

 Geo³-Hydrogéologie - Département ArGENCo (Architecture, Géologie, Environnement & Constructions) Université de Liège
 Départements de Biologie et de Géologie Université de Namur
 Axe Echanges Eau-Sol-Plante, Gembloux Agro bio-tech Université de Liège

Convention Région wallonne et HGE-ULg

Caractérisation complémentaire des masses d'eau dont le bon état dépend d'interactions entre les eaux de surface et les eaux souterraines

D3.4 Caractérisation hydrochimique et campagne isotopique pour la discrimination des sources de pollution ponctuelles et diffuses du nitrate

Coordinateur du projet :

Dr. ir. Serge Brouyère (HGE-ULg)

Partenaires scientifiques :

ULg-HGE : Dr. ir. Philippe Orban, Pierre Briers

GxABT-ULg-AEESP : Prof. Aurore Degré, Dr. Catherine Sohier

UN-LEED : Prof. Jean-Pierre Descy, Laurent Viroux, Bruno Leporcq

UN-GEOL : Prof. Vincent Hallet, Flore Schmit, Gaëtan Rochez

Rédaction : Pierre Briers, Philippe Orban, Serge Brouyère

Table des matières

1.	Introduction et objectifs	3
2.	Acquisition des données	4
2.1.	Plan d'échantillonnage	4
2.2.	Campagne de prélèvements	7
2.2.1.	Organisation des prélèvements	7
2.2.2.	Prélèvements et mesures in-situ	9
2.2.3.	Analyses chimiques	10
3.	Description et représentation spatiale des résultats	11
3.1.	Paramètres physico-chimiques mesurés in-situ	12
3.2.	Concentrations en éléments majeurs et mineurs.....	17
3.3.	Rapports isotopiques.....	24
3.4.	Premières conclusions et perspectives en matière d'interprétation	28
4.	Interprétation hydrogéochimique	30
4.1.	Hydrogéochimie classique.....	30
4.2.	Détermination de l'origine du nitrate sur base des analyses isotopiques.....	34
4.2.1.	Principes de base des approches isotopiques appliquées au nitrate.....	34
4.2.2.	Rappels théoriques sur les réactions de transformation de l'azote et du nitrate dans les eaux	35
4.2.3.	Résultats des analyses isotopiques effectuées dans la masse d'eau souterraine RWM021	38
4.3.	Statistiques multivariées (SOMs)	41
5.	Conclusions	46
6.	Bibliographie	48
	Annexe	51

1. Introduction et objectifs

L'objectif de réduction des concentrations en nitrate dans les eaux souterraines et de surface ne pourra être atteint qu'en diminuant les quantités de nitrate relâchées dans l'environnement. Il est donc de première importance de pouvoir identifier les différentes sources de contamination. L'objectif de cette tâche est donc d'une part de caractériser l'hydrochimie des eaux souterraines à l'échelle régionale et d'autre part d'améliorer la détermination des types de sources de nitrate et de leurs contributions respectives à la contamination des eaux souterraines et de surface.

Pour ce faire, en complément aux différentes investigations réalisées à l'échelle locale au niveau des deux bassins tests du projet (*'D3.2 Rapport technique relatif à la réalisation des essais de traçages dans le continuum sol – zone non saturée – eau souterraine - rivière'* et *'D3.5 Quantification des échanges nappe-rivière pour les bassins tests'*), une étude hydrochimique a été menée à l'échelle de la masse d'eau souterraine RWM021 « Calcaire et grès du Condroz ». Un échantillonnage d'ouvrages variés (puits, piézomètres, captages, sources, eaux de surface ...) a été réalisé en vue de caractériser l'hydrochimie (éléments majeurs) ainsi que l'isotopie (nitrate et bore) de l'eau des ouvrages échantillonnés. L'étude des rapports isotopiques du nitrate et du bore offre la perspective de discriminer les sources de contamination car celles-ci présentent généralement des signatures contrastées en matière de facteurs d'enrichissement isotopiques.

