différentes données analysées (^3H et NO_3^- pour le bassin du Geer, la base de données BDHydro du SPW pour les masses d'eau E060, E160, E013, E031 et M073, compositions

isotopiques du SO_4^{2-} pour la nappe alluviale de la Meuse, ions majeurs pour Hermalle-sous-Argenteau) indiquent que le potentiel de réduction du nitrate est relativement faible, tant les conditions requises sont contraignantes. En effet, les points montrant peu de NO_3^- , de O_2 et beaucoup de Fe/Mn ou de COT sont rares. Cependant, dans chacune des zones, localement, il semble que les conditions sont rassemblées. La fig. 36 localise les points étudiés et permet de visualiser ceux qui sont pertinents en termes de réduction du NO_3^- .

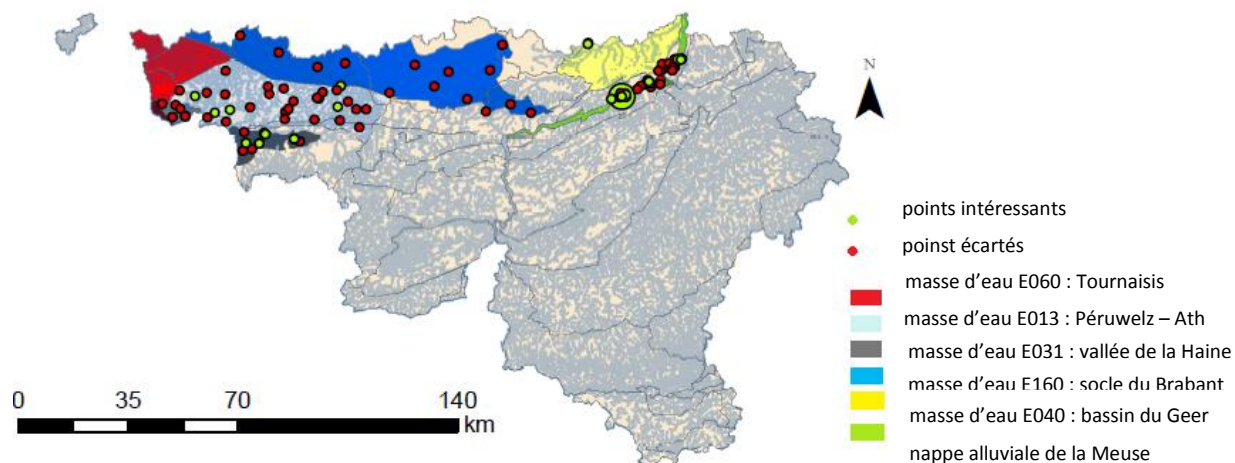


Fig. 36 : Localisation sur la carte de Wallonie des points où la potentialité de réduction du NO_3^- est forte. En raison des perturbations subies par la masse d'eau E060, surexploitée, son analyse point par point n'a pas été effectuée. Le gros point vert signale la présence plusieurs points intéressants, pour qu'ils ne soient pas cachés par les rouges. Au niveau du bassin du Geer, seuls les deux points pertinents au vu du ^3H et du NO_3^- ont été repris, très proches. Le fond de la carte reprend le réseau hydrographique.

VII. Les gaz à effet de serre dans les eaux souterraines

VII.1 Le dioxyde de carbone et le méthane dans les eaux souterraines

Le dioxyde de carbone CO_2 , le méthane CH_4 et l'oxyde nitreux N_2O sont les principaux gaz à effet de serre et l'augmentation de leurs teneurs atmosphériques constitue la première raison du réchauffement climatique (IPCC, 2007). L'utilisation des réservoirs d'eau souterraine commence généralement par l'exploitation des nappes les plus superficielles, en contact avec le sol, riche en CO_2 . Même si la distribution spatiale du CO_2 dans les aquifères est globalement mal connue, on sait que la pression partielle en CO_2 dans les eaux souterraines est généralement ~ 10 -100 fois plus élevée que dans l'atmosphère, son dégazage lors de l'extraction de l'eau est donc inévitable (Macpherson, 2009). Après la remontée depuis les régions mantelliques riches en CO_2 ou les réservoirs pétroliers, les principales sources de CO_2 dans les eaux souterraines sont la respiration dans la rhizosphère, l'oxydation du C organique jeune dans la zone partiellement saturée, en particulier le sol, et l'oxydation du C organique ancien dans la matrice rocheuse des aquifères (Wood et Petraitis, 1984). Dans des aquifères de régions tempérées des Etats-Unis, la pression partielle en CO_2 , à partir de 562 analyses chimiques réalisées par divers auteurs, a été estimée sur base du pH et des constantes des réactions faisant intervenir H_2CO_3 et l'alcalinité (CO_3^{2-} et HCO_3^-), et comparée à la valeur calculée par le modèle de spéciation géochimique. La très forte corrélation a permis de tirer les conclusions suivantes : le CO_2 est le plus concentré dans les eaux profondes, où il croît avec la profondeur, le moins concentré aux profondeurs intermédiaires, où il décroît avec la profondeur, et très variable à proximité de la surface libre. En utilisant la même méthode d'estimation pour un nombre étendu d'aquifères de différentes natures à travers le monde, l'auteur parvient à une production dans l'atmosphère par l'extraction des eaux souterraines de $\sim 0,01$ - $0,03 \cdot 10^{15}$ g (C)/an (Macpherson, 2009).

Le méthane des eaux souterraines est produit biologiquement à proximité de terres de remblais (Van Breukelen *et al.*, 2004), au niveau des dépôts glaciaires (Parkin et Simpkins, 1995), des gisements de charbon (Aravena *et al.*, 2003) et des tourbières enfouies (tourbière minérotrophe : seuls des apports dissous y ont lieu) (Aravena et Wassenaar, 1993) sous des conditions anoxiques et réductrices, comme le montre la réaction de méthanogenèse de la fig. 4. Les eaux souterraines peuvent montrer régulièrement des concentrations en CH_4 plus de 20 fois supérieures aux conditions atmosphériques, leur extraction, comme dans le cas du CO_2 et du N_2O , est donc responsable d'un dégazage de CH_4 . Au Japon, les teneurs en CH_4 ont

été mesurées dans différentes conditions hydrogéologiques. Le CH₄ y est surtout concentré aux profondeurs importantes (> 50 m), avec $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4) < -70\text{‰}$, ce qui indique qu'il est surtout formé par réduction abiotique du CO₂, qui oxyde le dihydrogène H₂. A faible profondeur (< 5 m), deux situations se rencontrent : avec et sans variation saisonnière évidente de CH₄. Le premier cas pourrait être dû à des fluctuations de période de production et d'oxydation du CH₄, tandis que le deuxième s'explique par une importante source stable de CH₄ biogénique, comme en contexte profond (Watanabe *et al.*, 2008). En termes d'hydrochimie, les concentrations ioniques ne montrent en général aucun lien avec la teneur en CH₄ mais Darling et Gooddy (2006) ont montré, dans trois types d'aquifères différents, que les échantillons caractérisés par une richesse en CH₄ (> 0,9 µg/l), montraient peu de SO₄²⁻ et beaucoup de HCO₃⁻ ou l'inverse.

VII.2 Le protoxyde d'azote dans les eaux souterraines

Dans l'UE, 55% des émissions anthropogéniques totales de N₂O, selon les estimations, sont dûes à l'application des engrais et fertilisants mais la contribution des eaux souterraines à cette production est mal connue (EC, 1998). Cependant, Keuskamp *et al.* (2012) l'ont estimée à l'aide d'un modèle prenant en compte deux systèmes d'eau souterraine : le premier reprend en général les 5 premiers mètres de la zone complètement saturée et est caractérisé par de faibles temps de résidence avant que l'eau atteigne les eaux de surface à une faible distance (< 1 km) ou s'infiltre dans le système profond. Le deuxième système, profond, est défini par des temps de résidence longs, l'eau devant atteindre des profondeurs plus importantes et drainant plus de cours d'eau, à des distances plus importantes (> 1 km). L'épaisseur de ce système profond est estimée à 50 km (Meinardi, 1994). Les deux systèmes agissent indépendamment et le bilan en eau est calculé sur des mailles de 1 km², de la manière suivante :

$Q_{\text{tot}} = P + I_{\text{sup}} - I_{\text{req}} - E$; avec Q_{tot} : écoulement global (m/an) ; I_{sup} : réserve en eau d'irrigation ; I_{req} : demande en eau d'irrigation pour les récoltes agricoles (m/an) ; E : évapotranspiration moyenne annuelle de la végétation (m/an)

Q_{tot} est déterminé à partir de relations empiriques qui ont été validées dans de nombreux cadres différents, en Europe et en-dehors. Cet écoulement se subdivise en trois composantes :

$Q_{\text{tot}} = Q_{\text{sro}} + Q_{\text{int}} + Q_{\text{gwb}}$; avec Q_{sro} : ruissellement de surface (m/an) ; Q_{int} : écoulement au travers du système d'eau souterraine peu profond (m/an) ; Q_{gwb} : écoulement au travers du système d'eau souterraine profond (m/an)

Le modèle de réduction du NO₃⁻ considère une réaction d'ordre 1, suivant l'hypothèse de van Drecht *et al.*, 2003, et des temps de demi-vie fonctions de la lithologie. Il vient donc :

$$d[\text{NO}_3^-]/dt = -k [\text{NO}_3^-]$$

$d[N_2O]/dt = k N_2O_{esc} [NO_3^-] - k N_2O_{pref} [N_2O]$; avec les concentrations $[]$ en gN/m^3 ; k la constante de vitesse de la réaction, N_2O_{esc} la production relative de N_2O par réduction du NO_3^- ; N_2O_{pref} la consommation relative de N_2O par réduction en N_2 lors de la réduction globale du NO_3^-

La constante de vitesse de la réaction est obtenue à partir du temps de demi-vie via la relation : $k = \ln 2 / t_{1/2}(NO_3^-) = 0,693 / t_{1/2}(NO_3^-)$. Le temps de demi-vie du nitrate $t_{1/2}(NO_3^-)$ est généralement compris entre 1 et 5 ans (Zessner *et al.*, 2005 ; Gömann *et al.*, 2004). Le temps de demi-vie du NO_3^- est estimé à un an dans le cas de roches silicoclastiques contenant de la pyrite, ayant un fort potentiel de réduction du NO_3^- , 2 ans pour les matériaux alluvionnaires et 5 ans en ce qui concerne les autres sédiments non consolidés (Dürr *et al.*, 2005). Sur base de ces données, Keuskamp *et al.* (2012) ont modélisé la production de N_2O par les eaux souterraines des dix plus grands bassins hydrographiques d'Europe (fig. 37). Le système peu profond est beaucoup plus producteur que le système profond, ce qui s'explique par l'absence de ce deuxième système dans certaines régions et par les plus longs temps de parcours qu'il implique. Les différences importantes entre les prairies et les terres agricoles sont dûes à l'application intensive d'engrais et fertilisants dans le deuxième cas et à une part moins grande de l'écoulement global dans le bilan en eau dans le premier cas. On notera tout de même que la contribution des eaux souterraines dans la production de N_2O atmosphérique est souvent très faible, même lorsqu'il n'y a pas de consommation au niveau du sol, qui est, et particulièrement sa partie superficielle, la principale source de ce gaz dans l'atmosphère, ce qui a été démontré à la fois par modélisation et par mesures directes (Böttcher *et al.*, 2011 ; Weymann *et al.*, 2009 ; Mühlherr et Hiscock, 1998).

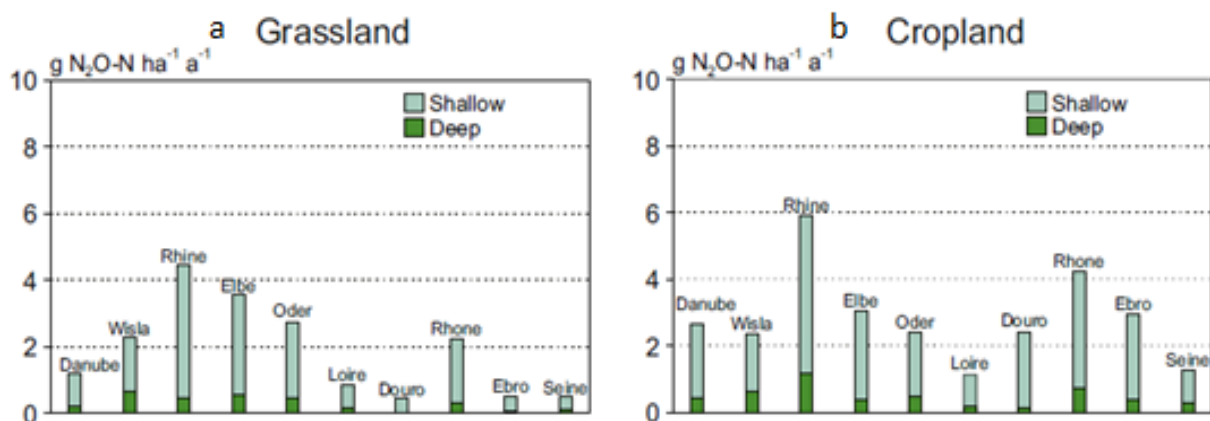


Fig. 37 : Production d'oxyde nitreux N_2O ($g N_2O-N a^{-1} ha^{-1}$) par les eaux souterraines peu profondes et profondes des dix plus grands bassins hydrographiques européens (modifié de Keuskamp *et al.*, 2012).

Les deux mécanismes naturels de production de N_2O sont la réduction du NO_3^- et la nitrification. Afin de mettre en évidence les effets de ces deux processus, les concentrations en N_2O et NO_3^- ont été mesurées dans les deux aquifères calcaires les plus importants du Royaume-Uni (fig. 38), localisés en Angleterre : la craie du Crétacé supérieur dans le

Cambridgeshire et le calcaire du Dogger (Jurassique moyen) dans les Cotswolds et le Lincolnshire. La corrélation positive entre ces deux espèces azotées est évidente dans le Cambridgeshire et le Lincolnshire ($r^2 = 0,89$ et $0,94$ respectivement) alors qu'aucune tendance ne se dessine pour les Cotswolds. Dans les deux premières régions, la relation s'explique principalement par la nitrification, les nappes étant libres et relativement oxygénées au niveau des sites de prélèvement. De plus, pour qu'une réduction du NO_3^- soit responsable d'une telle tendance par un processus complet allant jusqu'à la consommation de N_2O en N_2 , des conditions très réductrices doivent généralement être présentes, non rencontrées ici. L'étude précise de la situation des Costwolds a permis de comprendre que les corrélations n'étaient présentes que dans les zones les plus méridionales et les plus septentrionales : entre les deux, la partie libre de la nappe influence la partie captive, et inversement, ce qui explique l'absence de tendance générale. Dans la zone sud (nappe captive), les teneurs en NO_3^- sont globalement inversement proportionnelles aux teneurs en N_2O : il y a réduction du NO_3^- en conditions légèrement réductrices ; des conditions très réductrices avec des teneurs en O_2 nulles ou pratiquement n'auraient pas donné d'augmentation de N_2O avec le NO_3^- puisque la majorité du N_2O aurait été réduit en N_2 (Mühlherr et Hiscock, 1998).

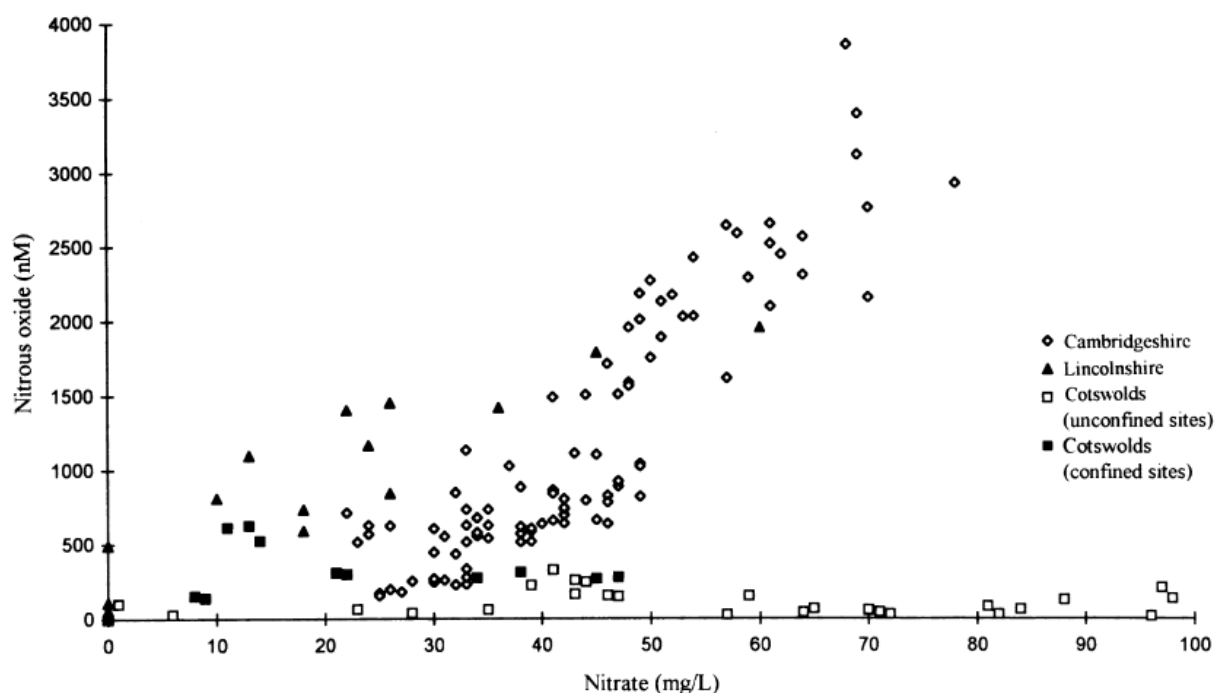


Fig. 38 : Evolution de la teneur en oxyde nitreux N_2O en fonction de la teneur en nitrate NO_3^- dans les principaux aquifères calcaires du Royaume-Uni. Seuls les sites d'échantillonnage des Cotswolds comprennent des points de nappe captive. Le N_2O et le NO_3^- ont été mesurés par un chromatographe gazeux et un chromatographe ionique. $1 \text{ nM } (\text{N}_2\text{O}) = 0,044019 \text{ mg } (\text{N}_2\text{O})$ (Mühlherr et Hiscock, 1998).

VIII. Procédures et normes utilisées en Wallonie pour le prélèvement et le dosage d'échantillons d'eaux souterraines

VIII.1 Méthodes de prélèvement des eaux souterraines

En vue de la distribution d'eau potable, l'Institut Scientifique de Service Public (ISSeP), se doit de respecter les normes ISO, rigoureuses et internationales, transposées dans le CWEA, outil de référence unique pour la Wallonie rassemblant les méthodes de prélèvement, de pré-traitement des échantillons, et les procédures analytiques en vue de déterminer les teneurs en contaminants des sols et des eaux souterraines. Il est d'application depuis 2010 suite au décret du 5/12/2008 relatif à la gestion des sols et a été approuvé par la Direction Générale de l'Agriculture, des Ressources Naturelles et de l'Environnement (DGARNE). De façon à bénéficier des évolutions techniques et à répondre aux éventuels changements de réglementations environnementales, il est révisé annuellement par l'ISSeP (SPW, 2013a).

VIII.1.1 Méthode de prélèvement dans les aquifères superficiels

Afin de s'assurer que l'eau prélevée vient bien directement de l'aquifère, une purge doit être réalisée, dont la durée dépend du débit de pompage et du volume à renouveler dans le puits. Ensuite, le niveau d'eau est mesuré à l'aide d'une sonde piézométrique. Durant le pompage, le niveau piézométrique est pris en continu ou éventuellement séquentiellement. La pompe est adaptée au diamètre du puits, à la perméabilité et la profondeur piézométrique de l'aquifère. Pour les prélèvements, les pompes les plus utilisées ici sont de type péristaltique et miniature électrique (CWEA P-5V2).

Les paramètres physico-chimiques mesurés en continu, ou éventuellement séquentiellement, sont le pH, la température, la conductivité électrique, l'oxygène dissous et la turbidité. La température est mesurée sur la même sonde que la conductivité. On considère qu'il y a stabilisation des paramètres de base lorsque les écarts relatifs de la conductivité, du pH et de l'oxygène dissous sont inférieurs à 1 %. Le pompage ne doit pas causer de rabattement supérieur à 20 % par rapport à la hauteur noyée. La pompe est placée à mi-hauteur noyée. Si, en cas de piézomètre mal alimenté, la pompe est rapidement dénoyée, elle doit être descendue au fond du piézomètre, sans atteindre la vase stagnante du fond, et purgée jusqu'à la dénoyer à nouveau. On observe alors la remontée et si le temps de remontée est compris entre 30 mn et 1 h, le piézomètre est qualifié de « mal alimenté », si le temps est supérieur (obtenu par extrapolation à partir d'une courbe de remontée à 5 points minimum), le piézomètre est dit « insuffisamment alimenté ». Si le piézomètre est bien alimenté, la procédure suivie pour les prélèvements est celle des

« aquifères non superficiels ». Si le piézomètre est mal alimenté, on mesure les paramètres physico-chimiques sur l'eau de cette purge qui vient d'être réalisée. Lorsque le niveau est suffisamment remonté pour fournir le volume nécessaire à l'analyse chimique désirée (volume analytique), une deuxième purge est réalisée avec mesure des paramètres sur l'eau de cette purge. La deuxième remontée est alors enregistrée. La troisième purge et la troisième remontée sont alors effectuées, avant que le volume analytique soit prélevé pour remplir directement les flacons. Enfin, les paramètres sont mesurés une quatrième fois. Pour un piézomètre insuffisamment alimenté, il suffit d'une purge (CWEA P-5V2).

L'eau est filtrée sur un filtre à 45 µm. Une seringue est souvent utilisée. Les filtres sont à usage unique et il faut les renouveler autant de fois que nécessaire pour remplir le flacon (CWEA P-5V2).

Le prélèvement de l'eau destinée aux études bactériologiques demande une désinfection de la sortie du robinet (C. Charles, ISSeP, comm. pers., 2012).

VIII.1.2 Méthode de prélèvement dans les aquifères non superficiels

La même remarque peut être faite concernant le renouvellement de l'eau contenue dans l'ouvrage. Les pompes les plus utilisées ici ont un diamètre de 50 à 75 mm. Dans les puits forés, la pompe est immergée à mi-hauteur noyée, tandis que pour les puits traditionnels (puits de particulier), la pompe est placée au plus près du fond en évitant de remobiliser l'éventuel dépôt (CWEA P-4V2).

Les mesures des paramètres physico-chimiques de base se font de la même façon et le critère de stabilisation est le même que pour les eaux superficielles. La remarque concernant la désinfection pour les bactéries est évidemment également applicable (CWEA P-4V2).

La différence se marque au niveau du prélèvement : il peut se faire dès que le critère de stabilisation des trois paramètres de base est atteint (CWEA P-4V2).

VIII.2 Procédures et normes pour le dosage dans les échantillons

VIII.2.1 Les mesures au laboratoire du département ArGEnCo de l'Université de Liège

Le laboratoire du département ArGEnCo utilise, pour doser les ions majeurs dissous en phase aqueuse, l'analyse par électrophorèse capillaire (Capillary Ion Analysis). A la sortie du capillaire, qui permet la migration des ions d'une électrode à l'autre, une émission de rayonnement ultra-violet ($\lambda \approx 10\text{-}400\text{ nm}$) est produite, avant l'absorption par l'ion. Sur le graphe obtenu, l'aire sous le pic d'absorbance, en ordonnée, est proportionnelle à la concentration de l'élément, dont la nature est donnée par le temps de résidence, en abscisse. La longueur d'onde d'émission utilisée pour quantifier les anions est différente de celle qui permet de doser les cations (J. Otten, comm. pers., 2012). Par rapport aux autres

méthodes de séparation, l'électrophorèse offre les avantages suivants : séparation efficace, court temps d'analyse et une consommation minimale de solvants et de réactifs (BC, 2012). Les graphes suivants montrent des résultats d'analyse par électrophorèse capillaire.

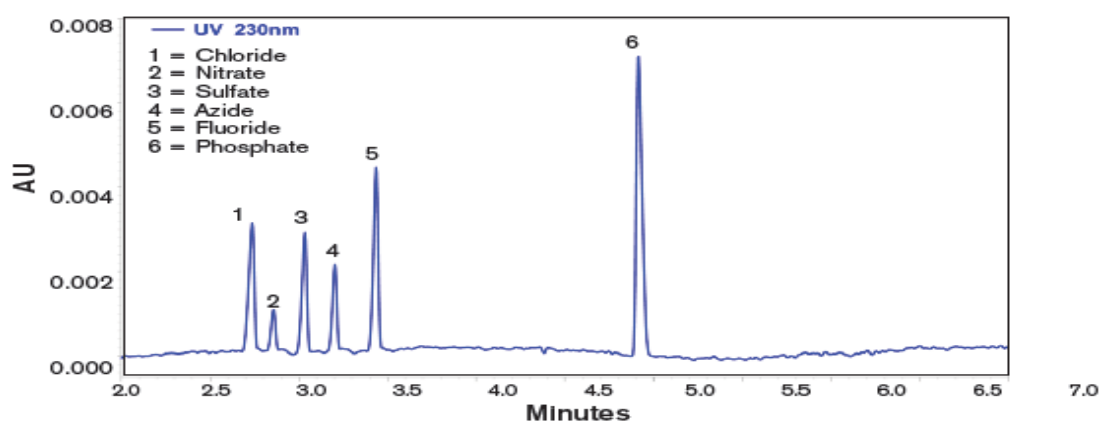


Fig. 39 : Résultats d'une analyse par électrophorèse capillaire pour des anions. La longueur d'onde d'émission choisie ici est de 230 nm (BC, 2012).

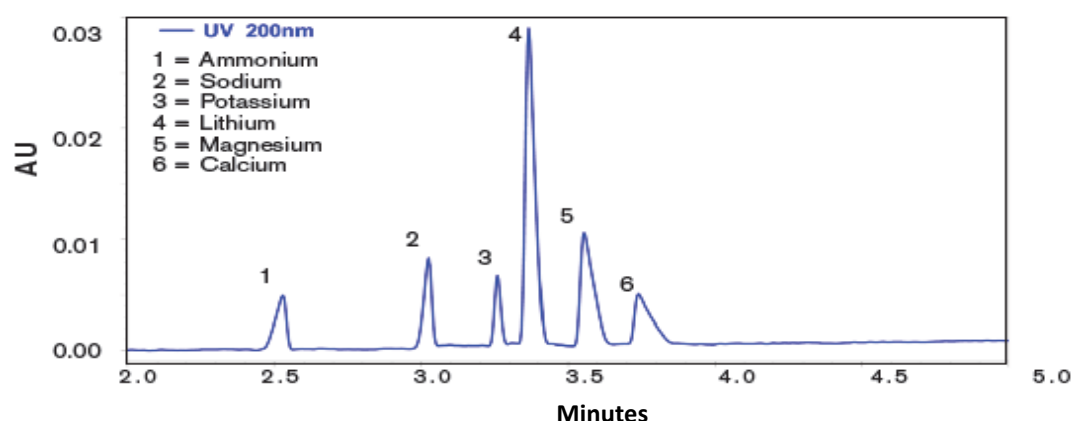


Fig. 40 : Résultats d'une analyse par électrophorèse capillaire pour des cations. La longueur d'onde d'émission choisie ici est de 200 nm (BC, 2012).

Le Fe, le Mn et le Si sont dosés par absorption atomique au moyen du dispositif novAA 300.

En ce qui concerne la préservation des échantillons avant analyse, il faut toujours veiller, sur le terrain, à remplir les flacons complètement et les fermer directement afin d'éviter le dégazage de CO₂ et donc la variation de pH. Jusqu'à l'analyse, les échantillons prélevés sont conservés dans une boîte réfrigérateur à 4-5°C. L'acidification permet la conservation des cations. 1 ml de HCl concentré est ajouté à la pipette. Cependant, afin d'obtenir les vraies valeurs de pH et la conductivité électrique totale, des échantillons d'eau brute doivent également être prélevés. La filtration des particules solides, à réaliser ou pas en fonction de la valeur de la turbidité, mesurée sur le terrain par l'ISSeP, se fait via des filtres à mailles de 45 µm. Une méthode alternative consiste à utiliser au laboratoire l'entonnoir Büchner, moins avantageux puisqu'en créant une dépression, on tend à faire évaporer les

bicarbonates. Enfin, on peut utiliser, toujours au laboratoire, une petite pompe péristaltique (J. Otten, comm. pers., 2012).

VIII.2.2 Flaconnage et conditionnement à l'ISSeP

L'ISSeP, en vue de la distribution d'eau potable, se doit de respecter les normes ISO, internationales, transposées dans le CWEA.

Sur le terrain, les flacons non préconditionnés sont rincés avec l'eau du point de prélèvement avant remplissage, en général à ras bord. Les échantillons sont conservés dans une enceinte réfrigérée à une température entre 2 et 8°C. Ensuite, les analyses sont généralement faites le jour même (CWEA P-1V2, 2012).

En ce qui concerne le flaconnage, les anions majeurs comme les NO_3^- et SO_4^{2-} sont prélevés dans des flacons de polyéthylène ou de polypropylène. Pour le Mn et les métaux en trace comme l'As, le Cd, le Ni, le Zn, le même type de flacon peut être utilisé avec de l'acide nitrique HNO_3 concentré jusqu'à un $\text{pH} < 2$. Le C organique dissous est prélevé dans des bouteilles de polyéthylène en concentrant de l'acide phosphorique H_3PO_4 jusqu'à un $\text{pH} < 2$. Les NO_2^- et NH_4^+ sont prélevés dans des verres colorés avec du chloroforme CH_2Cl_2 . Le phénol est conservé dans un verre coloré avec du H_3PO_4 à $\text{pH} = 4$. Les HAP sont également conservés dans des verres colorés. (CWEA P-1V2, 2012). Le polyéthylène montre une importante inertie en présence de produits corrosifs et le polypropylène est intéressant pour sa résistance aux acides et bases. On notera que le C organique peut aussi être conservé avec du HNO_3 concentré à 65 % ou de l'acide sulfurique H_2SO_4 concentré jusqu'à un $\text{pH} < 2$. Pour les NO_2^- et NH_4^+ , le CH_2Cl_2 permet de tuer les bactéries, qui pourraient se nourrir en NO_3^- et appauvrir le milieu. Les échantillons destinés aux études bactériologiques sont prélevés dans des flacons stériles (P. Nix, comm. pers., 2012).

IX. Réduction du nitrate en Wallonie : analyses en laboratoire

IX.1 Matériel et méthode

Sur les sites de Brunehaut et Rumes, l'échantillonnage s'est fait sur des puits dont les eaux sont gérées par l'ISSeP, qui a également prélevé ses échantillons en vue de ses analyses traditionnelles. Le pompage et la purge ont été réalisés avec le matériel et selon les normes de l'ISSeP. A Hermalle-sous-Argenteau, une chambre flow cell munie de sondes a permis de mesurer les paramètres hydrochimiques en conditions bien isolées de l'atmosphère pour éviter l'oxygénation et le pompage a été réalisé via une petite pompe électrique 12 V. La purge, au vu de la hauteur des piézomètres, a été faite en 10 mn.

IX.1.1 Matériel et réactifs sur le terrain

Les prélèvements et ajouts suivants ont été réalisés pour chaque échantillonnage. Les flacons ont tous été remplis complètement et fermés directement après les éventuels ajouts afin d'éviter le dégazage de CO_2 et donc la variation de pH entraînée. 2 bouteilles de type Biological Oxygen Demand (BOD) (volume variant entre 290 et 300 ml) ont été remplies, l'une avec ajout des solutions de réactifs 1 (MnSO_4) et 2 (NaOH), l'autre sans. 4 bouteilles en serum de 60 ml ont été remplies avec ajout de 200 μl de HgCl_2 et 42 autres bouteilles du même type ont été remplies (21 pour la mesure de O_2 au Winkler + 21 pour la mesure de N_2O au chromatographe gazeux et de NO_3^- et NO_2^- au colorimètre), sans ajout, hormis celui d'une petite bille en verre, qui facilite les mélanges avec les réactifs ajoutés par la suite en laboratoire. Les bouteilles en serum ont été fermées par des bouchons en butyle, imperméables, et serties par des caps en aluminium. Enfin, un bidon en plastique de 2 l a été rempli. 250 ml de ce bidon ont été utilisés pour mesurer l'alcalinité en laboratoire. Le volume restant aurait pu permettre de pallier à un éventuel problème d'échantillon en laboratoire.

A Hermalle-sous-Argenteau, des échantillons ont également été prélevés pour les analyses des ions majeurs, du SiO_2 et des métaux Fe et Mn au laboratoire du département ArGenCO. Pour les cations, un flacon de 100 ml a été rempli, auxquels ont été ajoutés à la pipette 1 ml de HCl concentré, l'acidification permettant la conservation des cations. Un flacon de 140 ml a été rempli pour l'analyse des anions. Ce flacon a également été utilisé pour obtenir la vraie valeur de pH (sans acidification) et la conductivité électrique totale. Enfin, le COT a été mesuré pour ce site par le CEBEDEAU. Pour cela, deux bouteilles en verre de 100 ml ont été remplies, auxquelles a été ajoutée une goutte d'acide nitrique HNO_3 pour stabiliser le carbone.

IX.1.2 Manipulations au laboratoire d'océanographie chimique de l'ULg

La température, le pH et la conductivité électrique ont été mesurés au moyen d'électrodes dans le BOD sans réactif. En particulier, pour le pH, l'électrode est calibrée sur l'échelle du NBS (National Bureau of Standards). L'alcalinité totale a été mesurée par titration Gran, la titration se fait par de l'acide chlorhydrique HCl 0,1 mol/l. Pour cela, 250 ml du bidon de 2 l ont été filtrés sur filtre seringue 0,22 μm . A partir de la valeur obtenue, la pression partielle en CO_2 et le Carbone inorganique dissous ont été calculés. Les échantillons destinés à l'analyse des ions majeurs au laboratoire du département ArGEnCo ont été filtrés de la même façon. Les mesures d'oxygène par la méthode de Winkler, les mesures de $[\text{N}_2\text{O}]$ par chromatographie gazeuse et les mesures de $[\text{NO}_3^-]$ et $[\text{NO}_2^-]$ par colorimétrie, le tout avec la méthode bloc acétylène, ont été faites au laboratoire d'océanographie chimique de l'Université de Liège.

IX.1.3 La méthode bloc acétylène

Afin de quantifier la cinétique de la réduction du NO_3^- , des incubations ont été faites sur 14 jours avec deux jours d'intervalle, comme dans le cas des mesures de Starr et Gillham (1993). Cependant, un seul jour d'intervalle a été retenu pour les premières mesures, afin de pouvoir mettre en évidence une consommation d'oxygène éventuellement rapide. L'oxygène dissous a en effet été mesuré, le nitrate n'étant consommé qu'après l'oxygène dans la

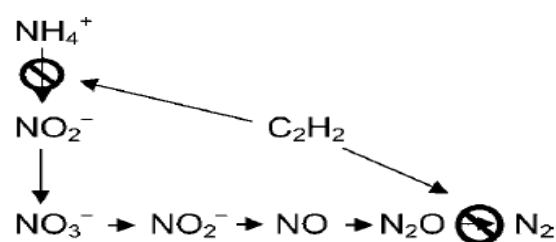


Fig. 41 : Effets du C_2H_2 sur les réactions de nitrification et de réduction du NO_3^- . Il faut noter que le C_2H_2 empêche aussi la nitrification en bloquant l'oxydation de NH_4^+ en NO_2^- (Groffman *et al.*, 2006).

séquence d'oxydation du C organique. L'oxygène a été mesuré par la méthode de Winkler. Le NO_3^- et le NO_2^- ont été mesurés par colorimétrie et le N_2O par chromatographie gazeuse. Parce que la mesure de la production de N_2 par réduction du NO_3^- est très difficile à mesurer au vu de son importante concentration naturelle dans l'atmosphère, la méthode bloc acétylène a été employée : le gaz acétylène C_2H_2 empêche la dernière étape de la chaîne de réduction d'avoir lieu, comme le montre la fig. 41, permettant au N_2O de ne pas être consommé et donc d'être dosé, sa teneur dans l'atmosphère étant faible et facilement mesurable par de nombreux détecteurs sensibles (Yoshinari et Knowles, 1976). Cette méthode est la plus couramment utilisée pour mettre en évidence la réduction du NO_3^- , en particulier dans les milieux continentaux (Groffman *et al.*, 2006).

L'acétylène a été ajouté en le faisant buller à partir d'une bombonne de C_2H_2 pur. Le gaz a ainsi traversé une bouteille de 300 ml d'acide sulfurique H_2SO_4 10 mol/l, qui a dégagé les particules solides du gaz, une bouteille de 300 ml de NaOH 10 mol/l (même concentration

pour une neutralité exacte), qui a dégagé les vapeurs acides, avant de passer dans l'eau échantillonnée provenant du bidon de 2 l. Une heure est nécessaire pour obtenir de l'eau saturée en C_2H_2 . A l'aide d'une seringue, 6 ml de cette eau saturée en C_2H_2 ont été ajoutés à 28 bouteilles de sérum de 60 ml pour chaque site, qui correspondent à 4 séries de 7 bouteilles : une bouteille pour chaque incubation entre t_0 (première mesure) et t_6 (dernière mesure). Les flacons sont donc constitués d'une eau saturée à 10% en acétylène. Deux séries ont été soumises à l'ajout de chlorure mercurique $HgCl_2$ pour la mesure de N_2O au chromatographe gazeux (GC), les deux autres ne l'ont pas été (mesure de O_2 au Winkler). Pour le GC et pour le Winkler, une série destinée à chacun, a également été soumise à un ajout de matière organique. Enfin, pour le GC et pour le Winkler, une troisième série destinée à chacun n'est soumise à aucun ajout, servant de témoin. Le détail des échantillons par site et des différents ajouts est repris ci-dessous.

- bidon plastique 2 l => mesure de l'alcalinité totale par titration Gran + eau soumise à l'ajout du C_2H_2
- bouteille BOD + solutions réactifs 1 + 2 sur le terrain + H_2SO_4 en laboratoire => mesure de O_2 initial au Winkler
- bouteille BOD sans ajout => mesure de pH + température + conductivité électrique par électrodes
- 4 bouteilles sérum 60 ml + $HgCl_2$ sur le terrain => mesure de N_2O + CO_2 + CH_4 au GC
- 1 série de 7 ($t_0 \rightarrow t_6$) bouteilles serum 60 ml (témoins) + solutions réactifs 1 + 2 la veille de la mesure + H_2SO_4 juste avant la mesure => mesure de O_2 au Winkler
- 1 série de 7 ($t_0 \rightarrow t_6$) bouteilles serum 60 ml (témoins) + $HgCl_2$ => mesure de N_2O au GC + mesure de NO_2^- et NO_3^- au colorimètre
- 1 série de 7 ($t_0 \rightarrow t_6$) bouteilles serum 60 ml + C_2H_2 en rentrant au laboratoire + solutions réactifs 1 + 2 la veille de la mesure + H_2SO_4 juste avant la mesure => mesure de O_2 au Winkler
- 1 série de 7 ($t_0 \rightarrow t_6$) bouteilles serum 60 ml + C_2H_2 en rentrant au laboratoire + $HgCl_2$ => mesure de N_2O au GC + mesure de NO_2^- et NO_3^- au colorimètre
- 1 série de 7 ($t_0 \rightarrow t_6$) bouteilles serum 60 ml + C_2H_2 en rentrant au laboratoire + solution glucose/saccharose en rentrant au laboratoire + solutions réactifs 1 + 2 la veille de la mesure + H_2SO_4 juste avant la mesure => mesure de O_2 au Winkler
- 1 série de 7 ($t_0 \rightarrow t_6$) bouteilles serum 60 ml + C_2H_2 en rentrant au laboratoire + solution glucose/saccharose en rentrant au laboratoire + $HgCl_2$ => mesure de N_2O au GC + mesure de NO_2^- + NO_3^-
- 1 bouteille plastique 100 ml + HCl => mesure des cations majeurs par électrophorèse capillaire (seulement à Hermalle-sous-Argenteau)
- 1 bouteille plastique 140 ml => mesure des anions majeurs par électrophorèse capillaire + mesure des paramètres physico-chimiques par électrodes + mesure de SiO_2 + Fe + Mn par absorption atomique (seulement pour Hermalle-sous-Argenteau)
- 2 bouteilles verre 100 ml + HNO_3 => mesure du COT (seulement pour Hermalle-sous-Argenteau)

L'ajout de matière organique s'est fait en versant à l'aide d'une seringue une solution de saccharose 1 g/l pour les sites de Brunehaut et Rumes et une solution de glucose 1 g/l pour

les piézomètres de Hermalle-sous-Argenteau. L'eau a été chauffée pour une dissolution complète, puis refroidie à l'abri de la contamination bactérienne. Pour chaque site, 1 ml de cette solution a été versé dans une série de 7 flacons sérum de 60 ml hormis pour Pz16 sup à Hermalle-sous-Argenteau, où 6 ml ont été ajoutés (erreur de manipulation). Tous les ajouts de C_2H_2 et de matière organique ont été faits dès la rentrée au laboratoire après les prélèvements.

IX.1.4 La méthode de Winkler pour la mesure de l'oxygène dissous

La méthode de Winkler utilisée pour la mesure de l'oxygène dissous est basée sur la modification faite par Carritt et Carpenter (1966). La méthode de Winkler est une technique de référence pour les mesures d'oxygène. De façon à éviter l'interaction de l'échantillon avec l'oxygène atmosphérique, elle consiste à faire réagir O_2 afin de titrer l'iode moléculaire I_2 , dont la concentration est alors représentative de celle de O_2 . Pour cela, il faut injecter dans les échantillons des réactifs. Une journée avant chaque mesure (12 h environ sont nécessaires pour que les réactions soient complètes), les volumes suivants ont donc été ajoutés : 1 ml de solution 1 (solution de $MnSO_4$: réactif 1), puis 1 ml de solution 2 (solution de $NaOH$: réactif 2). Après chaque ajout, l'échantillon a été agité. Ces réactifs conduisent à une série de réactions redox, qui débutent par la réduction de O_2 et prennent fin avec la formation d'un précipité, qui est alors dissous par l'ajout, juste avant la mesure, d'1 ml d'acide sulfurique (H_2SO_4) pur. L'échantillon a de nouveau été agité. Tous ces ajouts ont été faits par des seringues pénétrant les bouchons imperméables. L'iode moléculaire obtenu est titré par une solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 1,1 mg/l par titration automatique, les ajouts de cette solution étant faits par un dosimat. Pour chaque site, la bouteille BOD contenant les réactifs ajoutés sur le terrain a été soumise, le lendemain du prélèvement, jour des premières mesures, à l'ajout d'acide. Trois mesures ont été prises pour cette bouteille BOD et la moyenne, qui représente l'oxygène initial, a été retenue dans le tableau 1 (annexe), qui reprend les paramètres physico-chimiques. Avant chaque mesure, un étalonnage de la solution de thiosulfate de sodium a été réalisé : une bouteille BOD a été remplie d'eau milli-Q (eau complètement désionisée) et soumise à l'ajout de l'acide et des solutions de réactifs dans l'ordre inverse : 1 ml (H_2SO_4) \rightarrow 1 ml (solution 2) \rightarrow 1 ml (solution 1). 50 ml de la solution obtenue ont alors été mélangés à une solution étalon de bioiodate de potassium $KH(IO)_3$ 0,325 g/l. Deux dispositifs Winkler différents ont été utilisés : l'un pour les puits de Brunehaut et Rumes, l'autre pour les piézomètres de Hermalle-sous-Argenteau. Les deux dosimats ne permettant pas d'injecter le thiosulfate de Na à la même vitesse, pour une raison de sensibilité, le volume de la solution étalon fut de 5 ml dans le premier cas et 2 dans le deuxième. Entre cette standardisation et la mesure pour les échantillons, un blanc a été réalisé afin de bien comprendre l'interaction avec les oxydants : il s'agit de déterminer la quantité de composés capables d'entraîner une oxydation et qui ne serait pas de l'oxygène. Cela est obtenu en faisant les ajouts de manière inversée. Le blanc est donc préparé de la même façon que les standards mais sans la solution étalon. Pour la

mesure sur les échantillons, juste après l'ajout de l'acide, 50 ml ont été prélevés à partir des bouteilles de 60 ml. La précision de la méthode est estimée à $\pm 5 \mu\text{mol}(\text{O}_2)/\text{kg}$.

IX.1.5 La chromatographie gazeuse pour la mesure de $[\text{N}_2\text{O}]$, $[\text{CH}_4]$ et $[\text{CO}_2]$

Les chromatographes gazeux utilisés comprennent un double détecteur à ionisation de flamme pour le CH_4 et le CO_2 et un détecteur à capture d'électron pour le N_2O , selon le système de Weiss (1981). Le CO_2 est mesuré après réduction en CH_4 par réaction avec du dihydrogène H_2 , avec une catalyse par le Ni. Le N_2O traverse lui une chambre riche en Ar et CH_4 . Dans le but d'annuler l'activité bactérienne, 200 μl de chlorure mercurique HgCl_2 pur ont été ajoutés à l'aide d'une seringue aux échantillons. Cet ajout a été fait, à chaque fois, en même temps que les ajouts des solutions 1 et 2 dans les échantillons correspondants destinés au Winkler pour la mesure de O_2 . Les échantillons ont alors été conservés au frais et les mesures ont été faites après toutes celles au Winkler : l'activité bactérienne ayant été anéantie à chaque instant ($t_0 \rightarrow t_6$), aucune production de N_2O n'a été réalisée entre la fixation par le HgCl_2 et la mesure. La veille de la mesure, un headspace a été réalisé : 25 ml de N_2 pur ont été ajoutés par une seringue dans la bouteille de serum. Le volume d'eau correspondant est récupéré en vue de la quantification du NO_2^- et du NO_3^- et placé au congélateur jusqu'à la mesure au colorimètre. Le coefficient de partage de N_2O entre la phase gazeuse N_2 et l'eau étant connu, c'est ce gaz qui va être prélevé au GC. Le jour de la mesure, ± 10 ml de la phase gazeuse sont prélevés par seringue et injectés dans le GC. Ce volume est en excès par rapport à celui de la boucle du GC, cela permet une purge de la tuyauterie pour une meilleure analyse. La concentration en N_2O est obtenue sur base du coefficient de partage.

IX.1.6 La colorimétrie pour la mesure du nitrate et du nitrite

Les échantillons de 25 ml, stockés au congélateur, sont chauffés pour faire fondre la glace. La quantité de NO_2^- a été déterminée par un spectrophotomètre classique. Le principe de la méthode consiste en la diazotation : le groupement aminé de la sulfanilamide est converti en diazote N_2 par le NO_2^- . 5 g de sulfanilamide ont été dissous, avant de réagir avec notamment de l'acide phosphorique H_3PO_4 85 % pour donner un réactif de coloration. Pour étalonner le spectrophotomètre, des solutions standards de NO_2^- ont été obtenues en diluant une solution mère de NO_2^- à 1000mg/l. Les échantillons et les étalons, tous deux colorés par le réactif, sont successivement passés au spectrophotomètre, préalablement chauffé pendant 30 mn, dans des cellules de 5 cm. 0,75 ml de réactif sont à chaque fois ajoutés à 10 ml d'échantillon ou de solution standard. La longueur d'onde absorbée sélectionnée est 540 nm et une cellule remplie d'eau distillée est passée au départ pour que l'appareil soit bien à zéro, c'est le blanc.

Pour quantifier le NO_3^- , les échantillons ont été versés dans des microplaques (fig. 42). Le principe consiste également en une diazotation de la sulfanilamide par le NO_2^- . Pour cela le NO_3^- est réduit par du vanadium (V^{3+}). La solution de réactifs est donc un mix de réduction-coloration. Les étalons ont été préparés en diluant une solution standard de NO_3^- à 40 mg/l. Dans chaque puits ont été rajoutés 100 μl d'échantillon ou de solution standard, ainsi que 100 μl du mix. Les plaques ont été centrifugées pendant 5 mn. La



Fig. 42 : Photo de microplaques à 96 puits (Grosseron, 2013).

longueur d'onde absorbée est également 540 nm. La teneur en NO_3^- est obtenue en soustrayant à la valeur de NO_2^- obtenue ici, la première valeur. La sensibilité de la méthode est de 0,5 μmol (NO_3^-)/l.