La première étape du travail a consisté en un inventaire des points de prélèvement accessibles sur l'ensemble de la masse d'eau souterraine RWM021. Un plan d'échantillonnage a été élaboré afin de répondre aux objectifs de la tâche. Les ouvrages ont été sélectionnés dans les différentes lithologies rencontrées et afin de définir les signatures hydrochimiques des différents pôles de composition hydrochimique (end-members). Une fois cette étape réalisée, la campagne d'échantillonnage a été effectuée durant l'automne 2014 (de septembre à novembre).

La première partie du livrable correspond à la description du réseau d'échantillonnage ainsi que des analyses chimiques réalisées. Les résultats obtenus seront ensuite décrits. Le chapitre d'interprétation des résultats comprend un volet correspondant aux analyses hydrochimiques 'classiques', un volet concernant l'application de statistiques multivariées sur l'ensemble des données et finalement un volet correspondant à l'analyse des rapports isotopiques pour la discrimination des sources de contamination. Les conclusions relatives à l'ensemble de l'étude hydrochimique sont finalement présentées.

2. Acquisition des données

Ce chapitre a pour objectif de décrire la campagne d'échantillonnage qui a été effectuée. Il passera en revue le choix et la localisation des ouvrages échantillonnés ainsi que le type d'échantillonnage et les analyses réalisées.

2.1. Plan d'échantillonnage

Afin de sélectionner les points à échantillonner, un inventaire des ouvrages existants dans la masse d'eau souterraine RWM021 a été réalisé. Cet inventaire reprend les ouvrages répertoriés dans les bases de données BD-Hydro et Calypso, les ouvrages échantillonnés durant le projet Synclin'Eau ainsi que les nouveaux ouvrages forés dans le cadre de ce projet. Cette synthèse des ouvrages existants s'est basée sur l'inventaire et la mise à jour des données effectués dans le cadre du livrable 'D2.1 Mise à jour de la base de données BD Hydro'. En parallèle à cet inventaire, les résultats des campagnes d'échantillonnages réalisées lors du projet Synclin'Eau ont également été passés en revue. L'ensemble des ouvrages identifiés dans la masse d'eau RWM021 sont repris à la Figure 1.

Différents critères ont été pris en compte au niveau de la sélection des ouvrages à échantillonner. Au vu de l'objectif de discrimination des sources de contamination en nitrate, une partie des ouvrages a été sélectionnée sur base de leur représentativité potentielle des différents pôles de contamination (occupations de sol contrastées, aval de villages, zones agricoles...). Les différents points ont également été choisis sur base des résultats d'autres campagnes d'échantillonnages (Synclin'Eau, monitoring Région Wallonne ...) et sur base des contextes géologiques et hydrogéologiques. Enfin, certains bassins versants ont prioritairement été ciblés : le Triffoy et le Hoyoux Amont qui font l'objet d'investigations plus poussées dans le cadre de la convention ainsi que les bassins de Tailfer et du Néblon.

Du point de vue des pôles de contamination, la sélection des ouvrages a été effectuée afin d'obtenir des signatures hydrochimiques a priori contrastées. Ainsi, différents ouvrages ont été sélectionnés au vu de leur proximité à des zones d'habitat afin d'obtenir une signature hydrochimique de type urbain. Des ouvrages situés en contexte agricole, c'est-à-dire entourés de cultures ou à proximité de fermes isolées, ont également été échantillonnés afin d'obtenir une signature hydrochimique de type agricole.

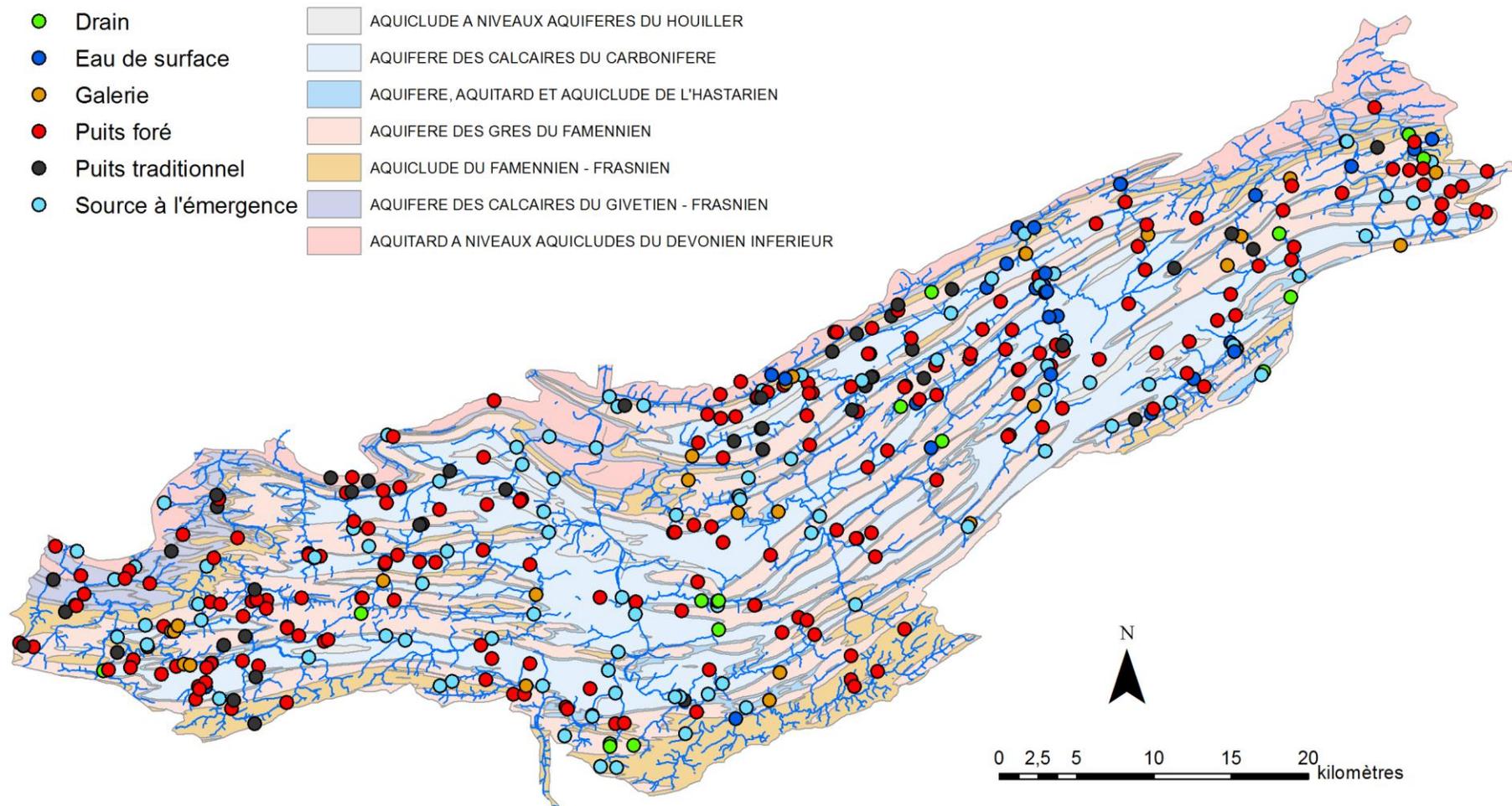


Figure 1 : Inventaire des points de prélèvements disponibles dans la masse d'eau RWM021, les ouvrages sont classés en fonction de leur typologie

Au niveau de l'échantillonnage régional, les données issues des échantillonnages réalisés en 2007 dans le cadre du projet Synclin'EAU ont mis en évidence des faciès hydrochimiques atypiques pour les eaux prélevées dans certains ouvrages (ex : faciès différents selon la représentation dans le diagramme de Piper à la Figure 2). Ces points ont donc été retenus pour la campagne de prélèvement. Certains de ces points font déjà l'objet d'un échantillonnage dans le cadre du réseau de suivi du Service Public de Wallonie. Au cours des mêmes campagnes hydrochimiques Synclin'EAU, des concentrations élevées en nitrate (> 50mg/L) et en chlorure (> 150mg/L) avaient été observées sur différents ouvrages. Les points correspondant ont donc également été repris pour la campagne d'échantillonnage.