IX.2 Présentation des résultats

En annexe, la table 4 donne les paramètres physico-chimiques et les concentrations en gaz à effet de serre mesurés pour tous les sites au laboratoire d'océanographie chimique de l'Université de Liège et la table 5 montre les paramètres physico-chimiques et les concentrations en ions majeurs des échantillons de Hermalle-sous-Argenteau mesurés au laboratoire ArGENCO de l'Université de Liège. La table 4 donne également le C_{org} total dosé par le CEBEDEAU ainsi que le potentiel rédox mesuré via une sonde sur le terrain. Les valeurs minimales et maximales des paramètres mesurés en 2012 et 2013 dans la Meuse par le laboratoire d'océanographie chimique permettent une comparaison. Les conductivités électriques mesurées sont dans la gamme de valeurs de la Meuse, plus proches du maximum que du minimum : en contact direct avec la roche, l'eau souterraine dissout de nombreux ions. De façon logique, l'oxygène est nettement moins concentré dans les aquifères, non exposés à l'atmosphère. On note qu'au niveau des crépines supérieures du piézomètre 16 (Pz16 sup), l'oxygène est presque deux fois plus concentré qu'au niveau des crépines inférieures. Les concentrations en NO_3^- du fleuve sont toujours restées inférieures à la valeur guide de 25 mg/l alors que la masse d'eau souterraine E031 à Rumes donne une teneur largement plus élevée que cette valeur : les cultures constituent, de loin, l'activité la plus fréquente sur le sol surincombant cette masse d'eau ; la localité de Rumes comprend d'ailleurs des parcelles de culture, l'épandage azoté, qui par la suite percole jusqu'à la nappe, a donc pu être important. Les mesures de N_2O présentent des valeurs qui font partie du domaine montrant la plus grande abondance de points pour les aquifères calcaires d'Angleterre (voir fig. 38 : entre 0 et 1000 nM), ce sont donc des valeurs assez traditionnelles dans les aquifères. Cependant, on note une importante sous-saturation à Brunehaut, qui pourrait indiquer qu'une réduction du NO_3^- a pu avoir lieu de façon efficace, la dernière étape (réduction du N_2O en N_2) ayant eu lieu. Pour Rumes par contre, ce gaz est en forte sur-saturation, ce qui signifie qu'il a déjà été produit de façon abondante dans la masse d'eau,

par nitrification ou dénitrification. Les concentrations en NH_4^+ généralement inférieures à la limite de détection de 0,05 mg/l mesurées à Rumes par le SPW vont dans le sens d'une consommation de ce cation par nitrification. La valeur de 643 nM(N_2O) constitue un record parmi toutes les mesures prises par le laboratoire d'océanographie chimique dans les mers, océans, lacs et rivières. Les minimum et maximum de cette concentration dans la Meuse sont compris entre ces deux extrêmes (Brunehaut et Rumes). La situation dans les piézomètres de Hermalle-sous-Argenteau est semblable à celle de la Meuse avec des concentrations de 19 et 42 nM (N_2O).

Les nappes d'eau échantillonnées étant superficielles, elles sont très influencées par le sol, riche en CO_2 , ce qui explique la concentration importante dans les aquifères, où ce gaz est plus de 20 fois plus concentré que la valeur minimum de la Meuse. Les teneurs en CO_2 dans les aquifères sont également beaucoup plus importantes que le maximum de la Meuse. Le caractère superficiel de ces nappes peut aussi expliquer leurs faibles teneurs en CH_4 , plus concentré aux profondeurs très importantes, comme indiqué plus haut (Watanabe *et al.*, 2008). L'oxygène, même s'il est peu concentré, est présent, ce qui inhibe la réalisation de la méthanogenèse, dernière réaction de la séquence diagénétique d'oxydation de la matière organique. Le CH_4 est cependant particulièrement peu concentré à Hermalle-sous-Argenteau, avec une teneur vingt fois inférieure au minimum de la Meuse.

La méthode de Winkler a donné, pour tous les sites, des résultats semblables à ceux de la fig. 43 : aucune tendance à la consommation de O_2 ne se dessine. Le nombre important de composés ajoutés pourraient être évoqués dans la perturbation des

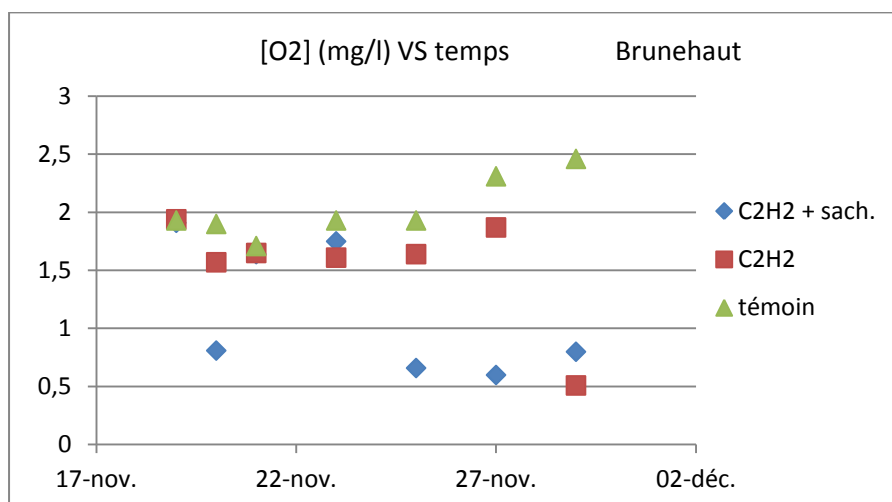


Fig. 43 : Evolution de la concentration en oxygène dissous en mg/l dans les eaux du puits de Brunehaut. L'incubation a eu lieu entre le 19/11 (t_0 ou i_0) et le 29/11 (t_6 ou i_{10}).

mesures : le C_2H_2 et la matière organique pourraient avoir réagi avec les solutions 1 et 2 ou l'acide sulfurique. Cependant, les témoins montrent également une évolution chaotique de la concentration. Il est très peu probable que l'oxygène ne soit pas consommé par les bactéries : la base de données de l'ISSEP montre que le COD est présent dans cette masse d'eau. De plus, avec les concentrations en O_2 régulièrement supérieures à 1 mg/l, la séquence diagénétique ne peut pas avoir déjà consommé ce premier oxydant. La bonne précision de $\pm 5 \mu\text{mol/kg}$ (un peu plus de 0,16 mg/l) de la méthode n'explique pas non-plus

ces données. Il est donc probable que les échantillons aient été contaminés : une légère oxygénation est toujours susceptible de se produire lors de l'échantillonnage mais surtout, une petite quantité d'air contenue dans les seringues a pu être injectée lors des ajouts de réactifs. L'agitation des échantillons, afin de dissoudre les précipités formés après les ajouts, a pu également être trop faible.

Pour tous les sites de prélèvement, les seuls échantillons montrant une consommation nette de NO_3^- et une production nette de NO_2^- et de N_2O sont ceux auxquels du C organique a été ajouté. Pour une meilleure clarté des graphes, pour le NO_3^- et le NO_2^- , présentés ensemble dans les tableaux, seuls les échantillons avec ajout de matière organique ont donc été repris. Les teneurs en N_2O , beaucoup plus faibles, sont reprises dans des graphiques à part, tout type d'échantillon confondu. Afin de pouvoir calculer les bilans de masse en termes d'azote, toutes les données sont représentées en mg-N/l.

Les fig. 44 et 45 montrent respectivement l'évolution des teneurs en NO_3^- et NO_2^- et des teneurs en N_2O de Rumes. Entre les jours j_2 et j_4 , une très faible diminution du NO_3^- accompagnée d'une augmentation similaire de NO_2^- a lieu. Ces tendances sont par contre beaucoup plus tranchées entre les jours j_4 et j_8 , avec des évolutions pratiquement linéaires. Entre ces deux jours, les taux de réaction sont les suivants : (1) consommation de NO_3^- à raison de 62.10^{-3} mg-N/(lh) ; (2) production de NO_2^- à raison de 19.10^{-3} mg-N/(lh). Ensuite, les concentrations stagnent. Une légère augmentation du N_2O s'observe dans les échantillons avec ajout de matière organique entre les jours j_2 et j_4 mais l'enrichissement s'observe surtout depuis le jour j_4 jusqu'à la fin des incubations au jour j_{10} , avec une vitesse qui diminue cependant. Le taux de production moyen entre ces deux jours est de 87.10^{-5} mg-N/(lh). Les concentrations des échantillons sans ajout de C organique restent stables.

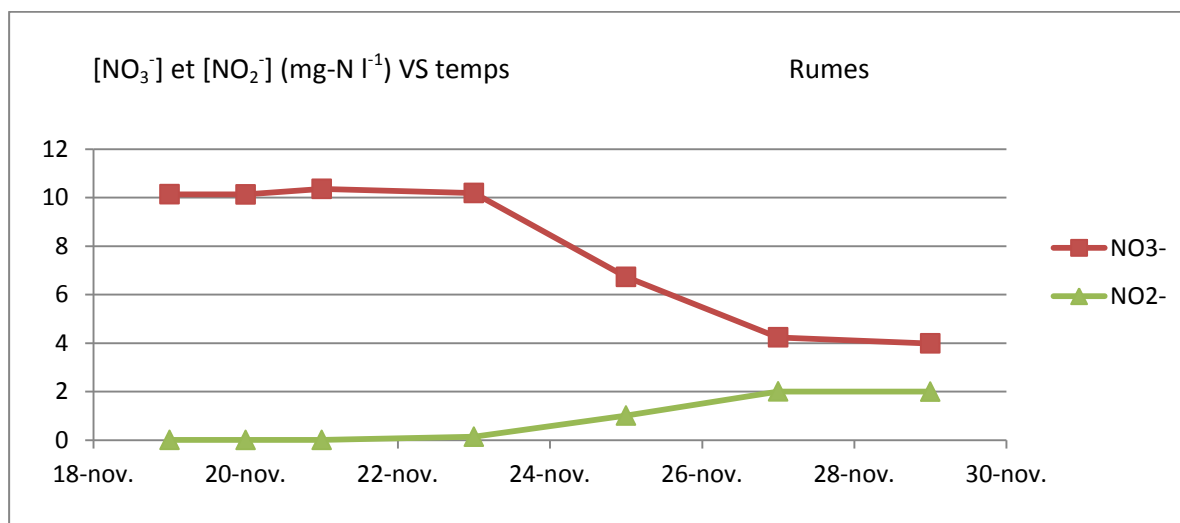


Fig. 44 : Evolution des teneurs en NO_3^- et NO_2^- en mg-N/l mesurées après incubation pour la masse d'eau E031 à Rumes en mg-N/l. Seuls les échantillons avec ajout de saccharose sont repris.

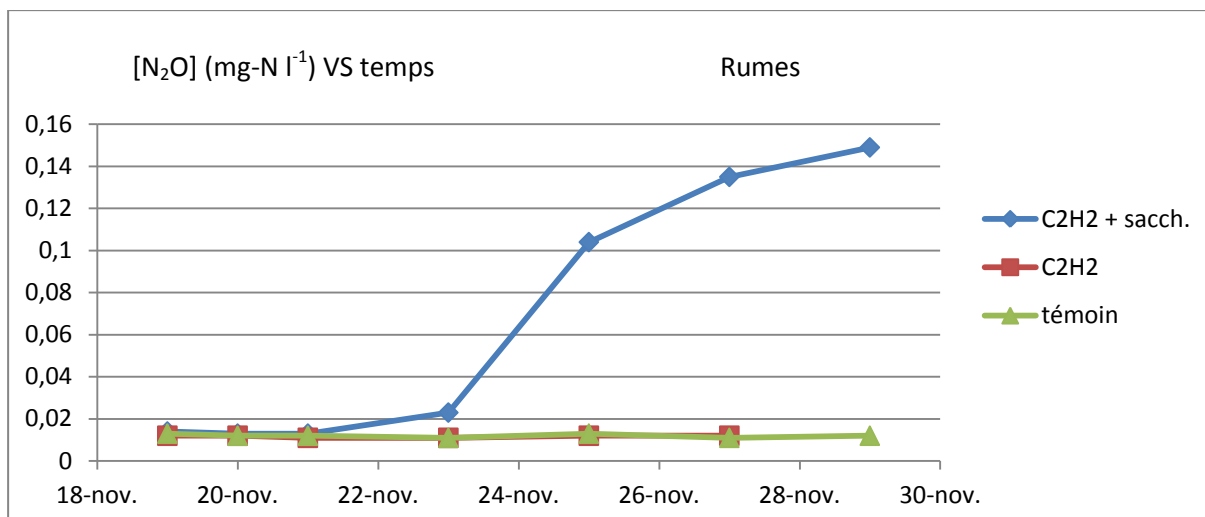


Fig. 45 : Evolution des teneurs en N₂O en mg-N/l mesurées après incubation pour la masse d'eau E031 à Rumes.

A Brunehaut, suite à des erreurs d'analyse lors des headspaces, les données en NO₃⁻ et NO₂⁻ n'ont rien donné, le NO₃⁻ tombant systématiquement sous la limite de détection. La fig. 46 montre l'évolution des teneurs en N₂O. La tendance la plus marquante est l'augmentation entre les jours j₂ et j₈ avec une pente progressivement plus forte. La première pente étant faible, le taux de production moyen a été calculé sur base des deux dernières : 45.10⁻⁶ mg-N/(lh).

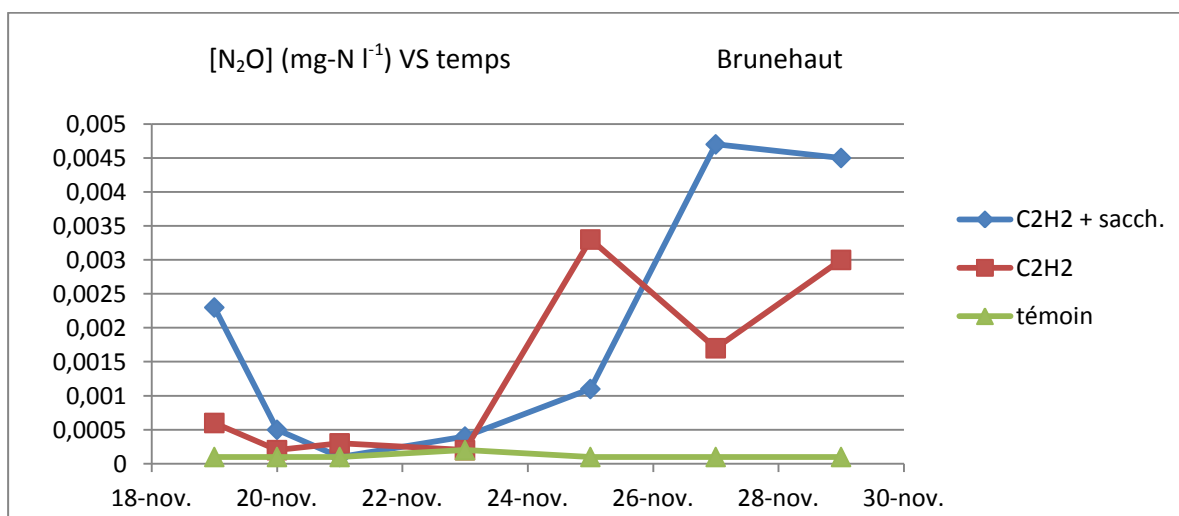


Fig. 46 : Evolution des teneurs en N₂O en mg-N/l mesurées après incubation pour la masse d'eau E031 à Brunehaut.

Les fig. 47 et 48 montrent respectivement l'évolution des teneurs en NO₃⁻ et NO₂⁻ et des teneurs en N₂O dans le piézomètre Pz09 à Hermalle-sous-Argenteau. Le NO₃⁻ et le NO₂⁻ évoluent entre les jours j₇ et j₁₁ : (1) consommation moyenne de NO₃⁻ de 48.10⁻⁴ mg-N/(lh) ; (2) production moyenne de NO₂⁻ de 18.10⁻⁴ mg-N/(lh). Lors de la dernière étape des incubations, entre les jours j₉ et j₁₁, les taux sont beaucoup plus bas qu'entre les jours j₇ et j₉.

mais la tendance est toujours présente. Le N_2O est produit entre les jours j_7 et j_{11} avec à nouveau un net affaissement de la pente lors de la dernière incubation (de j_9 à j_{11}). Le taux de production moyen est de $14 \cdot 10^{-5} \text{ mg-N/(lh)}$.

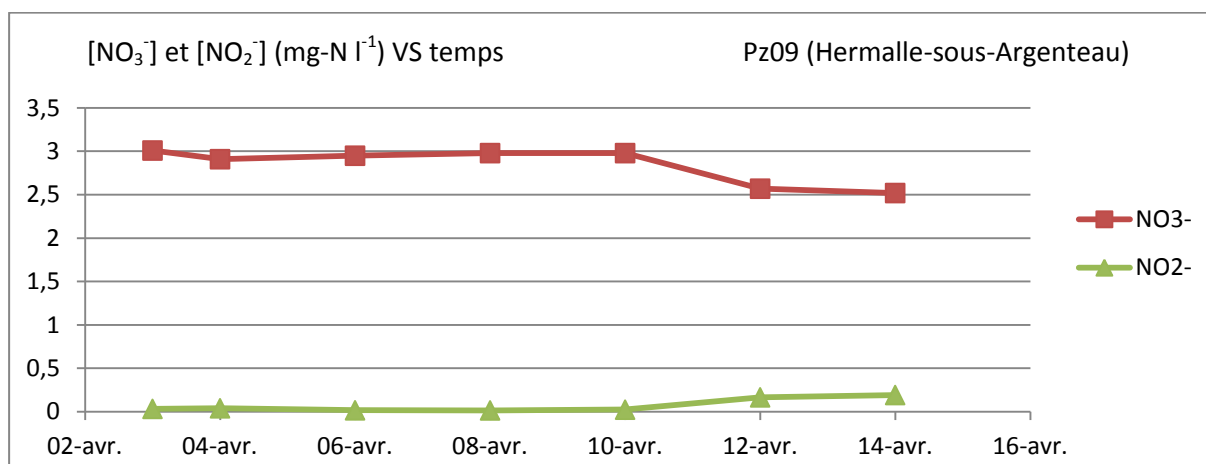


Fig. 47 : Evolution des teneurs en NO_3^- et NO_2^- en mg-N/l mesurées après incubation pour le piézomètre Pz09 à Hermalle-sous-Argenteau. Seuls les échantillons avec ajout de glucose sont repris.

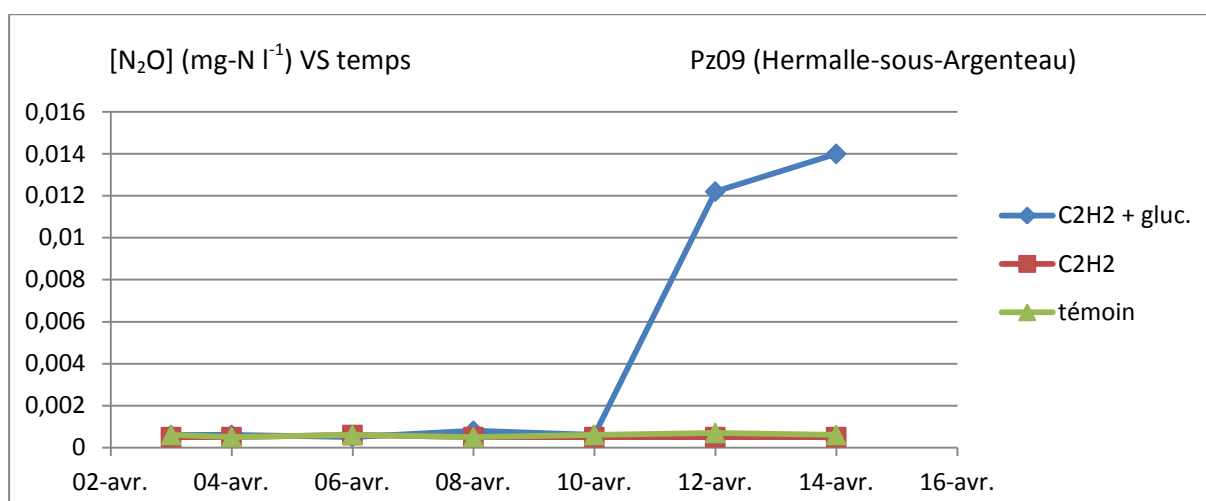


Fig. 48 : Evolution des teneurs en N_2O en mg-N/l mesurées après incubation pour le piézomètre Pz09 à Hermalle-sous-Argenteau.

Les concentrations en NO_3^- et NO_2^- et en N_2O dans le temps pour les crépines supérieures du piézomètre 16 à Hermalle-sous-Argenteau (Pz16 sup) sont présentées sur les fig. 49 et 50, respectivement. Ces données sont un peu moins propres que les autres. Entre les jours j_5 et j_{11} on observe une tendance à la consommation de NO_3^- , tout de même entrecoupée par une légère augmentation entre les jours j_7 et j_9 . En ce qui concerne le NO_2^- , l'évolution est exactement inversée. Les consommation et production entre les jours j_5 et j_7 étant faibles, ce sont les vitesses de réaction entre les jours j_9 et j_{11} qui sont calculées ici : (1) consommation de NO_3^- de $10^{-2} \text{ mg-N/(lh)}$; (2) production de NO_2^- de $40 \cdot 10^{-4} \text{ mg-N/(lh)}$. On observe également une cassure dans l'évolution du N_2O dans les échantillons avec ajout de glucose :

entre des productions de 75.10^{-6} mg-N/(lh) ($j_5 \rightarrow j_7$) et de 98.10^{-6} mg-N/(lh) ($j_9 \rightarrow j_{11}$), le gaz se consomme à raison de 35.10^{-6} mg-N/(lh). Ici, les autres types d'échantillons montrent une augmentation de N_2O en fin d'incubation : 94.10^{-7} mg-N/(lh) ($j_7 \rightarrow j_{11}$) pour les échantillons avec C_2H_2 mais sans ajout de glucose et 56.10^{-7} mg-N/(lh) ($j_5 \rightarrow j_{11}$) pour les échantillons témoins.

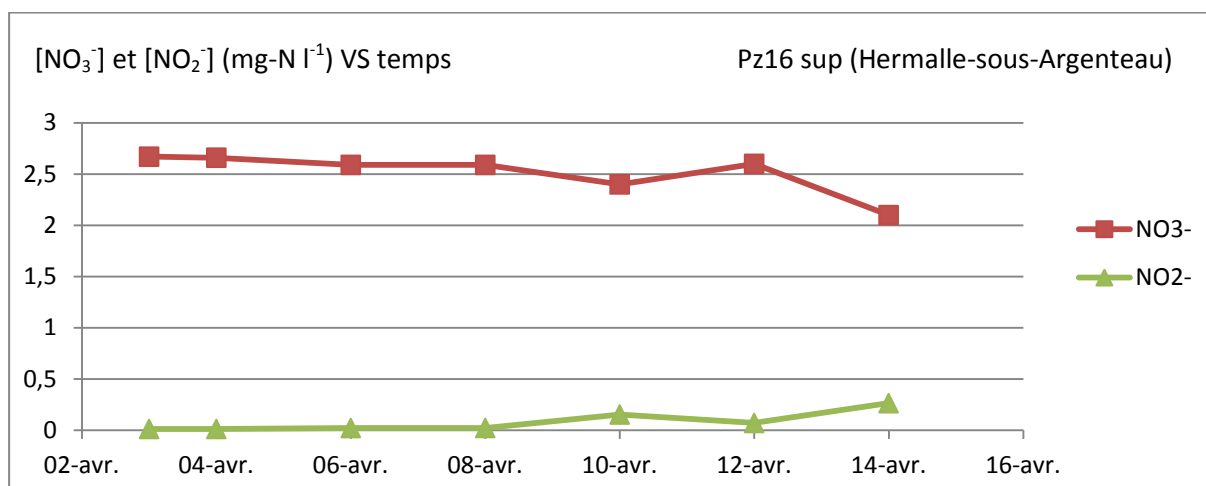


Fig. 49 : Evolution des teneurs en NO_3^- et NO_2^- en mg-N/l mesurées après incubation pour les crépines supérieures du piézomètre 16 (Pz16 sup) à Hermalle-sous-Argenteau. Seuls les échantillons avec ajout de glucose sont repris.

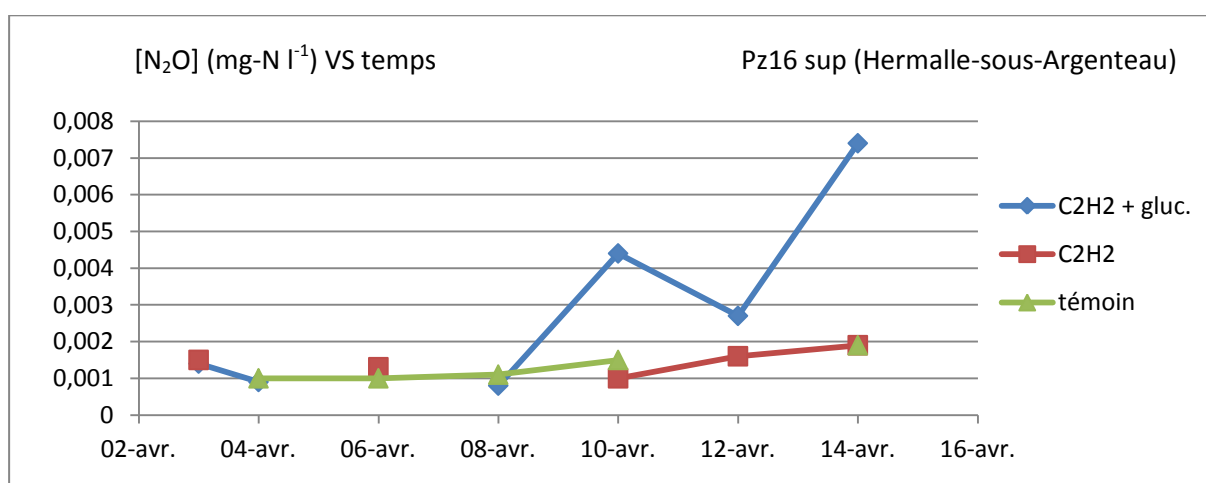


Fig. 50 : Evolution des teneurs en N_2O en mg-N/l mesurées après incubation pour les crépines supérieures du piézomètre 16 (Pz16 sup) à Hermalle-sous-Argenteau.

Les variations de concentrations en NO_3^- et NO_2^- et en N_2O pour les crépines inférieures du piézomètre 16 (Pz16 inf) à Hermalle-sous-Argenteau sont représentées sur les fig. 51 et 52, respectivement. Le NO_3^- et le NO_2^- évoluent chacun à rythme pratiquement constant entre les jours j_7 et j_{11} et les taux de réaction moyens sont ici calculés : (1) consommation de NO_3^- de 52.10^{-4} mg-N/(lh) ; (2) production de NO_2^- de 23.10^{-4} mg-N/(lh). Dans le même temps, le N_2O est produit avec un taux presque constant également pour une moyenne de 14.10^{-5} mg-N/(lh).

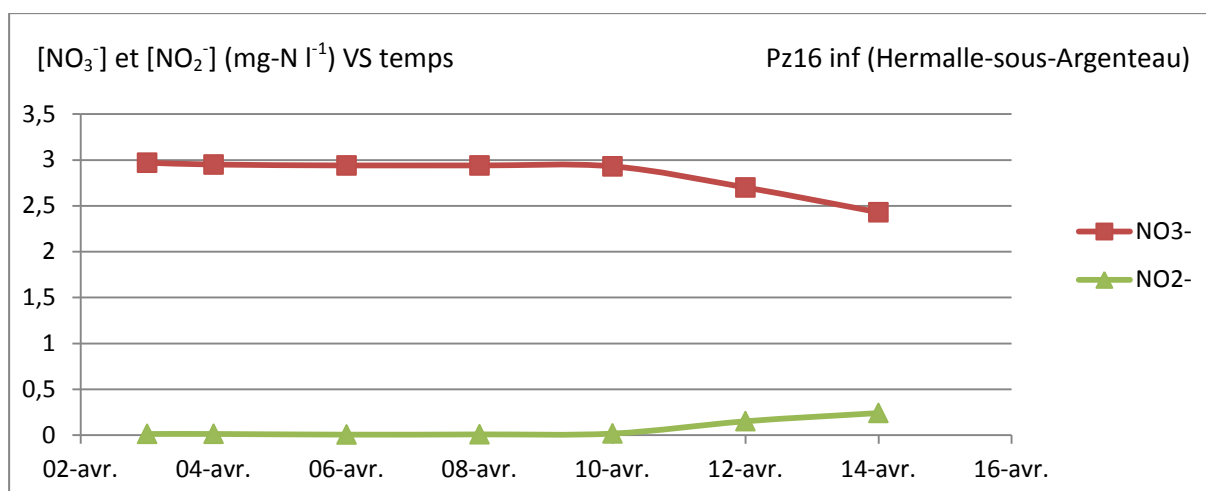


Fig. 51 : Evolution des teneurs en NO_3^- et NO_2^- en mg-N/l mesurées après incubation pour les crépines inférieures du piézomètre 16 (Pz16 inf) à Hermalle-sous-Argenteau. Seuls les échantillons avec ajout de glucose sont repris.

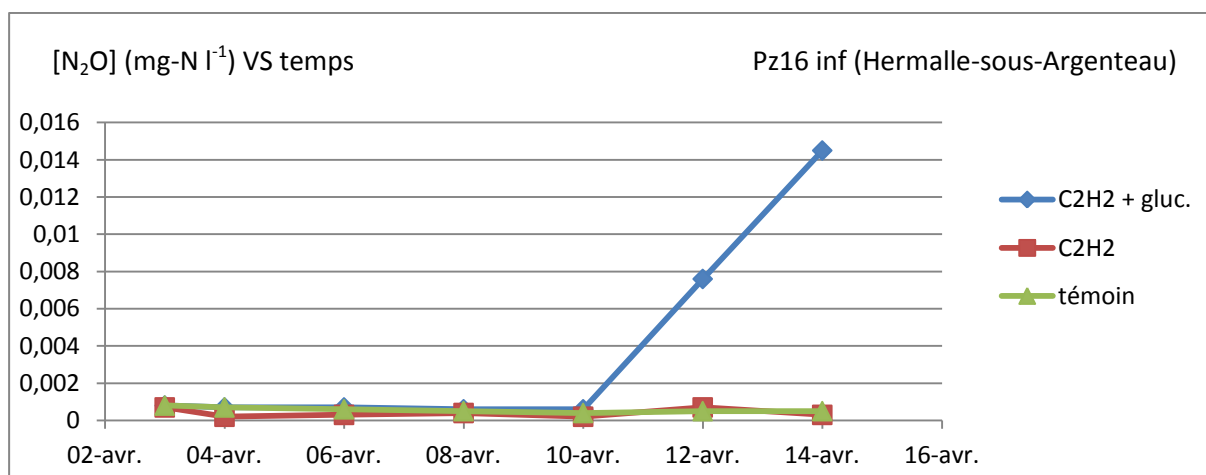


Fig. 52 : Evolution des teneurs en N_2O en mg-N/l mesurées après incubation pour les crépines inférieures du piézomètre 16 (Pz16 inf) à Hermalle-sous-Argenteau.

IX.3 Interprétation des résultats

Les échantillons sans ajout de matière organique ne montrent aucune tendance à la consommation de NO_3^- , la production de NO_2^- ou la production de N_2O : dans les conditions naturelles de ces eaux souterraines actuellement, la réduction du NO_3^- n'a pas lieu. Pour les eaux de Rumes et Brunehaut ainsi qu'au niveau du Pz16 sup, cela semble logique : l'oxygène dissous mesuré est supérieur à 1,5 mg/l. La fourchette de valeurs 1-2 mg/l correspond à une situation critique pour la dénitrification comme indiqué plus haut : elle peut se produire avec moins de 1 mg- O_2 /l et parfois seulement jusqu'à 2 mg- O_2 /l.

Au niveau du Pz16 inf et du Pz09 par contre, en termes d'oxygène, la réduction du NO_3^- semble tout à fait possible ; le facteur limitant est ici la quantité de C organique : les mesures

du CEBEDEAU montrent en effet des concentrations de 0,7 mg/l en C organique total, ce qui est faible. Starr et Gillham (1993) ont montré que, sans ajout de C organique, aucune dénitrification n'avait lieu dans un aquifère canadien contenant pourtant plus de 2 mg-C/l de COD. L'occurrence de la dénitrification dépend bien sûr du rapport de quantité entre le C organique et l'oxygène dissous. Au vu des équations de réaction classique d'oxydation de la matière organique, 1 mg-C/l est requis pour réduire 2,7 mg-O₂/l par respiration aérobie et 1mg-C/l est requis pour convertir 0,93 mg-N/l par dénitrification (Jørgensen *et al.*, 2004). L'état exact du C organique dosé n'est pas connu ; dans le meilleur des cas, l'entièreté est biodisponible et donc réactive. En appliquant les quantités obtenues par les réactions, on obtient par exemple pour le Pz16 inf : (1) 0,32 mg-C/l sont consommés pour convertir la quantité de 0,88 mg-O₂/l ; (2) les 0,38 mg-C/l restants permettent de réduire seulement 0,35 mg-N/l. Ces chiffres purement théoriques indiquent qu'une très faible dénitrification pourrait avoir lieu en fin d'incubation, avec 10% de NO₃⁻ consommés. Pour peu qu'une part de ce C organique ne soit pas biodisponible et donc pas utilisable pour les bactéries, il ne reste pas de C organique après la consommation de l'oxygène. Il est possible qu'une faible oxygénation de l'eau lors de l'échantillonnage ou des headspaces ait empêché la dénitrification, qui aurait de toute façon été minime au vu de la faible concentration en C organique. Cependant, les précautions ont été prises pour minimiser au mieux toute oxydation.

Toutes les données des échantillons avec ajout de C montrent que la dénitrification consomme le NO₃⁻ et jamais le NO₂⁻, qui peut pourtant aussi être éliminé par oxydation du C organique. La différence d'énergie produite entre les deux réactions est telle que les bactéries favorisent largement la réduction du NO₃⁻ (Rivett *et al.*, 2008). Le NO₂⁻ est donc ici produit par dénitrification : la réaction n'est pas complète et une partie de l'azote s'accumule sous forme de NO₂⁻. Cette dénitrification indique que les populations bactériennes nécessaires sont bien présentes dans le milieu, un apport de matière organique dans le futur pourrait donc permettre la dénitrification. Une montée des eaux avec un apport d'eau pauvre en oxygène pourrait aussi diluer l'oxygène présent, rendant la réaction possible sans ajout artificiel de C organique. Avec l'ajout de C, les taux de consommation du NO₃⁻ mesurés ici sont toujours supérieurs aux taux de production du NO₂⁻ et du N₂O : l'azote consommé s'accumule sous différentes formes. Il est possible que l'inhibition de la dernière réaction de la chaîne de réduction (N₂O → N₂) n'ait pas été complète, laissant alors du N₂ s'accumuler. Le bullage durant une heure du C₂H₂ n'aurait donc pas été suffisant. Souvent, la chaîne de réduction n'est complète qu'en cas de très faible teneur en oxygène (Brady et Weil, 2002), condition qui est ici remplie en fin d'incubation, l'oxygène ayant été consommé par respiration aérobie. Une partie du NO₃⁻ peut également avoir été réduite par dissimilation (DNRA) en NH₄⁺ et enfin, la dernière part consommée peut avoir été assimilée sous forme organique par les bactéries. L'azote consommé a donc pu s'accumuler sous ces formes : NH₄⁺, NO₂⁻, NO, N₂O et N₂, matière organique. Tous les taux de consommation du NO₃⁻ et de production du N₂O sont de l'ordre de grandeur des taux mesurés par Starr et

Gillham (1993) et par Trudell *et al.* (1986) (voir chap. III). Les taux mesurés ici sont également généralement du même ordre de grandeur que ceux obtenus par Woodward *et al.* (2009) dans un aquifère sableux australien, peu profond et captif. Les taux obtenus étaient les suivants : $46.10^{-3} \pm 20.10^{-3}$ mg-N/(lh) pour la consommation du NO_3^- et $67.10^{-5} \pm 17.10^{-5}$ mg-N/(lh) pour la production de N_2O en cas d'ajout d'acétylène. Sans ajout d'acétylène, les chiffres devenaient : $32.10^{-3} \pm 70.10^{-4}$ mg-N/(lh) (NO_3^-) et $27.10^{-5} \pm 13.10^{-5}$ mg-N/(lh) (N_2O) : dans la deuxième situation, l'absence de C_2H_2 n'a pas permis l'inhibition de la dernière réaction de la chaîne et le N_2O a été converti en N_2 de façon plus importante.

Les taux de consommation du NO_3^- et de production du NO_2^- de N_2O à Rumes mentionnés plus haut montrent que 31% de l'azote réduit passe sous forme NO_2^- et 1% sous forme N_2O . Les 68% restants se partagent entre le NO, N_2 , le NH_4^+ et la matière organique. Il faut noter que le NO est peu stable et rapidement transformé en N_2O (Rivett *et al.*, 2008). Cependant, le C_2H_2 peut avoir pour effet d'inhiber également la réduction de NO en N_2O . Les taux de réaction pour les trois espèces sont plus élevés qu'à Hermalle-sous-Argenteau : le NO_3^- est approximativement trois fois plus concentré et la cinétique de la dénitrification augmente avec la disponibilité du NO_3^- (Woodward *et al.*, 2009).

Les échantillons avec ajout de matière organique de Brunehaut montre bien une augmentation de N_2O mais plusieurs valeurs sont incohérentes : les diminutions entre les jours j_0 et j_1 et entre les jours j_8 et j_{10} . Les valeurs plus importantes en fin d'incubation pour les échantillons C_2H_2 semblent aussi anormales. Ces données pourraient être dues à des erreurs d'analyse.

A Hermalle-sous-Argenteau, pour le Pz09, les taux calculés montrent que 37% du NO_3^- consommé est converti en NO_2^- et 3% en N_2O . Les 60% se répartissent entre le NO, N_2 , le NH_4^+ et la matière organique. En fin d'incubation, la dénitrification devient très faible : le C organique commence probablement à disparaître, ne laissant pas de substrat pour un prolongement de la réaction.

Au niveau du Pz16 sup, une tendance à la dénitrification se dessine entre les jours j_5 et j_{11} au vu de toutes les espèces : NO_3^- , NO_2^- et N_2O . La rupture entre les jours j_7 et j_9 pourrait être due à un mauvais échantillonnage du flacon j_9 : une oxygénation aurait retardé la dénitrification dans cet échantillon, d'où le décalage. Les taux calculés entre les jours j_9 et j_{11} montrent que 40% du NO_3^- consommé a été converti en NO_2^- et que de nouveau 1% de cette quantité a été réduit en N_2O . Les 59% restants se partagent entre le NO, le N_2 , le NH_4^+ et la matière organique. Les augmentations de N_2O dans les échantillons sans ajout de C n'ont certainement pas de signification en termes de dénitrification puisque le NO_3^- et le NO_2^- n'évoluent pas dans ces conditions.

Le Pz16 inf montre les plus nettes tendances de dénitrification de Hermalle-sous-Argenteau. 44% du NO_3^- consommé est converti en NO_2^- et 3% en N_2O . Les 53% restants sont répartis entre les autres formes azotées.

X. Conclusions

En Wallonie, certaines minéralisations, ainsi que certains apports en contaminants organiques, sont tels que les eaux souterraines présentent, localement, des conditions hydrochimiques propices à la réduction, tantôt autotrophe, tantôt hétérotrophe, du nitrate. Malgré le réseau de mesures réalisé à partir d'ouvrages crépinés sur d'importantes hauteurs, qui conduisent à un mélange des eaux oxydantes et réductrices, les paramètres requis sont rassemblés pour quelques points dans certains aquifères. Ce qui avait été supposé pour cinq masses d'eau souterraines importantes dans le cadre de la réduction du NO_3^- a été renforcé. Une éventuelle installation de piézomètres plus adéquats et la réalisation de la technique « low flow », déjà prévue, pourraient permettre d'identifier de plus nombreux points présentant une forte probabilité que les processus aient lieu.

Au-delà des bases de données disponibles pour la Wallonie, la situation en termes de réduction du nitrate en Flandre et en France, assez maîtrisée, permet de comprendre, au vu de la continuité de certaines couches d'une région à l'autre, que ces phénomènes seraient tout à fait plausibles dans notre région également. Des études isotopiques ou des mesures par la méthode bloc acétylène effectuées de façon plus régulière, afin de couvrir un territoire le plus large possible pourraient confirmer cela.

Cependant, les conditions requises pour ces processus d'oxydo-réduction étant très contraignantes, il est important de cibler les points d'échantillonnage lors d'une mesure de la réduction du nitrate. En effet, même si les populations bactériennes dénitrifiantes sont bien présentes dans nos aquifères, comme le montrent les mesures de taux de réaction réalisées ainsi que les données de germes totaux, peu de sites présentent à la fois des teneurs suffisamment basses en oxygène et suffisamment élevées en carbone organique. Ce travail s'est concentré sur la détection de ces points de prélèvement et permet désormais, dans le cadre d'une mesure des taux de dénitrification, de visualiser, à l'échelle de la Wallonie, les régions les plus intéressantes.

XI. Bibliographie

- André L. & Deutsch S. 1984. Les porphyres de Quenast et de Lessines: géochronologie, géochimie isotopique et contribution au problème de l'âge du socle précambrien du Massif du Brabant (Belgique). *Bulletin de la Société belge de Géologie* 93, 375-384.
- André L., Deutsch S. & Hertogen J. 1986. Trace-element and Nd isotopes in shales as indexes of provenance and crustal growth: the early Paleozoic from Brabant Massif (Belgium). *Chemical Geology* 57, 101-115.
- Appelo C.A.J. & Postma D. 1993. *Geochemistry, groundwater and pollution*. Rotterdam, A.A. Balkema, 536 p.
- Appelo C.A.J. & Postma D. 2005. *Geochemistry, groundwater and pollution*. 2nd ed. Leiden, A.A. Balkema, 668 p.
- Aravena R. & Wassenaar L.I. 1993. Dissolved organic-carbon and methane in a regional confined aquifer, southern Ontario, Canada: carbon isotope evidence for associated subsurface sources. *Applied Geochemistry* 8, 483-493.
- Aravena R., Harrison S.M., Barker J.F., Abercrombie H. & Rudolph D. 2003. Origin of methane in the Elk Valley coalfield, southeastern British Columbia Canada. *Chemical Geology* 195, 219-227.
- Ayraud V. 2005. Détermination du temps de résidence des eaux souterraines : application au transfert d'azote dans les aquifères fracturés hétérogènes. Thèse de doctorat, Rennes, Université de Rennes, 297p, inédit.
- Bates S.K. & Spalding R.F. 1998. Aquifer denitrification as interpreted from in situ microcosm experiments. *Journal of Environmental Quality* 27, 174-182.
- Battle-Aguilar J., Orban P., Dassargues A. & Brouyère S. 2007. Identification of groundwater quality trends in a chalk aquifer threatened by intensive agriculture in Belgium. *Hydrogeology Journal* 15, 1615-1627.
- Beauchamp E.G., Trevors J.T. & Paul J.W. 1989. Carbon sources for bacterial denitrification. *Advances in Soil Science* 10, 113-142.
- Beckman Coulter. 2012. Efficient, robust analyses through capillary electrophoresis.
- Berner R.A. 2006. GEOCARBSULF: a combined model for Phanerozoic atmospheric O₂ and CO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 5653-5664.
- Beugnies A. 1986. Le métamorphisme de l'aire anticlinale de l'Ardenne. *Hercynia* 2, 17-33.
- Bless M.J.M., Bouckaert J. & Paproth E. 1980. Environmental aspects of some Pre-Permian deposits in NW Europe. *Meded. Rijks Geol. Dienst* 32 (1), 3-13.
- Blum A., Barbier J., Chery L. & Petelet-Giraud E. 2001. *Etude réalisée dans le cadre des opérations du Service public BRGM 00EAU714*. Contribution à la caractérisation des états de référence géochimique des eaux souterraines. Outils et méthodologie. 274 p.

Boehlke J.K., Wanty R., Tuttle M., Delin G. & Landon M. 2002. Denitrification in the recharge area and discharge area of a transient agricultural nitrate plume in a glacial outwash sand aquifer, Minnesota. *Water Resources Research* 38, 1105-1130.

Bölke J.K. & Denver J.M. 1995. Combined use of groundwater dating, chemical, and isotopic analyses to resolve the history and fate of nitrate contamination in two agricultural watersheds, Atlantic coastal plain, Maryland. *Water Resources Research* 31, 2319-2339.

Bölke J.K., Wanty R., Tuttle M., Delin G. & Landon M. 2002. Denitrification in the recharge area and discharge area of a transient agricultural nitrate plume in a glacial outwash sand aquifer, Minnesota. *Water Resources Research* 38, 10.1-10.26.

Böttcher J., Weymann D., Well R., von der Heide C., Schwen A., Flessa H. & Duijnisveld W.H.M. 2011. Emission of groundwater-derived nitrous oxide into the atmosphere: model simulations based on a ¹⁵N field experiment. *European Journal of Soil Science* 62, 216-225.

Bougard G., Roland S., Bastien J. & Rorive A. 2009. *Carte hydrogéologique de Wallonie, Hertain – Tournai 37/5-6*. Ed. actualisée. 1 :25 000. Namur, Direction Générale opérationnelle de l'Agriculture, des Ressources Naturelles et de l'Environnement, 1 notice explicative de 75 p.

Boulvain F. 2006. Atolls et récifs du Frasnien du Synclinorium de Dinant (Belgique, France): sédimentologie et implications paléocéanographiques. *Géologie de la France* 1-2, 53-57.

Boulvain F. & Pingot J.-L. 2012. *Genèse du sous-sol wallon*. Bruxelles, Académie royale de Belgique, Mémoires de la Classe des Sciences, v. 2082, 190 p.

Bouwman A.F. 1990. Proceedings of the international conference, soils and the greenhouse effect. *In* : International Conference, Soils and the Greenhouse Effect, Wageningen, Netherlands. Bouwman A.F., Chichester, United Kingdom, John Wiley & Sons, 100-120. Consulté le 12/03/2012.

Brady N.C. & Weil R.R. 2002. *The nature and properties of soils*. 13rd ed. New Jersey, Prentice Hall.

Broers H.P. 1998. Release of Ni, Co and As from aquifer sediments at the Oostrum well field. *In* : Proceedings of the Conference on Groundwater Quality, Remediation and Protection vol. C36. Tuebingener Geowissenschaftliche Arbeiten, 106-108.

Brouyère S. 2001. Etude et modélisation du transport et du piégeage en milieu souterrain variablement saturé. Thèse de doctorat, Liège, Université de Liège, 572p, inédit.

Brouyère S., Carabin G. & Dassargues A. 2004a. Climate change impacts on groundwater resources: modeled deficits in a chalky aquifer, Geer basin, Belgium. *Hydrogeology Journal* 12, 123-134.

Brouyère S., Daasargues A. & Hallet V. 2004b. Migration of contaminants through the unsaturated zone overlying the Hesbaye chalky aquifer in Belgium: a field investigation. *Journal of Contaminants Hydrology* 72, 135-164.

Brouyère S., Orban P. & Battle-Aguilar J. 2009. *Summary Report on methodology and practical results for the Administration of the Walloon region end-user concerning the forecasting of nitrate trends in the Geer basin and the Flémalle site (in French)* (Deliverable No. BASIN R3.29 (Meuse)). Project no. 505428 (GOCE) AquaTerra : Integrated Modelling of the river-sediment-soil-groundwater system; advanced tools for the management of catchment areas and river basins in the context of global change. 109 p.

Canfield D.E., Kristensen E. & Thamdrup B. 2005. *Aquatic Geomicrobiology*, 48. Elsevier Academic Press. Londres, Elsevier. Advances in Marine Biology, 640.