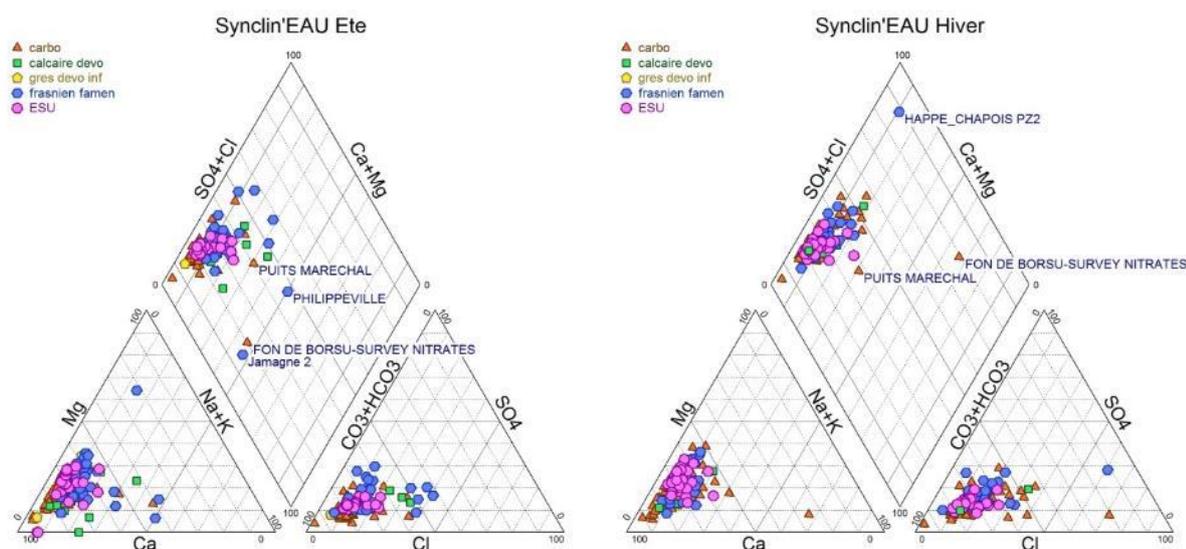


Figure 2 : Diagramme de Piper des résultats des analyses chimiques de Synclin'EAU (campagne été et hiver 2007)

Au sein des bassins versants sélectionnés, les eaux de surface ont également été échantillonnées.

Dans le Triffoy et le Hoyoux Amont, des captages, des sources, les forages réalisés dans le cadre du projet et les cours d'eau ont été sélectionnés. Différents ouvrages ont également été sélectionnés en aval de la station d'épuration d'Havelange (Hoyoux Amont).

Le **bassin de Tailfer** a également fait l'objet d'un échantillonnage spécifique. Le bassin de Tailfer présente une occupation du sol assez contrastée. La partie nord qui est à dominante forestière devrait pouvoir fournir une signature nitrate indépendante des sources de pollution nitrate associées à l'agriculture ou aux rejets urbains, et donc servir de « zone témoin » de conditions hydrochimiques peu impactées par les activités humaines (à la différence près que le contexte géologique et hydrogéologique y sont très différents des autres bassins versants étudiés dans le projet). Différents points en eau de surface et en eau souterraine ont été échantillonnés dans ce bassin.

Au final, le réseau d'échantillonnage adopté reflète au mieux les différents contextes de contamination des eaux souterraines et de surface des bassins étudiés. On y retrouve des points de prélèvement situés en contexte purement agricole (cultures, fermes), en contexte péri-urbain (à proximité de villages, en aval de stations d'épuration) et en contexte forestier (partie nord du bassin

de Tailfer). L'annexe 1 fournit sous forme d'un tableau une synthèse des informations concernant l'ensemble des ouvrages sélectionnés et échantillonnés, à savoir le nom et le code de l'ouvrage, sa localisation en coordonnées Lambert, le type d'ouvrage et de monitoring, la date de prélèvement et les analyses effectuées sur les échantillons.

2.2. Campagne de prélèvements

2.2.1. Organisation des prélèvements

La campagne d'échantillonnage a été réalisée durant l'automne 2014. Cette période a coïncidé avec la campagne d'échantillonnage réalisée par l'ISSEP dans le cadre des réseaux de surveillance de la Région Wallonne. Afin d'optimiser la campagne de prélèvements (augmentation du nombre d'ouvrages échantillonnés, répartition spatiale, gain de temps...), une demande de collaboration a été effectuée auprès de l'ISSEP afin qu'ils prélèvent, en plus des échantillons nécessaires à leurs analyses, des échantillons d'eau pour des analyses spécifiques aux besoins du projet ESO-ESU (en particulier des échantillons pour les analyses isotopiques). Ce point sera développé dans la partie 2.2.2.

Dans un deuxième temps, les résultats des analyses réalisées par l'ISSEP ont également été fournis au projet ESO-ESU.

La campagne d'échantillonnage de l'ISSEP comprend des ouvrages relatifs au réseau 'SM' ('SEQ-SM', 23 points) et des ouvrages relatifs au réseau 'nitrate' ('Survey Nitrate', 14 points). Ainsi, 37 points ont été prélevés par l'ISSEP durant l'automne 2014, correspondant à des points d'eau souterraine (drains, puits forés, puits traditionnels, galerie ou sources à l'émergence).

Le type de monitoring ('SEQ' ou 'NO3') conditionne les prélèvements effectués sur l'ouvrage et les analyses effectuées par l'ISSEP sur ces échantillons. Les points du réseau 'SEQ-SM' sont échantillonnés afin d'effectuer des analyses complètes : éléments majeurs, substances eutrophisantes, matières organiques et oxydables, particules en suspension (fer et manganèse), métaux et micropolluants minéraux, pesticides et hydrocarbures aromatiques polycycliques et micropolluants organiques. Les points du réseau 'Survey Nitrate' portent quant à eux uniquement sur des analyses des formes de l'azote (nitrate, nitrite et ammonium) et la bactériologie. Aucun autre élément n'est analysé par l'ISSEP pour ces points.

Au total, 83 points ont été échantillonnés durant la campagne, à savoir 46 directement par HGE-ULg et 37 par l'ISSEP (Figure 3). La majorité de ces points correspondent à des prélèvements d'eau souterraine (71 points) et sont complétés par quelques points en eau de surface (12 points).