- Canfield D.E., Glazer A.N. & Falkowski P.G. 2010. The Evolution and Future of Earth's Nitrogen Cycle. *Science* 330, 192-196.
- Capette L., Rekk S. & Hallet V. 2012. *Carte hydrogéologique de Wallonie, Perwez – Eghezée 40/7-8*. Ed. actualisée. 1 :25 000. Namur, Service Public de Wallonie, Direction Générale opérationnelle de l'Agriculture, des Ressources Naturelles et de l'Environnement, 1 notice explicative de 139 p.
- Capone D.G. 2001. Marine nitrogen fixation: what's the fuss. *Current Opinion in Microbiology* 4, 341-348.
- Cardoso R.B., Sierra-Alvarez R., Rowlette P., Flores E.R., Gomez J. & Field J.A. 2006. Sulfide oxidation under chemolithoautotrophic denitrifying conditions. *Biotechnology and Bioengineering* 95, 1148-1157.
- Carritt D.E. & Carpenter J.H. 1966. Comparison and evaluation of currently employed modifications of the Winkler method for determining dissolved oxygen in seawater, a NASCO report. *Journal of Marine Research* 24, 286-319.
- Certini G., Campbell C.D. & Edwards A.C. 2004. Rock fragments in soil support a different microbial community from the fine earth. *Soil Biology and Biogeochemistry* 36, 1119-1128.
- Chikunyu A.J. & Kanwar R.S. 1998. Effect of lime application on the movement of atrazine and nitrate-nitrogen through undisturbed-saturated soil columns. *Water, Air and Soil Pollution* 115, 371-384.
- Christensen T.H., Bjerg P.L., Banwart S.A., Jakobsen R., Heron G. & G. & Albrechtsen H.-J. 2000. Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes. *Journal of Contaminant Hydrology* 45, 165-241.
- Clay D.E., Zheng Z., Liu Z., Clay S.A. & Troien T.P. 2004. Bromide and nitrate movement through undisturbed soil columns. *Journal of Environmental Quality* 33, 338-342.
- Compendium Wallon des méthodes d'Echantillonnage et d'Analyse. 2012. Méthode concernant le flaconnage, le transport et la conservation des échantillons. P-1V2.
- Compendium Wallon des méthodes d'Echantillonnage et d'Analyse. 2012. Méthode de prélèvement des eaux souterraines dans les aquifères non superficiels. P-4V2.
- Compendium Wallon des méthodes d'Echantillonnage et d'Analyse. 2012. Méthode de prélèvement des eaux souterraines dans les aquifères superficiels. P-5V2.
- DCE. 2000. Directive 2000/60/CE du parlement européen et du conseil. Directive Cadre sur l'Eau 78 p.
- DOV. 2012. *Meetnet 8 – Freatisch grondwatermeetnet*. Databank Ondergrond Vlaanderen. https://dov.vlaanderen.be/dovweb/html/3grondwatermeetnet_meetnet8.html. Consulté le 04/11/2013.
- Dassargues A. & Monjoie A. 1993. Les aquifères crayeux en Belgique. *Hydrogéologie* 2, 134-145.
- Dahl M., Nilsson B., Langhoff J.H. & Refsgaard J.C. 2007. Review of classification schemes and new multi-scale typology of groundwater-surface water interaction. *Journal of Hydrology* 344, 1-16.
- Darling W.G. & Goody D.C. 2006. The hydrogeochemistry of methane: Evidence from English groundwaters. *Chemical Geology* 229, 293-312.
- Dassargues A. & Monjoie A. 1993. Les aquifères crayeux en Belgique. *Hydrogéologie* 2, 134-145.
- Davidson E.A., Chorover J. & Dail D.B. 2003. A mechanism of abiotic immobilization of nitrate in forest ecosystems: the ferric wheel hypothesis. *Global Change Biology* 9, 228-236.

- De Vos W., Verniers J., Herbosch A. & Vanguestaine M. 1993. A new geological map of the Brabant Massif, Belgium. *Geological Magazine* 130, 605-611.
- Dejonghe L., Dumoulin V. & Blockmans S. 2008. La Formation de Jupille, nouvelle formation dans le Dévonien inférieur de la Haute-Ardenne (Belgique). *Geologica Belgica* 11, 71-81.
- Delcambre B. & Pingot J.-L. 2002. *Carte géologique de la Wallonie, Chastre – Gembloux 40/5-6*. 1 :25 000. Namur, Ministère de la Région wallonne, Direction Générale des Ressources Naturelles et de l'Environnement, 1 notice explicative de 72 p.
- Delcambre B. & Pingot J.-L. 2008. *Carte géologique de Wallonie, Fleurus – Spy 47/1-2*. 1 :25 000. Namur, Service Public Wallon, direction Générale opérationnelle de l'Agriculture, des Ressources Naturelles et de l'Environnement, 1 notice explicative de 95 p.
- Delmer A. 1913. La question du minerai de fer en Belgique. *Annales des Mines de Belgique* 17, 854-940 (première partie), 18, 325-448 (deuxième partie).
- Delwiche C.C. (Ed.) 1981. *The nitrogen cycle and nitrous oxide. Denitrification, nitrification, and atmospheric nitrous oxide*. New York, Wiley-interscience, 286 p.
- Demanèche S., Philippot L., David M.M., Navarro E., Vogel T.M. & Simonet P. 2009. Characterization of denitrification gene clusters of soil bacteria via a metagenomic approach. *Applied and Environmental Microbiology* 75, 534-537.
- Denayer J., Pacyna D. & Boulvain F. 2011. *Le minerai de fer en Wallonie : cartographie, historique et géologie*. Namur, Edition de la Région Wallonne, 312 p.
- DeSimone L.A. & Howes B.L. 1998. Nitrogen transport and transformations in a shallow aquifer receiving wastewater discharge: a mass balance approach. *Water Resources Research* 34, 271-285.
- Dewaele S., Muchez P., Boyce A., De Vos W. & Wautier J. 2002. Trace element and stable isotope geochemistry of pyrites in the Lower Palaeozoic of the Anglo-Brabant fold belt (Belgium): implications for the origin of the mineralising fluids. In : Proceedings, Geologica Belgica International Meeting, 1st, Leuven. Belgium. *Aardkundige mededelingen* 12, 177-181.
- Diaz R.J. & Rosenberg R. 2008. Spreading dead zones and consequences for marine ecosystems. *Science* 321, 926-929.
- Domagalski J.L., Phillips S.P., Bayless E.R., Zamora C., Kendall C., Wildman Jr. R.A. & Hering J.G. 2008. Influences of the unsaturated, saturated and riparian zones on the transport of nitrate near the Merced River, California, USA. *Hydrogeology Journal* 16, 675-690.
- Drapiez M. 1823. Mémoire couronné en réponse à cette question proposée par l'académie royale de Bruxelles : décrire la constitution géologique de la province du Hainaut, les espèces minérales et les fossiles accidentels que les divers terrains renferment, avec l'indication des localités et la synonymie des auteurs qui en ont déjà traité. Mémoire, Bruxelles, Université de Bruxelles, 163p, inédit
- Dürr H.H., Meybeck M. & Dürr S. 2005. Lithologic composition of the Earth's continental surfaces derived from a new digital map emphasizing riverine material transfer. *Global Biogeochemical Cycles* 19, 1-22.
- Duval J. 1992. *Le nitrate du Chili*. Ecological Agriculture Projects, McGill University (Macdonald Campus).

EC, 1998. Options to Reduce Nitrous Oxide Emissions. Final Report, Report AEAT-4180, Issue 3. European Commission, Brussels, Belgium.

EEA. 2010. Nitrate concentrations in groundwater between 1992 and 2008 in different geographical regions of Europe. European Environmental Agency. <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/nitrate-concentrations-in-groundwater-between-1992-and-2005-in-different-regions-of-europe-1>. Consulté le 11/03/2012.

Eppinger R. & Walraevens K. 2003. Nitraatverspreiding en reductieprocessen in het grondwater van een 5-tal geselecteerde testsites in Vlaanderen. *Water* 8, 10 p.

Eppinger R. & Thomas P. 2007. Hydrogeologisch homogene zones ter bepaling van de nitraatkwetsbaarheid van het grondwater. *Water* 28, 6 p.

Eppinger R., Van camp M., De Smet D. & Walraevens K. 2002. Onderzoek naar de verspreiding van nitraat in het grondwater in Vlaanderen. *INBO nieuwsbrief*, 216 p.

Ernst V. 1996. Reduction of nitrate by Fe²⁺ in clay minerals. *Clay and Clay Minerals* 44, 599-608.

European Commission. 2002. *Implementation of Council Directive 91/676/EEC concerning the protection of waters against pollution caused by nitrates from agricultural sources*. Luxembourg, European Communities, 44 p.

F.P.Ms. 1998. Le projet « Transhennuyère » Actualisation de l'étude : Influence sur la nappe aquifère du calcaire carbonifère dans la région de Péruwelz, 14 p.

Falkowski P.G. 1997. Evolution of the nitrogen cycle and its influence on the biological sequestration of CO₂ in the ocean. *Nature* 387 (6630), 272-275.

Field C.B., Behrenfeld M.J., Randerson J.T. & Falkowski P. 1998. Primary production of the biosphere: Integrating terrestrial and oceanic components. *Science* 281, 237-240.

Fixen P.E. & West F.B. 2002. Nitrogen fertilizers: meeting cotemporary challenges. *Ambio* 31, 169.

Francis A.J., Slater J.M. & Dodge C.J. 1989. Denitrification in deep sub-surface sediments. *Gemicrobiology Journal* 7, 102-116.

Gallardo A. & Tase N. 2005. Role of small valleys and wetlands in attenuation of a rural-area groundwater contamination. In : Heathwaite *et al.* (eds) *Dynamics and Biogeochemistry of River Corridors and Wetlands*. IAHS Publication, 294, 86-92.

Galloway J.N., Dentener F.J., Capone D.G., Boyer E.W., Howard R.W., Seitzinger S.P., Asner G.P., Cleveland C.C., Green P.A. & Holland E.A. 2004. Nitrogen cycles: past, present and future. *Geomicrobiology* 70, 153-226.

Galloway J.N., Townsend A.R., Erismann J.W., Bekunda M., Cai Z., Freney J.R., Martinelli L.A., Seitzinger S.P. & Sutton M.A. 2008. Transformation of the nitrogen cycle: recent trends, questions and potential solutions. *Science* 320 (5877), 889-892.

Gillham R.W. 1991. Nitrate contamination of ground water in southern Ontario and the evidence for denitrification. In : Bogárdi I. & Kuzelka R.D. (eds) *Nitrate Contamination*. NATO ASI series G30. Berlin, Springer-Verlag, 181-198.

- Goemaere E., Geenincks S. & Vanbrabant Y. 2006. Les coupes de Tihange et de Huy : étude paléoenvironnementale des Formations de Marteau et de Bois d'Ausse (Dévonien inférieur) au bord nord du Synclinorium de Dinant, Belgique. *Géologie de la France* 2006, 35-39.
- Gömann H., Kreins P., Kunkel R. & Wendland F., 2004. Model based impact analysis of policy options aiming at reducing diffuse pollution by agriculture. A case study for the river Ems and a sub-catchment of the Rhine. *Environmental Modelling and Software* 20, 261-271.
- Grimaldi C., Viaud V., Massa F., Carteaux L., Derosch F., Regeard A., Fauvel Y., Gilliet N. & Roualt F. 2004. Stream nitrate variations explained by ground water head fluctuations in a pyrite-bearing aquifer. *Journal of Environmental Quality* 33, 994-1001.
- Groffman P.M., Mark A.A., Böhlke J.K., Butterbach-Bahl K., David M.B., Firestone M.K., Giblin A.E., Kana T.M., Nielsen L.P. & Voytek M.A. 2006. Methods for measuring denitrification : diverse approaches to a difficult problem. *Ecological Applications* 16, 2091-2122.
- Grosseron. 2013. Grosseron. http://www.grosseron.com/microplaque-96-puits-well-uv-corning-sup-sup_48-402-1-2160-1-8716.html. Consulté le 17/08/2013.
- Habils F. 2003. *Carte hydrogéologique de Wallonie, Jurbise – Obourg 45/3-4*. 1 :25 000. Namur, Ministère de la Région wallonne, Direction Générale des Ressources Naturelles et de l'Environnement, 1 notice explicative.
- Habils F. & Rorive A. 2006. *Carte hydrogéologique de Wallonie, Lens – Soignies 38/7-8*. Ed. actualisée. 1 :25 000. Namur, Service Public de Wallonie, Direction générale opérationnelle de l'Agriculture, des Ressources Naturelles et de l'Environnement, 1 notice explicative de 35 p.
- Habils F., Roland S. & Rorive A. 2008. *Carte hydrogéologique de Wallonie, Blicquy – Ath 38/5-6*. Ed. actualisée. 1 :25 000. Namur, service Public de Wallonie, Direction Générale opérationnelle de l'Agriculture, des Ressources Naturelles et de l'Environnement, 1 notice explicative de 48 p.
- Haerens B. 1999. Etude de la sensibilité des résultats des essais de traçage au modèle d'injection et à la nature des traceurs. Travail de fin d'études, Liège, Université de Liège, 78p, inédit.
- Haerens B. 2004. Reactive transport modeling of a groundwater contamination from a former coking plant. Thèse de doctorat, Louvain, Université de Louvain, 243p, inédit.
- Hallet V. 1998. Etude de la contamination de la nappe aquifère de Hesbaye par les nitrates : hydrogéologie, hydrochimie et modélisation mathématique des processus d'écoulement et de transport en milieu saturé. Thèse de doctorat, Liège, Université de Liège, 361 p., inédit.
- Hallet V. 1999. Etude hydrochimique relative à l'évolution et à la répartition des nitrates dans la nappe aquifère de Hesbaye (Belgique) (Hydrochemical study of the evolution and spatial distribution of nitrates in the Hesbaye aquifer in Belgium). *Tribune de l'Eau* 600-601, 51-58.
- Hallet V. & Monjoie A. 1996. Programme-action Hesbaye. Rapport scientifique – LGIH. Ministère de la Région Wallonne, Division de l'eau – Service des eaux souterraines.
- Hallet V., Peters V., Ruthy I. & Gogu R.C. 2012. *Carte hydrogéologique de Wallonie, Waremme – Momalle 41/3-4 & Heers – Borgloon 33/7-8*. 1 :25 000. Namur, Service Public de Wallonie, direction générale opérationnelle de l'agriculture, des ressources naturelles et de l'environnement, 1 notice explicative de 84 p.
- Hatert F., Deliëns M., Fransolet A.-M. & Van Der Meersche E. 2002. *Les minéraux de Belgique*. 2^e éd. Bruxelles, Institut Royal des Sciences Naturelles de Belgique, 304 p.

- Hance L., Poty E. & Devuyt F.-X. 2001. Stratigraphie séquentielle du Dinantien type (Belgique) et corrélation avec le Nord de la France (Boulonnais, Avesnois). *Bulletin de la Société Géologique de France* 172, 411-426.
- Hartog N., van Bergen P.F., de Leeuw J.W. & Griffioen J. 2004. Reactivity of organic matter in aquifer sediments: geological and geochemical controls. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 68, 1281-1292.
- Heaton T.H.E. 1986. Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: A review. *Isotope Geoscience* 5, 87-102.
- Hennebert M. & Doremus P. 1997. *Carte géologique de Wallonie, Hertain – Tournai 37/5-6*. 1 :25 000. Namur, Ministère de la Région wallonne, Direction Générales des Ressources Naturelles et de l'Environnement, 1 notice explicative de 66 p.
- Howard J.B. & Rees D.C. 2006. How many metals does it take to fix N₂ ? A mechanistic overview of biological nitrogen fixation. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 103, 17088-17093.
- Hunter W.J. 2003. Accumulation of nitrite in denitrifying barriers when phosphate is limiting. *Journal of Contaminant Hydrology* 66, 79-91.
- IPCC. 2007. Climate Change 2007: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment. Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (eds. Core Writing Team, Pachauri R.K. & Reisinger A.), p. 104. IPCC, Geneva, Switzerland.
- Jacinthe P.-A., Groffman P.M., Gold A.J. & Mosier A. 1998. Patchiness in microbial nitrogen transformations in groundwater in a riparian forest. *Journal of Environmental Quality* 27, 156-164.
- Jamin P., Dujardin J., Crévecoeur S., Hérivaux C., Dejonghe W., Dolle F., Orban Ph., Colombano S., Diels L., Thomé J-P. Batelaan O., Canters F., Dassargues A. & Brouyère S. *Fluxbased risk assessment of the impact of contaminants on water resources and ecosystems "FRAC-WECO"*. 2012. Final report. Brussels: Belgian Science Policy Office 2012 (Research Programme Science for a Sustainable Development). 75p.
- Joniau C. 2012. Etat qualitatif des eaux souterraines dans la nappe alluviale de la Meuse en région liégeoise. Travail de fin d'étude, Liège, Université de Liège, 121p, inédit.
- Jørgensen P.R., Urup J., Helstrup T., Jensen M.B., Eiland F. & Vinther F.P. 2004. Transport and reduction of nitrate in clayey till underneath forest and arable land. *Journal of Contaminant Hydrology* 73, 207-226.
- Keeney D.R. 2002. Reducing nonpoint nitrogen to acceptable levels with emphasis on the upper Mississippi river basin. *Estuaries* 25, 862-868.
- Keeney D.R. & Hatfield J.L. 2008. The nitrogen cycle, historical perspective, and current and potential future concerns. In : Keeney D.R. *Nitrogen in the Environment : Sources, Problems, and Management*. 2nd ed. Amsterdam, Boston, Academic Press/Elsevier, 1-18.
- Keuskamp J.A., van Drecht G. & Bouwman A.F. 2012. European-scale modelling of groundwater denitrification and associated N₂O production. *Environmental Pollution* 165, 67-76.
- Korom S.F. 1992. Natural denitrification in the saturated zone: a review. *Water Resources Research* 28, 1657-1668.
- Korom S.F., Schuh W.M., Tesfay T. & Spencer E.J. 2012. Aquifer denitrification and in situ mesocosms: Modeling electron donor contributions and measuring rates. *Journal of Hydrology* 432-433, 112-126.

Le Bideau L. & Dudoignon P. 1996. Mise en évidence de mécanisme de dénitrification naturelle sur substrat sulfuré sur le site de Beuxes (Vienne, France). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Serie II. Sciences de la Terre et des Planètes* 322, 555-562.

Lindinger H. & Scheidleder A. 2004. Nitrate in groundwater (WEU1) – Indicator Fact Sheet. European Environmental Agency. 17 p.

Little B.J., Wagner P.A. & Lewandowski Z. 1997. Spatial relationships between bacteria and mineral surfaces. In : Banfield J.F. & Nealson K.H. *Geomicrobiology: Interactions between Microbes and Minerals*. Washington, D.C., Mineralogical Society of America, Reviews in mineralogy 35, 123-160.

Lovley D.R., Chapelle F.H. & Woodward J.C. 1994. Use of dissolved H₂ concentrations to determine distribution of microbiology catalyzed redox reactions in anoxic groundwater. *Environmental Science and Technology* 28, 1205-1210.

Macpherson. 2009 G.L. CO₂ distribution in groundwater and the impact of groundwater extraction on the global C cycle. *Chemical Geology* 264, 328-336.

Mariotti A., Landreau A. & Simon B. 1988. ¹⁴N isotope biogeochemistry and natural denitrification process in groundwater: Application to the chalk aquifer of Northern France. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 1869-1878.

McMahon & Chapelle. 2008. Redox Processes and Water Quality of Selected Principal Aquifer Systems. *Ground Water* 46, 259-271.

Meinardi C.R. 1994. *Groundwater recharge and travel times in the sandy regions of the Netherlands*. Report 715501004. National Institute for Public Health and the Environment, Bilthoven.

Mengeot A. 1999. *Carte hydrogéologique de Wallonie, Mons - Givry 45/7-8*. 1 :25 000. Namur, Ministère de la Région wallonne, Direction Générale des Ressources Naturelles et de l'Environnement, 1 notice explicative.

Mengeot A. 2000. *Carte hydrogéologique de Wallonie, Quiévrain – Saint-Ghislain 45/5-6*. 1 :25 000. Namur, Ministère de la Région wallonne, Direction Générale des Ressources Naturelles et de l'Environnement, 1 notice explicative.

Mengeot A., Roland S., Bastien J. & Rorive A. 2010. *Carte hydrogéologique de Wallonie, Antoing – Leuze 37/7-8*. 1 :25 000. Namur, Service Public de Wallonie, Direction Générale opérationnelle de l'Agriculture, des Ressources naturelles et de l'Environnement, 1 notice explicative de 75 p.

Michot J. 1963. *Les feldspaths dans les sédiments dévoniens et carbonifères de la Belgique*. Académie royale de Belgique, Mémoires de la Classe des Sciences, v. 34, 55 p.

Morris J.T., Whiting G.J., Chapelle F.H. 1988. Potential denitrification rates in deep sediments from the Southeastern Coastal Plain. *Environmental Science and Technology* 22, 832-836.

Morse J.W. 1994. Interactions of trace metals with authigenic sulfide minerals: implications for their bioavailability. *Marine Chemistry* 46, 1-6.

Mosier A.R., Duxbury J.M., Freney J.R., Heinemeyer O., & Minami K. 1998. Assessing and mitigating N₂O emissions from agricultural soil. *Climatic Change* 40, 7-38.

Nolte B. 2010. Nitrogen from Fertilizers. *ChemMatters* April 2010, 5-7.

Mühlherr I.H. & Hiscock K.M. 1998. Nitrous oxide production and consumption in British limestone

aquifers. *Journal of Hydrology* 211, 126-139.

Neilsen M.E., Fisk M.R., Istok J.D. & Pedersen K. 2006. Microbial nitrate respiration of lactate at in situ conditions in ground water from a granitic aquifer situated 450 m underground. *Geobiology* 4, 43-52.

Nolte B. 2010. Nitrogen from fertilizers. *ChemMatters* April 2010, 3-7.

Orban P. 2009. Solute transport modeling at the groundwater body scale: Nitrate trend assessment in the Geer basin (Belgium). Thèse de doctorat, Liège, Université de Liège, 220p., inédit.

Orban P., Batlle-Aguilar J., Dassargues A. & Brouyère S. 2006. Etude exploratoire relative à la datation des eaux souterraines en Région wallonne à l'aide du tritium. Application aux nappes de Hesbaye, du Pays de Herve, Hoyoux-Néblon et du Tournaisis, Service Public de Wallonie, DGRNE.

Ottley C.J., Davison W. & Edmunds W.M. 1997. Chemical Catalysis of nitrate reduction by iron (II). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 1819-1928.

Parkin T.B. & Simpkins W.W. 1995. Contemporary groundwater methane production from Pleistocene carbon. *Journal of Environmental Quality* 24, 367-372.

Pingot J.-L. & Delcambre B. 2006. *Carte géologique de Wallonie, Perwez – Eghezée 40/7-8*. 1 :25 000. Région Wallonne, 1 notice explicative de 71 p.

Prommer & Stuyfzand. 2005. Identification of temperature-dependant water quality changes during a deep well injection experiment in a pyritic aquifer. *Environmental Science and Technology* 39, 2200-2209.

Puckett L.J., & Cowdery T.K. 2002. Transport and fate of nitrate in a glacial outwash aquifer in relation to ground water age, land use practices, and redox processes. *Journal of Environmental Quality* 31, 2278-2292.

Quan T. & Falkowski P.G. 2009. Redox control on N:P ratios in aquatic ecosystems. *Geobiology* 7, 124-139.

Ramsay W. 1915. *The gases of the atmosphere, the history of their discovery*. 4th ed. London, McMillan and Co., 306 p.

Ravishankara A.R., Daniel J.S. & Portmann R.W. 2009. Nitrous oxide (N₂O) : the dominant ozone-depleting substance emitted in the 21st century. *Science* 320, 123-125.

Rivett M.O., Smith J.W.N., Buss S.R. & Morgan P. 2007. Nitrate occurrence and attenuation in the major aquifers of England and Wales. *Quarterly Journal of Geology and Hydrogeology* 40, 335-352.

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. 2008. *Water Research* 42, 4215-4232.

Roberts S.C. & McArthur J.M. 1998. Surface/groundwater interactions in a UK limestone aquifer. In : Van Brahana J., Eckstein Y., Ongley L.K., Schneider R. & Moore J.E. (Eds.) *Gambling with groundwater – physical, chemical and biological aspects of aquifer-stream relations*. St Paul, American Institute of Hydrology, 125-130.

Robertson W.D., Russell B.M., Cherry J.A. 1998. Review of phosphate mobility and persistence in 10 septic system plumes. *Ground Water* 36, 1000-1010.

Roland S., Habils F. & Rorive A. 2008. *Carte hydrogéologique de Wallonie, Braine-le-Comte – Feluy 39/5-6*. Ed. actualisée. 1 :25 000. Namur, Service Public de Wallonie, Direction générale opérationnelle de l'Agriculture, des Ressources Naturelles et de l'Environnement, 1 notice explicative de 57 p.

- Roland S., Habils F. & Rorive A. 2010a. *Carte hydrogéologique de Wallonie, Sartaigne – Rongy 44/1-2*. Ed. actualisée. 1 :25 000. Namur, Ministère de la Région wallonne, Direction Générale opérationnelle de l'Agriculture, des Ressources Naturelles et de l'Environnement, 1 notice explicative 51 p.
- Roland S., Habils F. & Rorive A. 2010b. *Carte hydrogéologique de Wallonie, Laplaigne – Péruwelz 42/5-6*. Ed. actualisée. 1 :25 000. Namur, Ministère de la Région wallonne, Direction Générale opérationnelle de l'Agriculture, des Ressources Naturelles et de l'Environnement, 1 notice explicative 60 p.
- Rust C.M., Aelion C.M. & Flora J.R.V. 2000. Control of pH during denitrification in sub-surface sediment microcosms using encapsulated phosphate buffer. *Water Research* 34, 1447-1454.
- Ruthy I. 2005a. *Carte hydrogéologique de Wallonie, Chastre - Gembloux 40/5-6*. Ed. provisoire. 1 :25 000. Namur, Ministère de la Région wallonne, Direction Générale des Ressources Naturelles et de l'Environnement, 1 notice explicative.
- Ruthy I. 2005b. *Carte hydrogéologique de Wallonie, Seraing – Chênée 42/5-6*. Ed. provisoire. 1 :25 000. Namur, Ministère de la Région wallonne, Direction Générale des Ressources Naturelles et de l'Environnement, 1 notice explicative.
- Ruthy I. & Dassargues A. 2009. *Carte hydrogéologique de Wallonie, Tongeren – Herderen 34/5-6*. 1 :25 000. Namur, direction générale opérationnelle de l'agriculture, des ressources naturelles et de l'environnement, 1 notice explicative de 95 p.
- SPAQuE. 2008. Etude de faisabilité du site de « Cracoke » à Tertre. *Cahier des charges numéro : FAIS/AP/0906/Ht 6306-01*. 86 p.
- SPW-DGARNE. 2005a. *Masse d'eau souterraine RWE160 – Socle du Brabant*. Service Public de Wallonie, 20 p.
- SPW-DGARNE. 2005b. *Masse d'eau souterraine RWE013 - Calcaires Péruwelz-Ath-Soignies*. Service Public de Wallonie, 38 p.
- SPW-DGARNE. 2006. *Masse d'eau souterraine RWE060 - Calcaires du Tournaisis*. Service Public de Wallonie, 31 p.
- SPW-DGARNE. 2010a. *Etat des lieux de la masse d'eau souterraine RWM040 « Craies du Geer » Version 1.19*. Service Public de Wallonie, Direction Générale « Agriculture, Ressources naturelles & Environnement », 25 p.
- SPW-DGARNE. 2010b. *Etat des lieux de la masse d'eau souterraine RWE032 « Craies de la vallée de la Deûle » Version 8.0*. Service Public de Wallonie, Direction Générale « Agriculture, Ressources naturelles & Environnement » 22 p.
- SPW-DGARNE. 2010c. *Etat des lieux de la masse d'eau souterraine RWM073 « Alluvions et Gravier de la Meuse (Engis-Herstal) » Version 1.15*. Service Public de Wallonie, Direction Générale « Agriculture, Ressources naturelles & Environnement » 23 p.
- SPW-DGARNE. 2012. *Etat des lieux de la masse d'eau souterraine RWE031 « Sables de la vallée de la Haine » Version 8.0*. Service Public de Wallonie, Direction Générale « Agriculture, Ressources naturelles & Environnement » 24 p.
- SPW-DGARNE. 2013a. *Compendium Wallon des Méthodes d'Echantillonnage et d'Analyse -CWEA-*. DPS Direction de la Protection des Sols.

SPW-DGARNE. 2013b. Service Public de Wallonie *Etat des nappes d'eau souterraine de la Wallonie*. Direction de l'Etat Environnemental – Direction des Eaux Souterraines.

Schlesinger W.H. 2009. On the fate of anthropogenic nitrogen. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 106, 203-208.

Schwientek M., Einsiedl F., Stichler W., Stögbauer A., Strauss H., & Maloszewski P. 2008. Evidence for denitrification regulated by pyrite oxidation in a heterogeneous porous groundwater system. *Chemical Geology* 255, 60-67.

Shelobolina E., Xu H., Konishi H., Kukkadapu R., Wu T., Blöthe M. & Roen E. 2012. Microbial lithotrophic oxidation of structural Fe(II) in biotite. *Applied and Environmental Microbiology* 78, 7746-7752.

Simon B. 1986. Apports de la biogéochimie isotopique à la connaissance de la dénitrification des eaux souterraines. Thèse de doctorat, Paris, Université de Paris, 163 p., inédit.

Smith R.L. & Lerner D.N. 2008. Geomorphologic control on pollutant retardation at the groundwater-surface water interface. *Hydrological Processes* 22, 4679-4694.

Starr R.C. & Gillham R.W. 1993. Denitrification and organic carbon availability in two aquifers. *Ground Water* 31, 934-947.

Steventon-Barnes H. 2002. Solid organic matter in UK aquifers: its role in sorption of organic contaminants. PhD thesis, London, University of London, unpublished.

Strous M., Pelletier E., Mangenot S., Rattei T., Lehner A., Taylor M.W., Horn M., Daims H., Barto-Mavel D., Wincker P., Barbe V., Fonknechten N., Vallenet D. & Segures B. 2006. Deciphering the evolution and metabolism of an anammox bacterium from a community genome. *Nature* 440, 790-794.

Tang C. & Sakura Y. 2005. The Characteristics of geochemistry in a headwater wetland, Chiba, Japan. In : Heathwaite *et al.* (eds). *Dynamics and Biogeochemistry of River Corridors and Wetlands, Volume 294*. IAHS Publication, 167-175.

Tesoriero A.J., Liebscher H. & Cox S.E. 2000. Mechanism and rate of denitrification in an agricultural Watershed: Electron and mass balance along groundwater flow paths. *Water Resources Research* 36, 1545-1559.

Thamdrup B. & Dalsgaard T. 2008. Nitrogen cycling in sediments. In : Kirchman D.L. *Microbial ecology of the oceans*. 2nd ed. Hoboken, Wiley-Blackwell, 527-568.

Thorez J. & Monjoie A. 1973. Lithologie et assemblage argileux de la smectite de Herve et des craies campaniennes et maastrichtiennes dans le Nord-Est de la Belgique. *Annales de la Société Géologique de Belgique* 96, 651-970.

Trudell M.R., Gillham R.W. & Cherry J.A. 1986. An in situ study of the occurrence and rate of denitrification in a shallow unconfined sandy aquifer. *Journal of Hydrology* 83, 251-268.

Van Breukelen B.M., Griffioen J., Rölling W.F.M. & Van Verseveld H.W. 2004. Reactive transport modeling of biogeochemical processes and carbon isotope geochemistry inside a landfill leachate plume. *Journal of Contaminated Hydrology* 70, 249-269.

Van Dreht G., Bouwman A.F., Knoop J.M., Beusen A.H.W. & Meinardi C.R. 2003. Global modeling of the fate of nitrogen from point and nonpoint sources in soils, groundwater and surface water. *Global Biogeochemical Cycles* 17, 1-20.

- Van Grootel G., Verniers J., Geerkens B., Laduron D., Verhaeren M., Hertogen J. & De Vos W. 1997. Timing of magmatism, foreland basin development, metamorphism and inversion in the Anglo-Brabant fold belt. *Geological Magazine* 134, 607-616.
- Verniers, J., Pharaoh, T., André, L., Debacker, T., De Vos, W., Everaerts, M., Herbosch, A., Samuelson, J., Sintubin, M. & Vecoli, M. 2002. The Cambrian to mid Devonian basin development and deformation history of Eastern Avalonia, east of the Midlands Microcraton: new data and review. London, Geological Society of London. *Geological Society Special Publications* 201, 47 p.
- Vogel J.C., Talma A.S. & Heaton T.H.E. 1981. Gaseous nitrogen as evidence for denitrification in groundwater. *Journal of Hydrology* 50, 191-200.
- Von Hoegen J., Kramm U. & Walter, R. 1990. The Brabant Massif as part of Armorica/gondwana: U-Pb isotopic evidence from detrital zircons. *Tectonophysics* 185, 37-50.
- Wakida F.T. & Lerner W. 2005. Non-agricultural sources of groundwater nitrate: a review and case study. *Water Research* 39, 3-16.
- Watanabe A., Kasuya M., Tsunekawa A., Maeda M., Sugimoto A. & Kimura M. 2008. Spatial and seasonal variations in CH₄ in groundwater used for agriculture in central Japan. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 127, 207-214.
- Weber K.A., Pollock J., Cole K.A., O'Connor S.M., Achenbach L.A. & Coates J.D. 2006. Anaerobic nitrate-dependent Iron(II) bio-oxidation by a novel lithoautotrophic betaproteobacterium, strain 2002. *Applied and Environmental Microbiology* 72, 686-694.
- Weiss R.F. 1981. Determinations of carbon dioxide and methane by dual catalyst flame ionization chromatography and nitrous oxide by electron capture chromatography. *Journal of Chromatographic Science* 19, 611-616.
- Weymann D., Well R., von der Heide C., Flessa H., Böttcher J. & Duijnisveld W.H.M. 2009. Recovery of groundwater N₂O at the soil surface and its contribution to total N₂O emissions. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 85, 299-312.
- Wood W.W. & Petraitis M.J. 1984. Origin and distribution of carbon-dioxide in the unsaturated zone of the southern High-Plains of Texas. *Water Resources Research* 20, 1193-1208.
- Woodward K.B., Fellows C.S., Conway C.L. & Hunter H.M. 2009. Nitrate removal, denitrification and nitrous oxide production in the riparian zone of an ephemeral stream. *Soil Biology and Biochemistry* 41, 671-680.
- World Health Organization (WHO). 2004. *Guidelines for drinking water quality*. 3rd ed. Geneva, WHO, 540 p.
- Xue D., Boote J., De Baets B., Accoe B., Nestler F., Taylor P., Van Cleemput O., Berglund M., Boecks P. 2009. Present limitations and future prospects of stable isotope methods for nitrate source identification in surface- and groundwater. *Water Research* 43, 1159-1170.
- Yans J. 2007. *Lithostratigraphie, minéralogie et diagenèse des sédiments à faciès wealdien du Bassin de Mons (Belgique)*, IX. Belgique, Académie royale de Belgique, Mémoires de la Classe des Sciences, v. 2046, in-4°, 3^e série, 178 p.
- Yoshinari T. & Knowles R. 1976. Acetylene inhibition of nitrous oxide reduction by denitrifying bacteria. *Biochemical and Biophysical Research Communications* 69, 705-710.
- Youssef H. 1973. : Hydrologie karstique du calcaire carbonifère de la Belgique et du Nord de la France – synthèse des données acquises en 1972. Thèse de doctorat, Lille, Université de Lille, 126p, inédit.

Zessner M., Schilling C., Gabriel O. & Heinecke U. 2005. Nitrogen fluxes on catchment scale : the influence of hydrological aspects. *Water Science and Technology* 52, 163-173.

Zhang Y.C., Slomp C.P., Broers H.P., Passier H.F. & Van Cappellen P. 2009. Denitrification coupled to pyrite oxidation and changes in groundwater quality in a shallow sandy aquifer. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 6716-6726.

Zhang Y.C., Slomp C.P., Broers H.P., Bostick B., Passier H.F., Böttcher F.E., Omoregie E.O., Lloyd J.R., Polya D.A. & Van Cappellen P. 2012. Isotopic and microbiological signatures of pyrite-driven denitrification in a sandy aquifer. *Chemical Geology* 300-301, 123-132.

Zhao L., Dong H., Kukkadapu R., Agrawal A., Liu D., Zhang J. & Edelman R.E. 2013. Biological oxidation of Fe(II) in reduced nontronite coupled with nitrate reduction by *Pseudogulbenkiania* sp. Strain 2002. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 119, 231-247.

Zimmermann M. 1917. Le nitrate du Chili. *Annales de géographie* 26, 237-238.

XII. Annexes

Figures

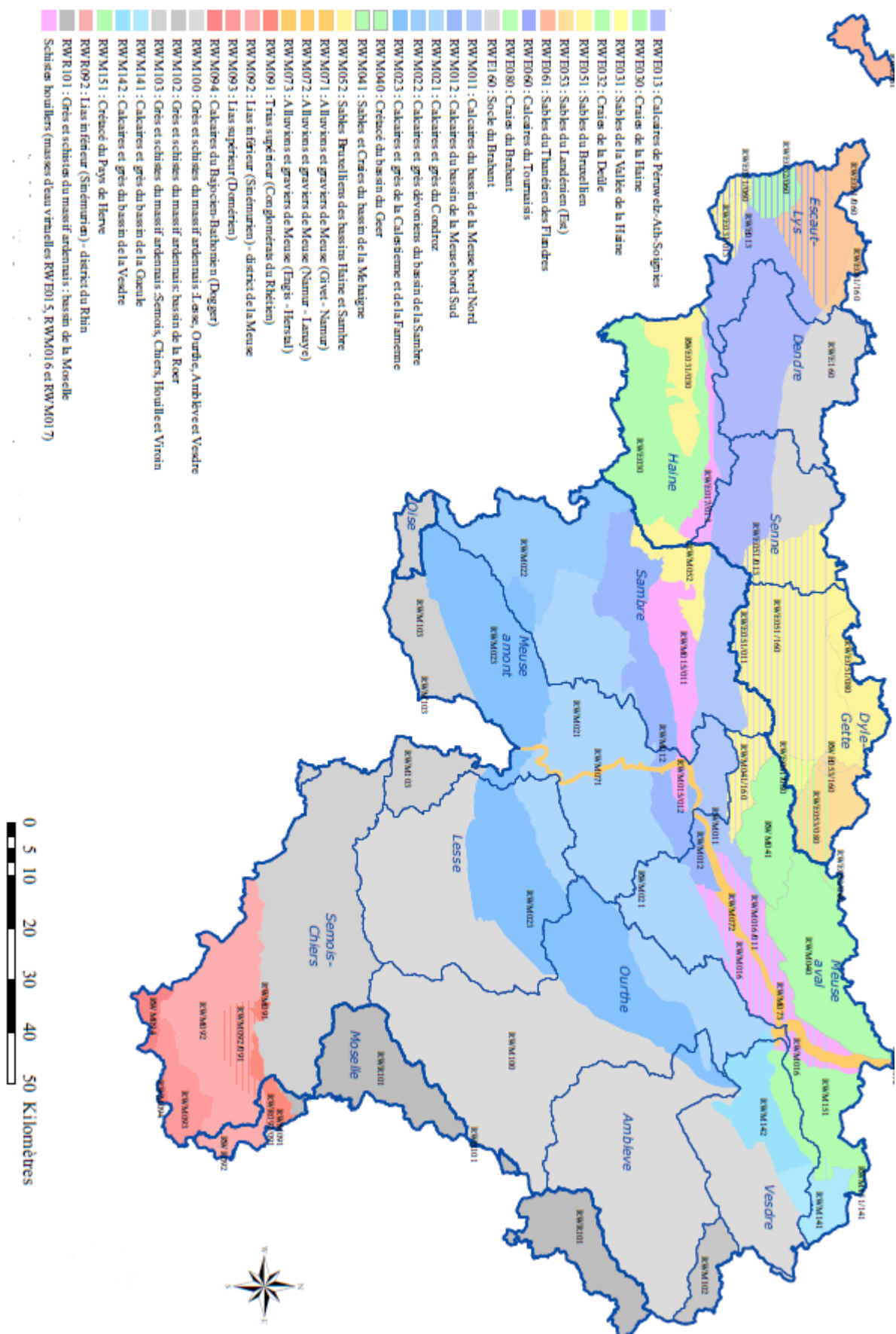


Fig. 1 : Localisation des différentes masses d'eau souterraine sur la carte de la Wallonie (SPW, 2013b).



Fig. 2 : District hydrographique international de l'Escaut. Mons, Douai et Lille sont comprises dans ce district (modifié de SPW, 2013b).

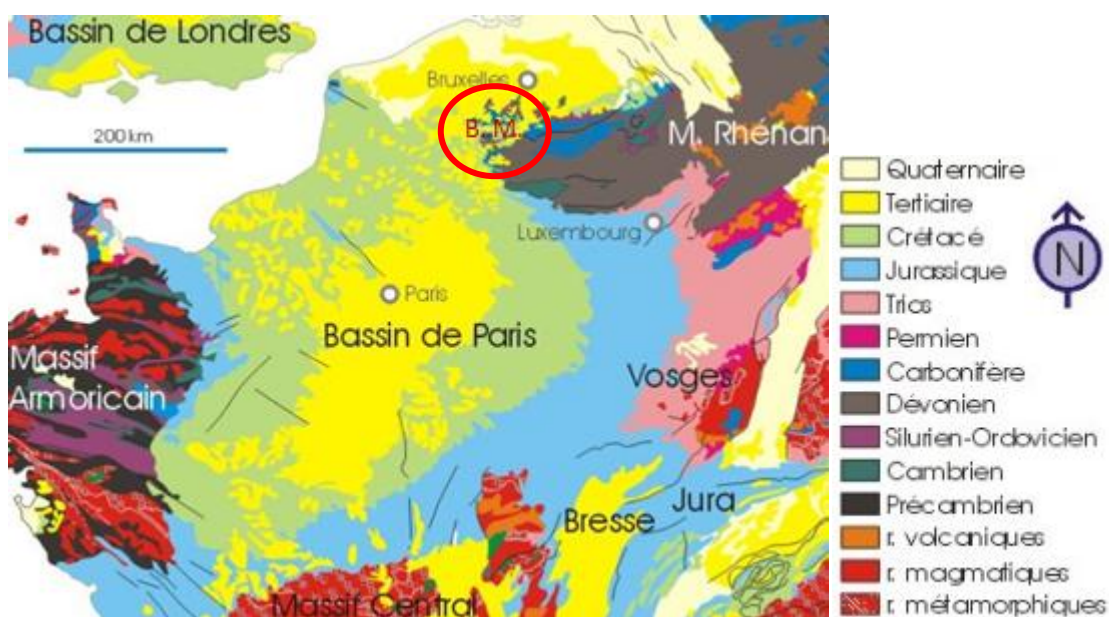


Fig. 3 : Grandes unités géologiques de la Belgique et des pays limitrophes. En rouge : B. M. : Bassin de Mons Les craies du Crétacé du Bassin de Mons constituent le prolongement nord-est de celles du Bassin de Paris (modifié de Boulvain et Pingot, 2012).



Fig. 4 : Limites de la masse d'eau souterraine E060 et masses d'eau sus-jacentes. La masse d'eau E060 est recouverte au N par la masse d'eau E061 des Sables des Flandres, à la pointe sud par la masse d'eau E031 des Sables de la Vallée de la Haine et dans sa partie centrale par la masse d'eau E032 des Craies de la Vallée de la Deûle (SPW, 2006).

Ere	Système	Série	Etage	Formation	Membre	Sigle	Lithologie	Hydrogéologie		
Cénozoïque	Quaternaire	Holocène				AMO	Alluvions modernes - graviers, sables - limons	Aquifère alluvial		
		Pléistocène				ALA	Alluvions anciennes - sables, cailloutis de cherts et silex			
	Paléogène	Eocène	Yprésien	Kortrijk	Orchies	ORC	Argiles compactes à fines intercalations sableuses	Aquiclude - aquitard des argiles de l'Eocène		
		Paléocène	Thanétien	Hannut	Grandglise		GRA	Sables fins finement stratifiés	Aquifère des sables du Paléocène	
					Chercq	HAN	CHE	Tuffeaux	Aquiclude des argiles du Paléocène	
					Louvill	LOU	Argiles sableuses			
Mésozoïque	Crétacé	Supérieur	Turonien	Esplechin		ESP	Craies	Aquifère des craies du Crétacé		
				Vert Galand	Merlin	VEG	Marnes	Aquiclude des marnes du Turonien		
			Cénomanién	Comet	Bruyelle	BRU	Marnes et cailloutis			
						COR	Poudingue à matrice calcaire et glauconifère			
		Inférieur		Hainaut		HAI	Argiles, cailloutis, argiles plastiques ligniteuses, sables	Aquiclude de remplissage du Hainaut		
Paléozoïque	Carbonifère	Viséen ?	Moliniacien ?	Pecq		PEC	Calcaires et dolomies	Aquifère des calcaires du Carbonifère		
		Tournaisien	Ivorien	Antoing	Warchin		WAR		Calcaires argilo-siliceux avec minces joints de stratification calcschisteux	
					Gaurain-Ramecroix		GAU			
					Calonne supérieur	ANT	CAS			
					Calonne inférieur	CAI				
				Tournai	Vaulx		VAU		Calcaires argilo-siliceux avec minces joints de stratification calcschisteux	
					Pont-à-Rieu		PAR			
					Providence	TOU	PRO			
					Allain	ALL				
			Crampon		CRA					
			Hastarien		Orient		ORI		Schistes et calcschistes	Aquiclude des schistes du Carbonifère

Fig. 5 : Tableau lithostratigraphique précisant les unités hydrogéologiques valables pour la région Hertain-Tournai (Bougard *et al.*, 2009).

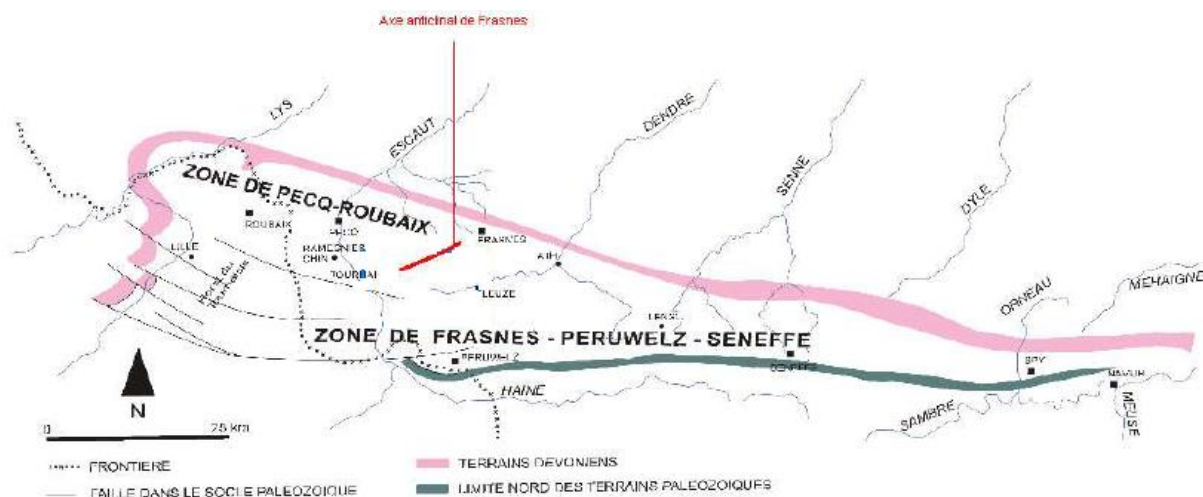


Fig. 6 : Divisions principales de la nappe des calcaires du carbonifère (Youssof, 1973).

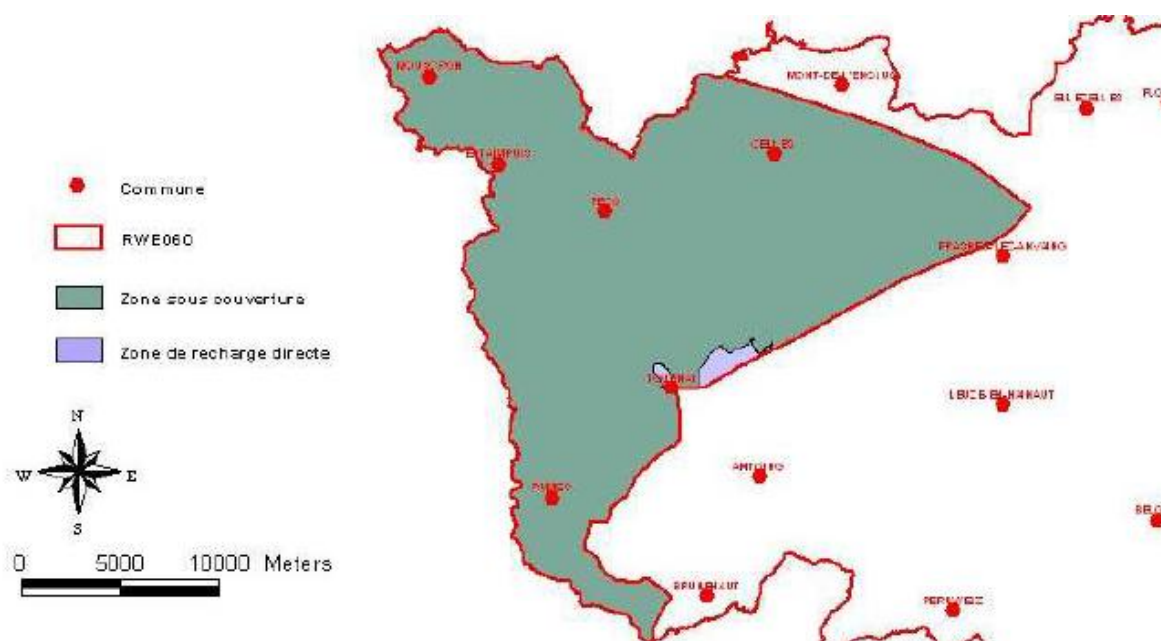


Fig . 7 : Répartition des zones de recharge directe de la masse souterraine d'eau E060. 4,5 km² ne sont pas recouverts de couche peu perméable, c'est-à-dire 1,14 % de la surface totale. Les zones de recharge directe sont celles où le calcaire est simplement recouvert par les sables thanétiens ou les alluvions, perméables, et celles où il affleure (SPW, 2006).