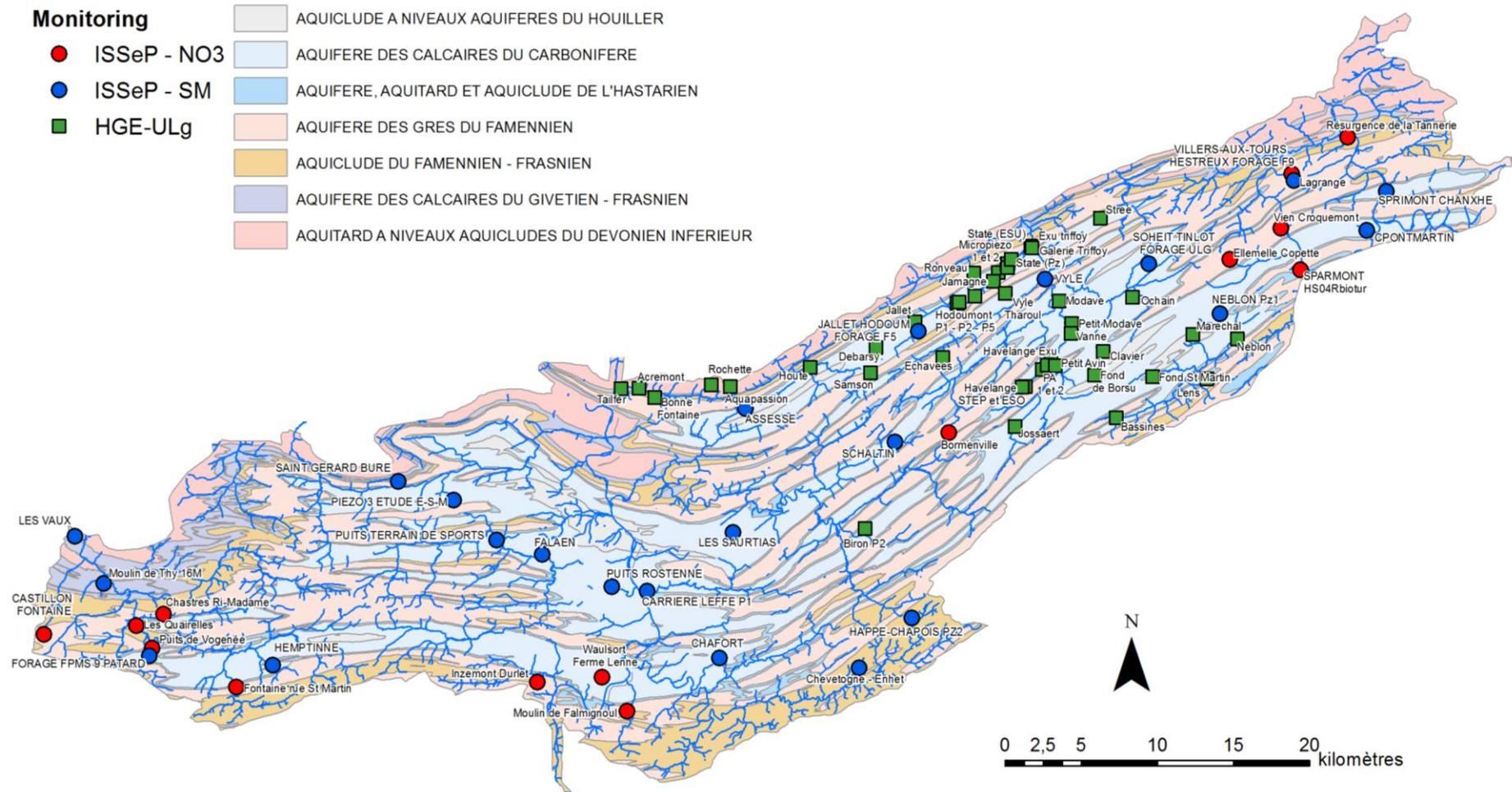


Figure 3 : Localisation des ouvrages échantillonnés lors de la campagne d'automne 2014 ; l'échantillonnage a été effectué soit par l'ISSeP (symbole rond) dans le cadre du réseau 'Survey Nitrate' rouge) ou de surveillance (bleu) soit par l'ULg-HGE (symbole carré) dans le cadre spécifique du projet

2.2.2. *Prélèvements et mesures in-situ*

Prélèvements effectués par HGE-ULg

Pour les galeries, les drains, les eaux de surface et les sources, les prélèvements ULg ont été effectués directement dans le flux d'eau. Pour les puits et piézomètres, les prélèvements ont été réalisés avec une pompe Grundfos MP1. Le remplissage des flacons a été effectué après une purge équivalente à 3x le volume d'eau dans l'ouvrage échantillonné (intérieur du tubage + massif filtrant) et/ou une stabilisation des paramètres physico-chimiques (conductivité électrique, température et pH). Dans tous les cas, ces paramètres physico-chimiques (conductivité électrique, pH, température, potentiel d'oxydo-réduction et teneur en oxygène dissous) ont été mesurés in-situ lors de chaque prélèvement et, dans la mesure du possible, mesurés en continu lors de la purge des ouvrages échantillonnés. Ces mesures ont été effectuées à l'aide d'une sonde multi-paramètres YSI 556 MPS, à l'aide d'une cellule « flow-through » pour éviter les contacts et échanges avec l'atmosphère.

Pour l'ensemble des ouvrages échantillonnés par HGE-ULg, 6 échantillons d'eau ont systématiquement été prélevés :

- Un flacon (polypropylène - PP) de 180mL d'eau brute pour l'analyse des éléments majeurs ;
- Un flacon (PP) de 120mL d'eau filtrée (membrane de 0.45µm) et acidifiée (HCl), pour l'analyse du fer et du manganèse dissous ;
- Un flacon (PP) de 60mL d'eau filtrée (membrane de 0.2µm) pour l'analyse de l'isotopie du nitrate ;
- Deux flacons (PP) de 60mL d'eau brute pour l'analyse des concentrations et de l'isotopie du bore ;
- Un flacon (PP) de 180mL d'eau brute, gardé en réserve à 4°C.

Prélèvements effectués par l'ISSeP

L'échantillonnage effectué par l'ISSeP s'est effectué selon les méthodes de prélèvement en vigueur dans le CWEA (Compendium Wallon des méthodes d'Echantillonnage et d'Analyse).

Le flaconnage complémentaire, fourni par HGE-ULg en vue de disposer des échantillons requis pour les mesures nécessaires au projet ESO-ESU, était le suivant. Trois échantillons supplémentaires de 60mL ainsi qu'un échantillon de 180 mL (en réserve) d'eau brute ont été prélevés en plus des prélèvements propres à l'ISSeP au niveau de ouvrages du réseau 'SEQ-SM'. Un échantillonnage correspondant à celui d'ULg-HGE (3×60 mL dont un filtré, 1×120 mL filtré et acidifié et 2×180 mL) a été effectué lors des prélèvements du réseau Survey Nitrate.

Deux ouvrages, 'Sparmont HS04Rbiotur' et 'Castillon Fontaine', prélevés par l'ISSeP n'ont pas fait l'objet d'un échantillonnage supplémentaire spécifique pour le projet. Ces deux ouvrages, qui font partie du réseau 'Survey Nitrate', avaient en effet déjà été échantillonnés par l'ISSeP quand la demande de collaboration a été effective. Seuls les résultats des formes de l'azote (nitrate, nitrite et ammonium) sont donc disponibles pour ces ouvrages.

2.2.3. Analyses chimiques

Les éléments majeurs et mineurs ont été analysés par l'ISSEP sur les échantillons du réseau 'SEQ-SM' en vue d'obtenir les teneurs des éléments classiquement présents dans les eaux souterraines : Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ , NH_4^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} , NO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Br^- , Cl^- , F^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} .

L'ensemble des échantillons prélevés par HGE-ULg et ceux du réseau 'Survey Nitrate' ont été analysés au laboratoire d'analyse en phase liquide de l'Université de Liège en vue de quantifier les éléments majeurs. Les teneurs en Ca^{2+} sont obtenues par titration potentiométrique. Les teneurs en 9 éléments majeurs et mineurs, K^+ , Mg^{2+} , Na^+ , NH_4^+ , NO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Br^- , Cl^- et F^- sont obtenues par électrophorèse capillaire. Les teneurs en $\text{Fe}^{2/3+}$ soluble et total, Mn^{2+} soluble et total sont obtenues par spectrométrie d'absorption atomique. Les teneurs en carbonates et bicarbonates sont calculées grâce aux formules de Rodier sur base de la mesure du pH et de l'alcalinité par titration au HCl 0.1N.