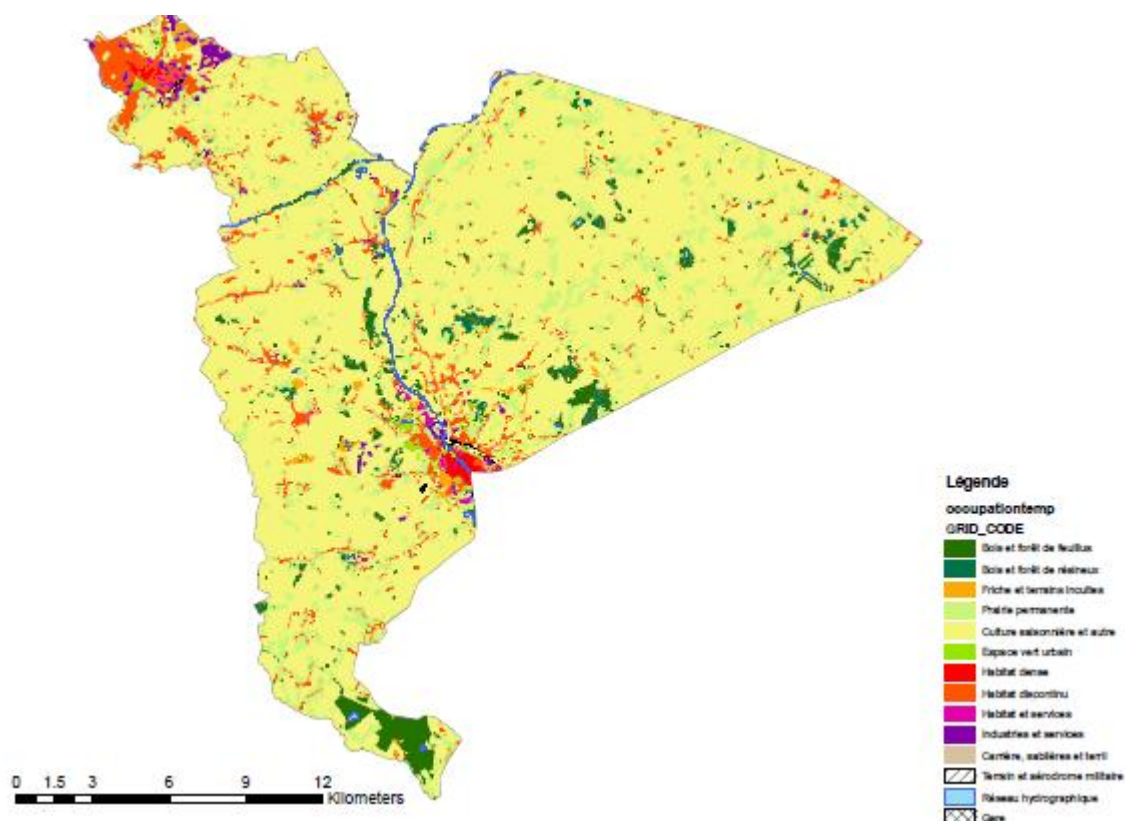


Fig. 8 : Répartition des différentes activités qui affectent le sol surincombant les nappes de la masse d'eau souterraine E060. L'agriculture occupe 339,1 km² au total et 2,89 km² sur la zone de recharge directe (SPW, 2006).

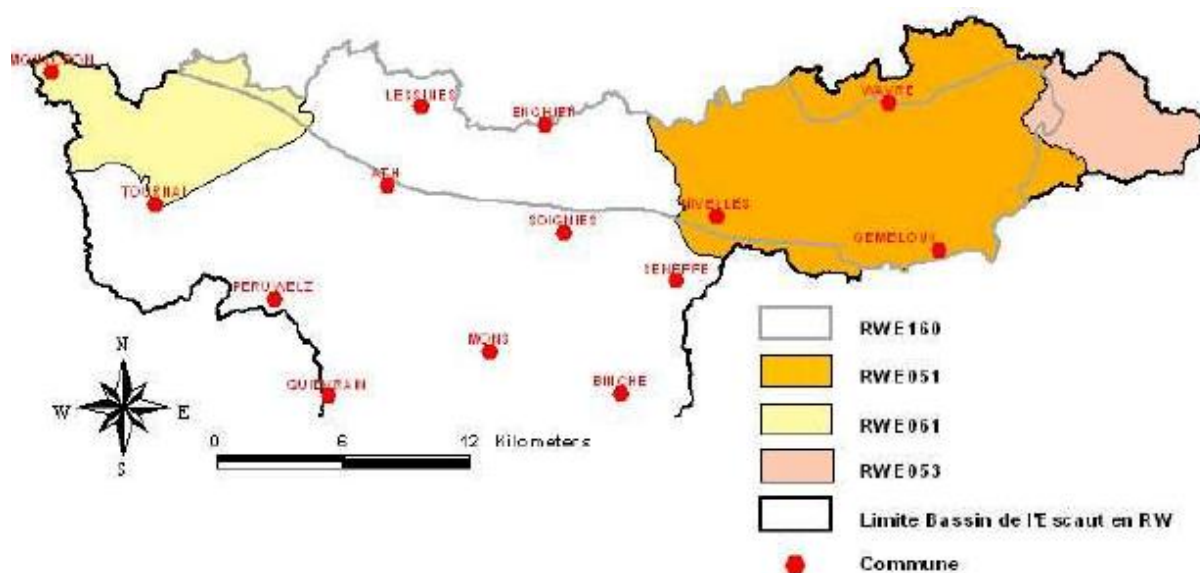


Fig. 9 : Limites de la masse d'eau souterraine E160 et masses d'eau sus-jacentes. La masse d'eau E160 est recouverte à l'Ouest par la masse d'eau E061 des Sables des Flandres, à l'E par la masse d'eau E051 des Sables du Lutétien (Bruxellien) et à l'extrême E par la masse d'eau E053 des Sables du Thanétien (SPW, 2005a).



Fig. 10 : Répartition des zones de recharge directe de la masse d'eau souterraine E160 (SPW, 2005a).

D'après les cartes géologiques 40/7-8 (2006), 40/5-6 (2002) et 47/1-2 (2008) de Delcambre & Pingot								Unités hydrogéologiques non cartographiées du fait de la mauvaise qualité des affleurements		Unités hydrogéologiques cartographiées 4078		
ERE	SYSTÈME	SERIE	ETAGE	FORMATION		Lithologie	Epaisseur approximative (m)	Abréviation				
CENOZOÏQUE	QUATERNAIRE					Alluvions modernes : limons et argiles de fond de vallée		AMO			Aquifère alluvial	
						Limons	souvent >10m	LIM			Aquifère limoneux (représenté uniquement sur la coupe exagérée)	
	PALEOGENE	EOCENE	LUTETIEN	BRUXELLES	Sables grossiers, souvent glauconieux à la base de la formation	0 à 30	BXL	Aquifère des sables de l'Eocène				
			YPRESIEN	TIENEN	Sables fins, argiles à lignite, mame et grès au sommet	2 à 5 m de grès max 10 pour le reste	TIE	Aquifère-aquard des argiles de l'Eocène				
		PALEOCENE	THANETIEN	RAMILLIES	Argiles	max 20	RAM	Aquifère des argiles du Paléocène				
			HANNUT	Sables et argiles plus ou moins glauconieux	très variable max 10 à 15	HAN	Aquifère des sables du Paléocène					
			SELANDIEN	HEERS	Marnes	max 10	HER	Aquifère des argiles du Paléocène				
			MAASTRICHTIEN	GULPEN	Calcaires crayeux à silex	max 10	GUL	Aquifère des craies du Crétacé				
MESOZOÏQUE	CRETACE	SUPERIEUR	CAMPANIEN	FOLX-LES-CAVES	Craies à grains grossiers, lits de silex à la base de la formation	6 à 10	FOX		Aquifère des grès du Crétacé			
			SERON	Grès siliceux	4 à 12	SER	Aquifère des grès du Crétacé					
			SANTONIEN	LONZEE	Argiles sableuses, glauconieuses	0,6 à 10	LON		Aquifère du Santonien			
			CONIACIEN									
PALEOZOÏQUE	SILURIEN	WENLOCK		FORMATIONS SILURIENNES INDIFFERENCIÉES	VICHENET	Siltites et siltites gréseuses	>200	VCH	SIL	Aquifère du socle cambro-silurien		
					FUMAL	Siltites et schistes avec petits bancs de grès	300	FUM		Aquifère du socle cambro-silurien		
					VISSOUL	Schistes et siltites	100	VSS		Aquifère à niveaux aquifères du socle cambro-silurien		
					LES VALLEES	Schistes, siltites et grès (séquences turbiditiques distales)	200 à 300	LVA		Aquifère du socle cambro-silurien		
		SHEINWOODIEN		CORROY	Grès, siltites et schistes (séquences turbiditiques)	200	COY		Aquifère du socle cambro-silurien			
		LLANDOVERY	TELYCHNIEN	FALLAIS	Schistes chloritoux, tuff volcano-sédimentaire au sommet	300	FLL		Aquifère du socle cambro-silurien			
			AERONIEN	BOIS GRAND-PERE	Schistes avec bancs de grès	500	BGP		Aquifère à niveaux aquifères du socle cambro-silurien			
			RHUDDANIEN									
	ORDOVICIEN	SUPERIEUR		FORMATIONS ORDOVICIENNES INDIFFERENCIÉES	BRUTA	Eurite (tuff à structure ignimbritique)	80 à 100	BRT	ORD	Aquifère à niveaux aquifères du socle cambro-silurien		
					HUET-MADOT	A la base siltites parfois gréseuses. Au sommet schistes siltieux, pyriteux, avec niveaux de tuff	65	HM		Aquifère du socle cambro-silurien		
					BORNIVAL	Schistes siltieux, siltites gréseuses et siltites	300 à 400	BNV		Aquifère du socle cambro-silurien		
					ITRE	Grès, siltites et schistes	80	ITT		Aquifère du socle cambro-silurien		
		INFERIEUR			LLANVIRNIEN	RIGENEE	Schistes et siltites	150 à 200	RIG		Aquifère du socle cambro-silurien	
					ARENGIEN	TRIBOTTE	Grès et siltites Grès Grès argileux	200 à 300	TRO		Aquifère du socle cambro-silurien	
						ABBAYE DE VILLERS	Siltites argileuses	100 à 150	ADV		Aquifère du socle cambro-silurien	
						TREMADOCIEN	CHEVILPONT	Siltites et siltites argileuses avec rares bancs centimétriques à décimétriques de grès	150 à 200		CHV	Aquifère à niveaux aquifères du socle cambro-silurien
					CAMBRIEN	MOYEN	MOUSTY	Schistes avec rares bancs lenticulaires de grès à la base	>500		MST	Aquifère du socle cambro-silurien
						INFERIEUR	BLANMONT	Quartzites massifs avec niveaux schisteux ou phyllaides	1000 ou plus		BLM	Aquifère du socle cambro-silurien

Fig. 11 : Tableau lithostratigraphique précisant les unités hydrogéologiques valable pour la région Perwez-Eghezée (Capette *et al.*, 2012).

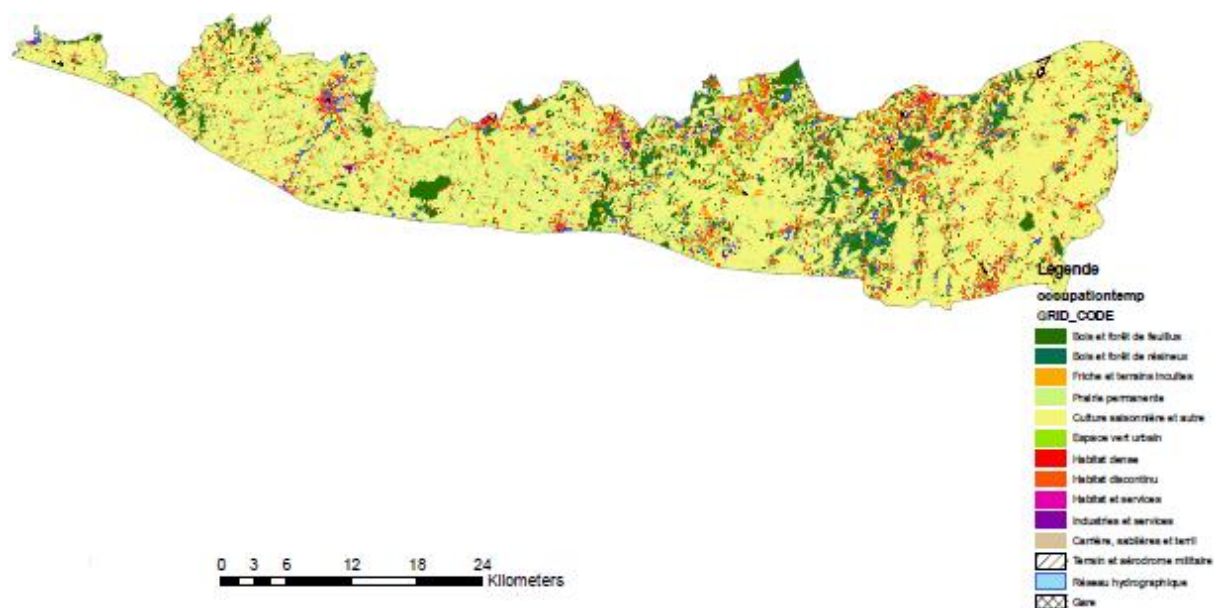


Fig. 12 : Répartition des différentes activités qui affectent le sol surincombant la masse d'eau souterraine E160. L'agriculture occupe 976,2 km² au total et 446,2 km² sur la zone de recharge directe (SPW, 2005a).

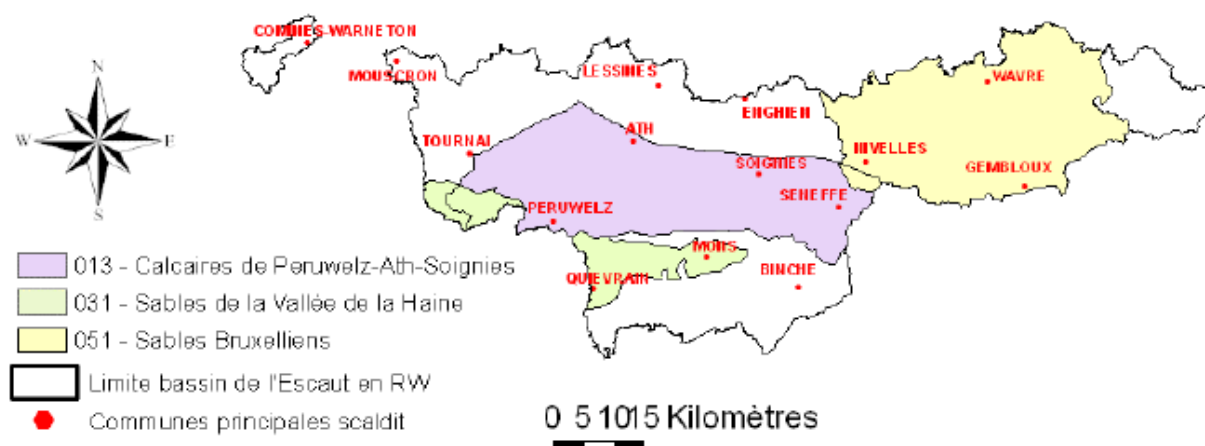


Fig. 13 : Limites de la masse d'eau E013 souterraine et masses d'eau sus-jacentes. La masse d'eau E013 est recouverte à l'E par la masse E051 des Sables du Bruxellien et au SW par la masse d'eau E031 des Sables de la Vallée de la Haine (SPW, 2005a).

Ere	Système	Série	Etage	Formation	Membre	Abréviation	Lithologie	Hydrogéologie
CENOZOÏQUE	Quaternaire	Holocène				AMO	Alluvions Couverture limoneuse	Aquifère alluvial
	Paléogène	Eocène	Lutétien	Leda		LED	Sable	Aquifère des sables de l'Eocène
				Bruxelles		BXL	Sable	
				Mons-en-Pévèle		MEP	Sable argileux	Aquiclude - Aquifère des argiles de l'Eocène
PALEOZOÏQUE	Dévonien	Paléocène	Yprésien	Cambrès		CAR	Argile sableuse à sable argileux	Aquifère des sables du Paléocène
				Thunatien	Hannut	HAN	Sable	
MESO.	Crétacé	Inférieur	Wasldien	Hainaut		HAI	Argile, Cailloux	Aquiclude de remplissage du Hainaut
PALEOZOÏQUE	Carbonifère	Viséen	Molénien	Grand-Chemin		GRC	Dolomie	Aquifère des calcaires dévono-carbonifère
				Montils		MCT	Dolomie calthique	
				Molen-Fontaine	Cognebau Thiamont	MAF	Calcaire à cherts Calcaire	
				Ecaussines	Seignies Rofanjour	ECA	Calcaire Calcaire	
				Lalaing		LAL	Calcaire	
				Arquennes		ARD	Calcaire	
				Landelles		LAN	Calcaire, Calcschiste	
				Pont d'Arcole		PDA	Shale, Calcschiste	
				Somme	Feluy	SAM	Calcaire	
				Bois de la Roca		BDR	Grès dolomitique	
				Frans-Waret		FRW	Shale	
				Rhines	Fahure	RHI	Calcaire nodulaire	
				Wahamont	Roca	WAT	Calcaire	
				Champ du Fau		CHF	Shale	
				Bovesse	Combréuil Bousiers	BCV	Shale, Dolomie Shale	
PALEOZOÏQUE	Dévonien	Supérieur	Frasnien	Bois de Bordeaux	Mazy	BCR	Grès, Siltite, Poudingue	Aquifère à niveaux aquifères du socle cambro-silurien
				Bois du Planti		BDP	Schiste, Grès	
				Mauthier		MTN	Siltite, Grès, Poudingue	
PALEOZOÏQUE	Silurien	Ludlow	Gorsien	Forquière		RCN	Schiste	Aquifère à niveaux aquifères du socle cambro-silurien
				Foide Fontaine		FFF	Grès, Schiste, Siltite	
				Steenkerque		STK	Schiste, Siltite	
				Petit-Rocault		PER	Schiste, Siltite	
				Corroy		COY	Schiste	
PALEOZOÏQUE	Ordovicien	Llandovery	Talychlen	Brûla, Bois Grand		BBF	Schiste, Siltite	Aquifère à niveaux aquifères du socle cambro-silurien
				Père et Falais				
PALEOZOÏQUE	Cambrien	Inférieur	Chevillien	Claqueroq		CLQ	Siltite	Aquifère à niveaux aquifères du socle cambro-silurien

Fig. 14 : Tableau lithostratigraphique précisant les unités hydrogéologiques valables pour la région Braine-le-Comte-Feluy (Roland *et al.*, 2008).

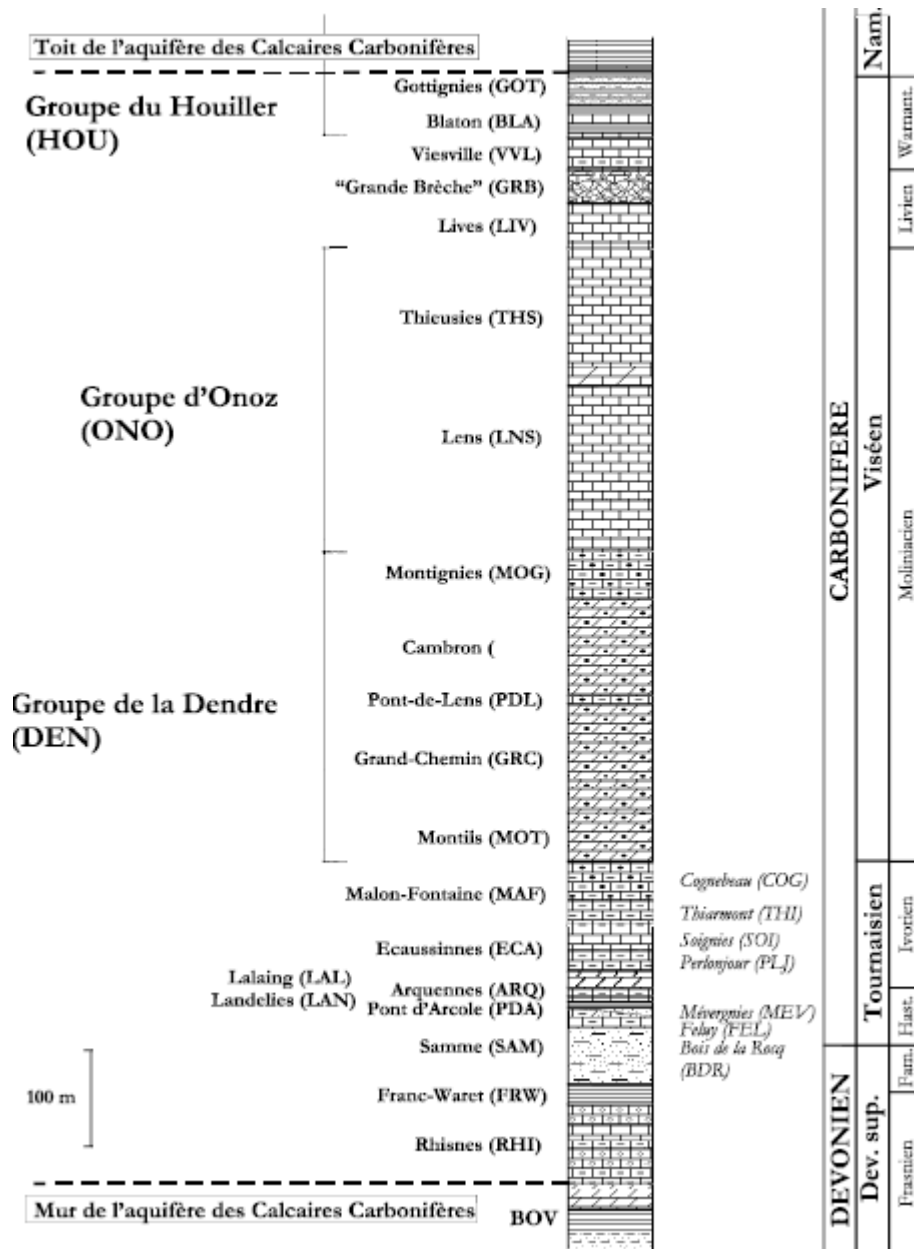


Fig. 15 : Colonne lithostratigraphique des calcaires dévono-carbonifères valable pour la région de Jurbise-Soignies (SPW, 2005b).

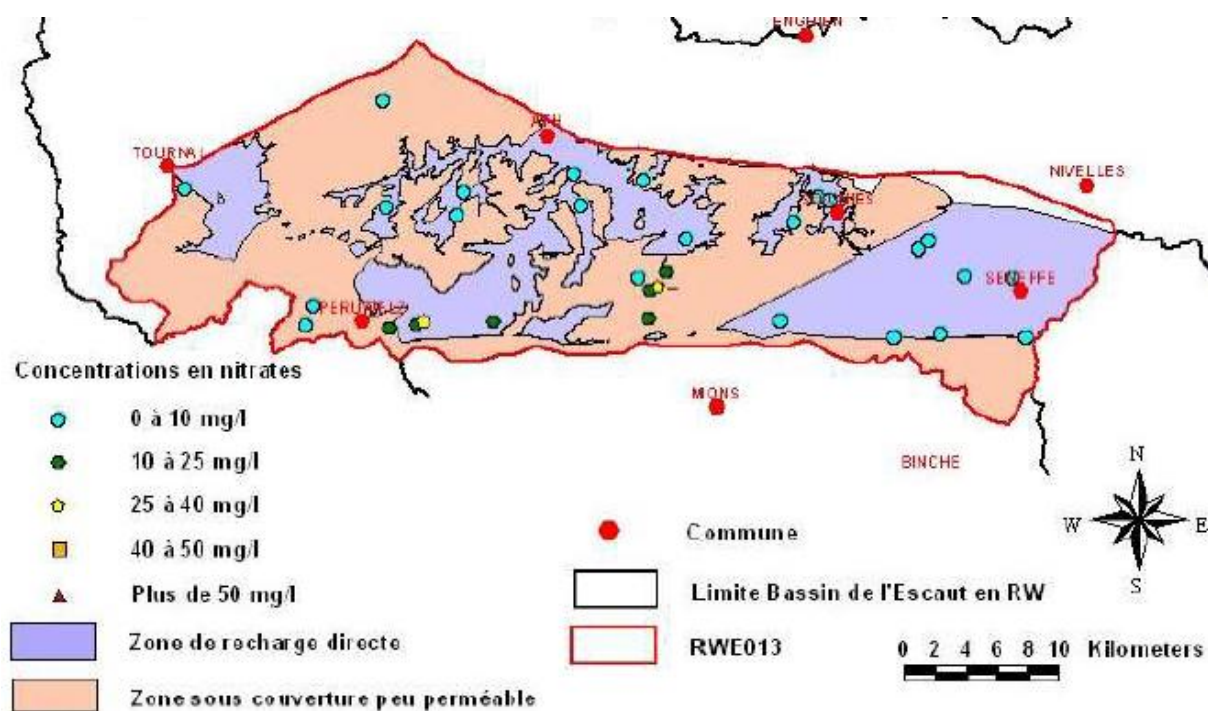


Fig. 16 : Répartition des zones de recharge directe de la masse d'eau souterraine E013 et teneurs moyennes en NO_3^- durant la période 2000-2002 (SPW, 2005b).

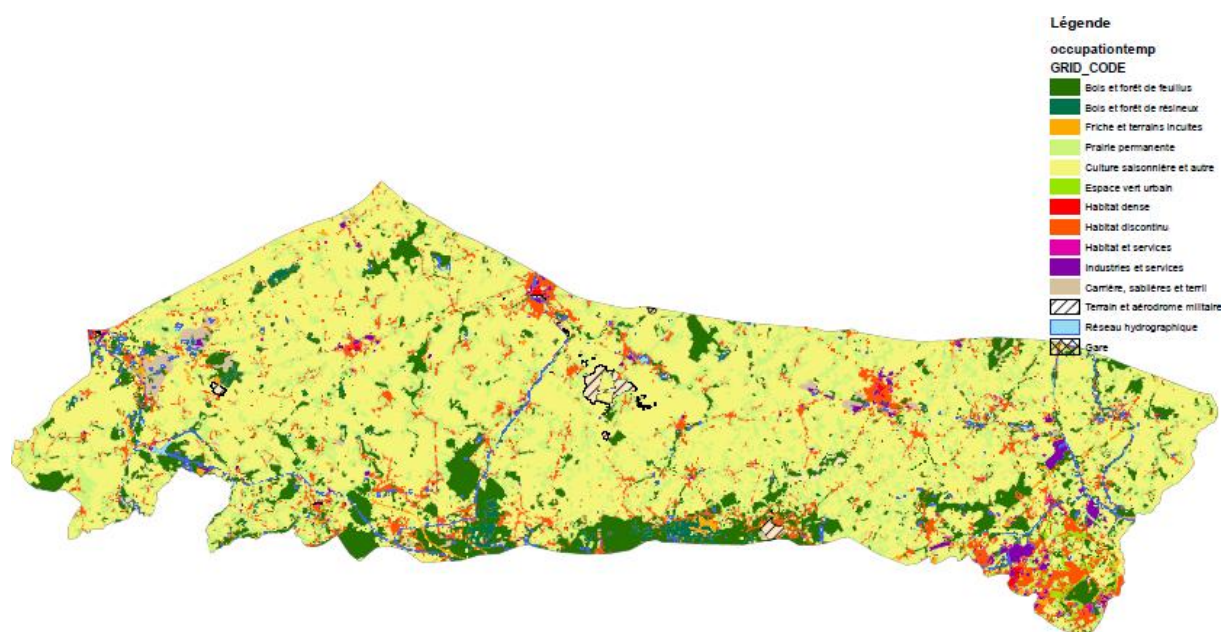


Fig. 17 : Répartition des différentes activités qui affectent le sol surincombant les nappes de la masse d'eau souterraine E013. L'agriculture occupe 1005,12 km² au total (SPW, 2005b).

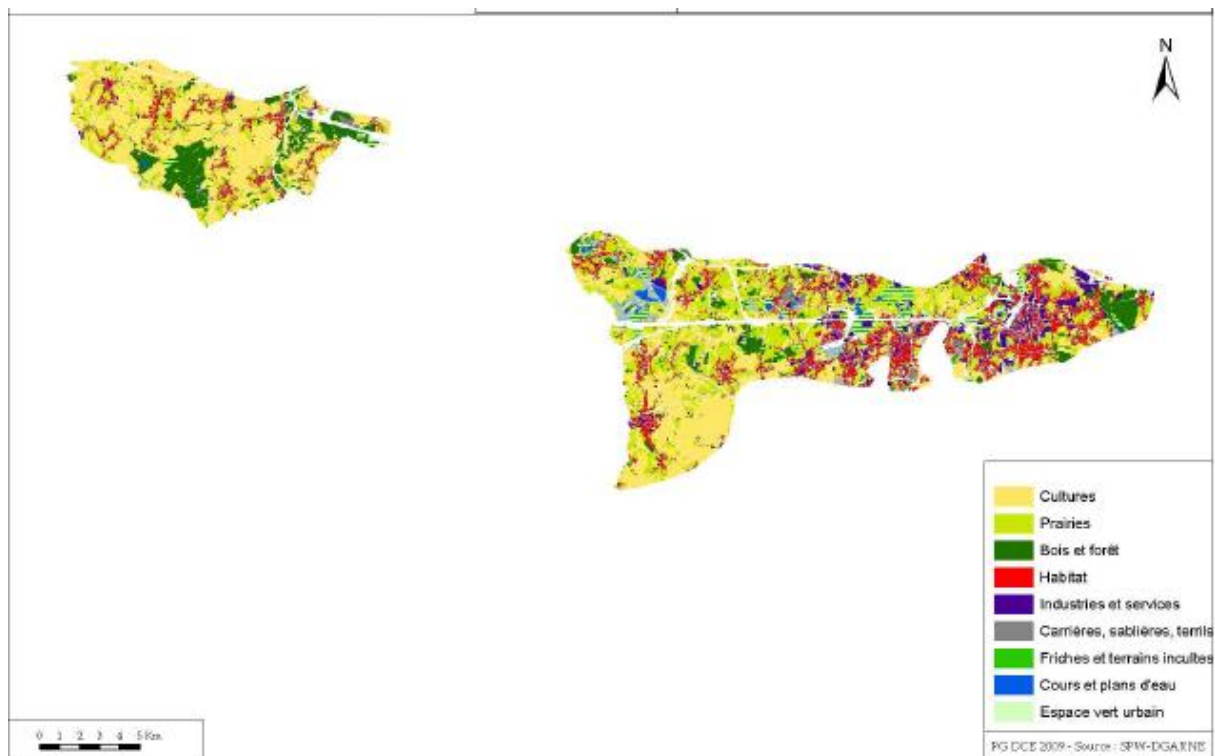


Fig. 19 : Répartition des différentes activités qui affectent le sol surincombant la masse d'eau souterraine E031 (SPW, 2012).

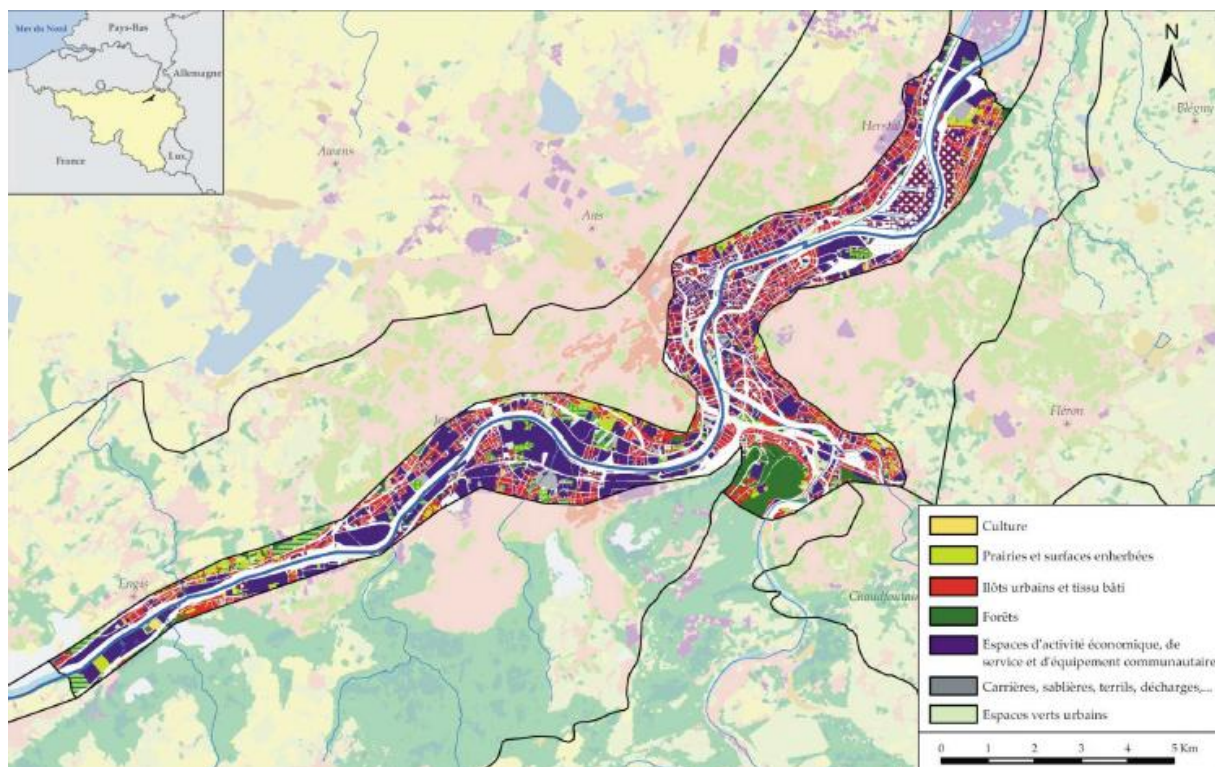


Fig. 20 : Répartition des différentes activités affectant le sol au-dessus de la masse d'eau souterraine M073 (SPW, 2010c).

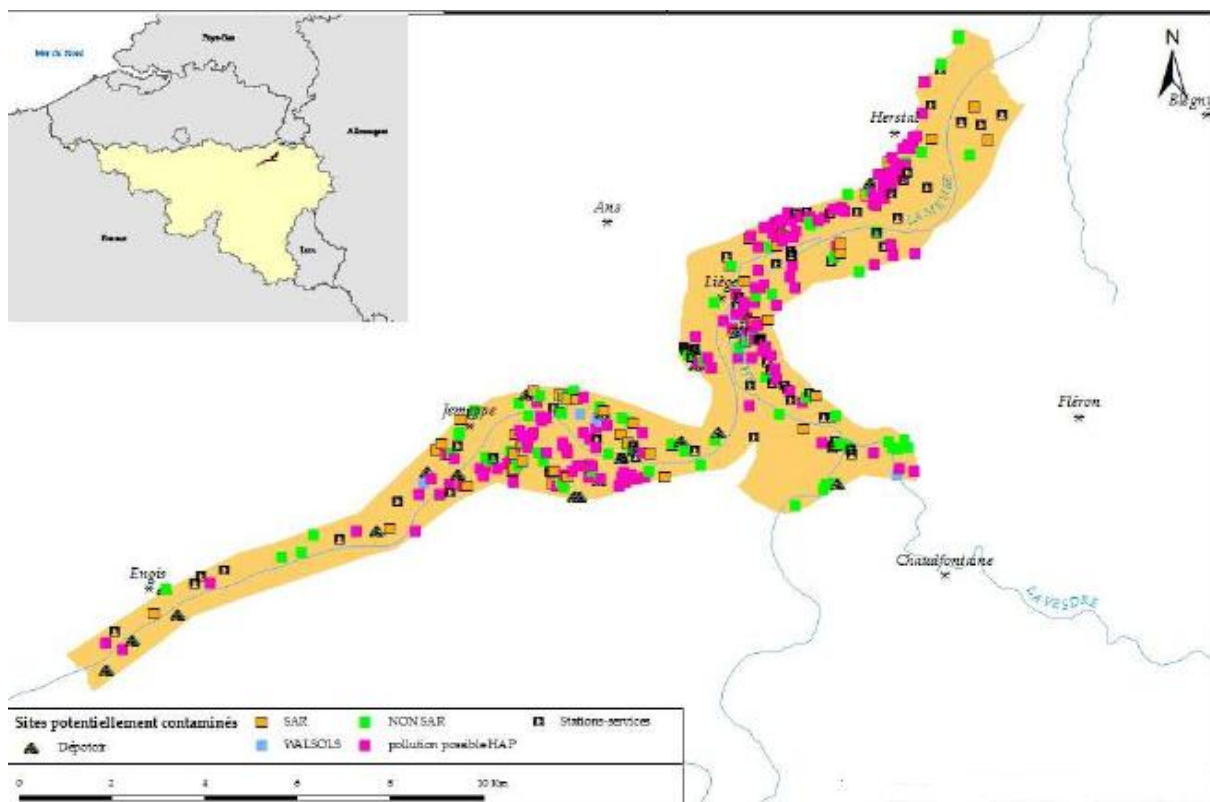


Fig. 21 : Répartition des sites potentiellement pollués au niveau du sol au-dessus de la masse d'eau M073. Il existe 399 sites pertinents et la densité de pression est de 865,9 sites/100 km² (SPW, 2010c).

Tables de données

puits	date de l'échantillonnage	NO ₃ ⁻ / N-NO ₃ ⁻ (mg/l)	δ ¹⁵ N-NO ₃ ⁻ (‰)
UC1	11/1983	115,5 / 26,1	+8,7
-	3/1984	101,8 / 23	+9,7
UC2	11/1983	95,58 / 21,6	+8,4
-	2/1984	122,6 / 27,7	+9,9
UC3	11/1983	23,01 / 5,2	+9,4
UC4	11/1983	67,7 / 15,3	+8,4
UC5	2/1984	56,6 / 12,8	+13,3
UC6	2/1984	13,7 / 3,1	+6,2
UC7	11/1983	39,8 / 9	+5,5
UC8	2/1984	44,7 / 10,1	+6,9
UC9	3/1983	25,7 / 5,8	+3,8
UC10	11/1983	31 / 7	+3

Table 1 : Teneurs en NO₃⁻ et composition isotopique de l'azote du NO₃⁻ dans la nappe d'eau des craies du Crétacé du Nord du Bassin de Paris, entre Lille et Douai. Les puits sont situés en contexte de nappe libre (modifié de Mariotti *et al.*, 1988).

puits	date de l'échantillonnage	NO ₃ ⁻ / N-NO ₃ ⁻ (mg/l)	C _{org} (mg/l)	Fe _t (µg/l)	Mn ²⁺ (µg/l)	δ ¹⁵ N-NO ₃ ⁻ (‰)	O ₂ (mg/l)	Eh (mV)
UC1	11/1983	115,5 / 26,1	-	-	-	+ 8,7	-	203
-	3/1984	101,8 / 23	-	-	-	+ 9,7	-	178
UC2	11/1983	91,6 / 21,6	-	-	-	+ 8,4	-	-
-	2/1984	122,6 / 27,7	-	-	-	+ 9,9	-	-
E1	11/1984	64,2 / 14,5	-	-	-	+ 10	-	103
-	5/1985	73,9 / 16,7	1,8	30	10	+ 8,5	-	135
-	6/1985	74,3 / 16,8	1,3	60	10	+ 9,7	1,15	204
-	10/1986	91,6 / 20,7	-	-	-	+ 9	-	-
E2	6/1985	40,3 / 2,3	2,3	60	100	+ 12,7	1,04	125
-	10/1986	50,4 / 11,4	-	-	-	+ 12,2	-	-
E3	6/1985	33,6 / 7,6	2,5	50	40	+ 16,4	0,69	133
-	10/1986	45,1 / 10,2	-	-	-	+ 14	-	-
E4	11/1984	4,9 / 1,1	-	-	-	+ 24,8	-	67
-	5/1985	11,9 / 2,7	7,1	440	80	+16,3	-	82
-	6/1985	14,6 / 3,3	5,4	300	200	+ 16,8	5,5	82
-	10/1986	17,3 / 3,9	-	-	-	+ 18,7	-	-
LC1	11/1983	31,4 / 7,1	-	40	-	+ 14,8	-	-
-	11/1984	23,4 / 5,3	-	110	60	+ 16,4	-	-
-	5/1985	25,2	1,5	60	10	+ 13,5	-	-
LC2	3/1984	15,93 / 3,6	-	50	-	+ 19,7	-	-
-	11/1984	8 / 1,8	-	40	180	+ 24	-	-
-	5/1985	9,7 / 2,2	2,4	10	20	+ 18,2	-	-
LC3	11/1983	2,6 / 0,6	-	80	-	+ 25,7	-	-
-	3/1984	4 / 0,9	-	80	-	+ 22,2	-	-
-	11/1984	4,2 / 1	-	90	170	+ 25,5	-	-
-	5/1985	6,2 / 1,4	2,1	130	60	+ 20,7	-	-
LC4	3/1984	1 / 0,23	-	220	-	+ 31,2	-	-
-	11/1984	1,1 / 0,24	-	390	230	+ 30,2	-	-
-	5/1985	3,5 / 0,8	3,4	290	50	+ 29	-	-

Table 2 : Données hydrochimiques de la nappe d'eau des craies du Crétacé du Nord du Bassin de Paris dans les localités d'Emmerin (E) et de La Carnoye (LC), situées entre Lille et Douai. UC1 et UC2 sont les puits de référence pour la partie libre de la nappe (unconfined) et les autres puits sont situés à la limite libre-captif. 1 mg/l (N-NO₃⁻) ↔ 4,425 mg/l (NO₃⁻) (modifié de Mariotti *et al.*, 1988).

puits	date de l'échantillonnage	NO ₃ ⁻ / N-NO ₃ ⁻ (mg/l)	δ ¹⁵ N-NO ₃ ⁻ (‰)
C1	11/1984	0,2 / 0,05	-1,8
C2	5/1985	0,4 / 0,1	-7,4
C3	11/1983	0,2 / 0,05	-2,4
C4	2/1984	0,3 / 0,07	-2,7
-	5/1984	0,3 / 0,08	-3,1
C5	3/1984	1 / 0,23	+1,3
C6	3/1984	0,1 / 0,02	-2,4
-	5/1984	0,2 / 0,05	-5,8
C7	3/1983	0,1 / 0,01	-2,3
-	5/1984	0,1 / 0,01	-5,2
C8	3/1984	0,1 / 0,01	+4

Table 3 : Teneurs en NO₃⁻ et composition isotopique de l'azote du NO₃⁻ dans la nappe d'eau des craies du Crétacé du Nord du Bassin de Paris, entre Lille et Douai. Les puits sont situés en contexte de nappe captive (C : confined) (modifié de Mariotti *et al.*, 1988).

	Brunehaut	Rumes	Hermalle (PZ16 SUP)	Hermalle (PZ16 INF)	Hermalle (PZ9)	Meuse	
Date de prélèvement	19/11/2012	19/11/2012	03/04/2013	03/04/2013	03/04/2013	<i>min</i>	<i>max</i>
profondeur (m)			4,5	5,5	8,5		
Cond (μS/cm@20°C)	667	780	771	747	746	251	902
Temp-situ (°C)	12,5	11,8	11,1	10,5	10,5	2,6	25,7
O ₂ (μmol/L)	53,0	50,0	52,9	27,4	26,2	95,0	435,8
%O ₂ (%)	16	15	15,4	7,8	7,5	35	124
O ₂ (mg/l)	1,696	1,5999	1,69	0,88	0,84	3,04	13,94
pH	7,229	6,604	7,285	7,271	7,256		
Alcalinité totale (μmol/L)	6967	4180	5028	4942	4962	1618	3989
Carbone inorganique dissout (μmol/L)	8097	7092	5766	5701	5751	1716	4184
pCO ₂ (ppm)	23062	57864	14382	14496	15074	627	8296
CH ₄ (nmol/L)	538	169	4	4	4	82	1407
%CH ₄ (%)	17635	5538	117	127	118	2396	57139
CH ₄ (μg/l)	8,6	2,7	0,1	0,1	0,1	1,3	22,6
N ₂ O (nmol/L)	3	643	46	19	19	11	45
%N ₂ O (%)	25	5419	373	151	153	97	596
N ₂ O (μg/l)	0,1	28,3	2	0,8	0,8	0,5	1,98
NO ₃ ⁻ (mgNO ₃ ⁻ /L)	<d.l.	37,2	11,4	13,5	12,9	8,8	19,8
COT (mg/l) (CEBEDEAU)			0,7	0,7	0,7		
COT (μmol/l) (CEBEDEAU)			58	58	58		
Eh (mV) (sonde hydro.)			12,4	12,4	12,3		

Table 4 : Paramètres physico-chimiques, concentrations en gaz à effet de serre et en C organique total des échantillons prélevés dans les eaux souterraines et comparaison avec les maxima et minima mesurés dans le fleuve de la Meuse en 2012 et 2013. L'essentiel des mesures a été effectué au laboratoire d'océanographie chimique de l'Université de Liège.

Nom de l'échantillon			Pz9	Pz16 Inf	Pz 16 Sup
Conductivité à 25°C	µS/cm	POT	754,1	754,9	776,7
Résistivité à 25°C	Ω.cm		1326,1	1324,7	1287,5
Température	°C		20,4	20,5	20,7
pH		POT	7,51	7,52	7,54
pHs (de saturation)		CAL	7,07	7,1	7,0
Indice de LANGELIER		CAL	0,44	0,5	0,5
Caractère			Incrustant	Incrustant	Incrustant
Dureté totale	°f	CAL	32,0	32,1	32,6
Dureté permanente	°f	CAL	7,3	7,4	7,5
Dureté temporaire	°f	CAL	24,7	24,7	25,1
TA	°f	CAL	0,0	0,0	0,1
TAC	°f	TIT	24,7	24,7	25,1
CATIONS					
Ca ²⁺	mg/L	TIT	109,23	109,70	114,42
	méq/L		5,45	5,47	5,71
Fe ³⁺ soluble	mg/L	AA	0,00	0,02	0,02
	méq/L		0,00	0,00	0,00
Fer total	mg/L	AA	0,05	0,06	0,07
K ⁺	mg/L	CIA	3,88	3,31	2,19
	méq/L		0,10	0,08	0,06
Mg ²⁺	mg/L	CIA	11,45	11,63	9,81
	méq/L		0,94	0,96	0,81
Mn ²⁺ soluble	mg/L	AA	0,00	0,00	0,00
	méq/L		0,00	0,00	0,00
Mn total	mg/L	AA	0,01	0,01	0,00
Na ⁺	mg/L	CIA	36,84	37,32	40,53
	méq/L		1,60	1,62	1,76
NH ₄ ⁺	mg/L	CIA	1,49	1,31	1,22
	méq/L		0,08	0,07	0,07
ANIONS					
Br ⁻	mg/L	CIA	0,00	0,00	0,00
	méq/L		0,00	0,00	0,00

Cl ⁻	mg/L	CIA	52,86	53,12	59,94
	méq/L		1,49	1,50	1,69
F ⁻	mg/L	CIA	0,00	0,00	0,00
	méq/L		0,00	0,00	0,00
H ₂ PO ₄ ⁻	mg/L	CIA	0,00	0,00	0,00
	méq/L		0,00	0,00	0,00
NO ₂ ⁻	mg/L	CIA	0,00	0,00	0,00
	méq/L		0,00	0,00	0,00
NO ₃ ⁻	mg/L	CIA	15,67	15,06	13,99
	méq/L		0,25	0,24	0,23
SO ₄ ²⁻	mg/L	CIA	72,77	72,76	71,64
	méq/L		1,51	1,51	1,49
↔ carbonates					
OH ⁻	mg/L	CAL	0,01	0,01	0,01
CO ₃ ²⁻	mg/L	CAL	0,54	0,55	0,58
	méq/L		0,01	0,01	0,01
HCO ₃ ⁻	mg/L	CAL	300,23	300,21	305,01
	méq/L		4,92	4,92	5,00
CO ₂ libre	mg/L	CAL	6,49	6,34	6,15
SiO ₂	mg/L	AA	20,07	20,71	21,93
Cations total	méq/L		8,17	8,21	8,40
Anions total	méq/L		8,19	8,18	8,41

Table 5 : Paramètres physico-chimiques et concentrations en ions majeurs des échantillons prélevés à Hermalle-sous-Argenteau. Ces mesures ont été effectuées au laboratoire du département ArGenCo de l'Université de Liège.