Les analyses relatives au bore (concentration et isotopie $\delta^{11}\text{B}$) ont été confiées au VITO (Mol). Les analyses du $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$ du nitrate ont été confiées au 'Department Catchment Hydrology' du 'Helmholtz-Centre for Environmental Research UFZ' de Leipzig.

3. Description et représentation spatiale des résultats

La majorité des analyses chimiques présentent des balances ioniques comprises dans l'intervalle $\pm 5\%$. Six analyses font exception à ce constat, dont 4 sont proches de la limite de 5%. Deux analyses ('Assesse' et 'Les Saurtias') présentent des balances ioniques de l'ordre de 15%. Ces deux ouvrages présentent des teneurs assez faibles en bicarbonates en comparaison aux autres ouvrages. Une sous-estimation des anions est donc envisageable et explique cette balance ionique positive et importante.

Plusieurs grandeurs statistiques ont été calculées pour chaque paramètre physico-chimique (Tableau 1), élément chimique (Tableau 2) ou rapport isotopique (Tableau 3) ayant été mesuré ou analysé : la valeur minimale, le 1^{er} quartile (percentile 25), la médiane (percentile 50), le 3^{ième} quartile (percentile 75), le percentile 90 et la valeur maximale.

Tous les paramètres physico-chimiques, à l'exception de la température, sont cartographiés et présentés aux Figure 4 (conductivité électrique corrigée à 25°C), Figure 5 (pH), Figure 6 (oxygène dissous) et Figure 7 (potentiel d'oxydo-réduction).

Du point de vue des éléments majeurs et mineurs, les concentrations en calcium (Figure 8), en bicarbonate (Figure 9), en chlorure (Figure 10), en nitrate (Figure 11), en sulfate (Figure 12) et en bore (Figure 13) sont cartographiées.

Les rapports isotopiques du nitrate et du bore sont également cartographiés et présentés à la Figure 14 pour le $\delta^{15}\text{N}$ du nitrate, Figure 15 pour le $\delta^{18}\text{O}$ du nitrate et à la Figure 16 pour le $\delta^{11}\text{B}$.

Pour ces cartographies et par soucis d'uniformité, les classifications sont basées sur les percentiles calculés (P25, P50, P75 et P90). Une présentation des concentrations en nitrate selon le SEQ sera présentée et discutée dans le Chapitre 4 relatif aux interprétations.

3.1. Paramètres physico-chimiques mesurés in-situ

Tableau 1 : Grandeurs statistiques (minimum, 1er quartile, médiane, 3ème quartile, percentile 90 et maximum) calculées pour chaque paramètre physico-chimique mesuré in-situ sur l'ensemble des analyses

T	Cond corrigée (25°)	O ₂	pH	Eh
°C	μS/cm ^c	%		mV

Toutes les analyses

Minimum	9,1	130	5,0	5,92	56,0
1er quartile	10,6	537	45,0	7,18	185,0
Médiane	11,3	622	62,2	7,32	220,1
3ème quartile	12,4	684	88,1	7,66	281,9
Percentile 90	14,6	762	94,7	8,06	328,4
Maximum	18,7	915	110,4	8,47	383,4

Eau de surface

Minimum	9,1	130	60,4	7,39	206,6
1er quartile	10,0	377	85,6	7,79	224,7
Médiane	11,3	553	93,3	8,06	280,1
3ème quartile	12,1	631	100,6	8,17	293,4
Percentile 90	13,9	669	103,1	8,23	317,7
Maximum	14,7	686	110,4	8,42	320,2

Eau souterraine

Minimum	10,0	184	5,0	5,92	56,0
1er quartile	10,7	545	40,9	7,15	169,1
Médiane	11,3	637	54,9	7,28	213,0
3ème quartile	12,4	701	73,5	7,48	262,7
Percentile 90	15,3	764	89,2	7,94	330,4
Maximum	18,7	915	97,3	8,47	383,4

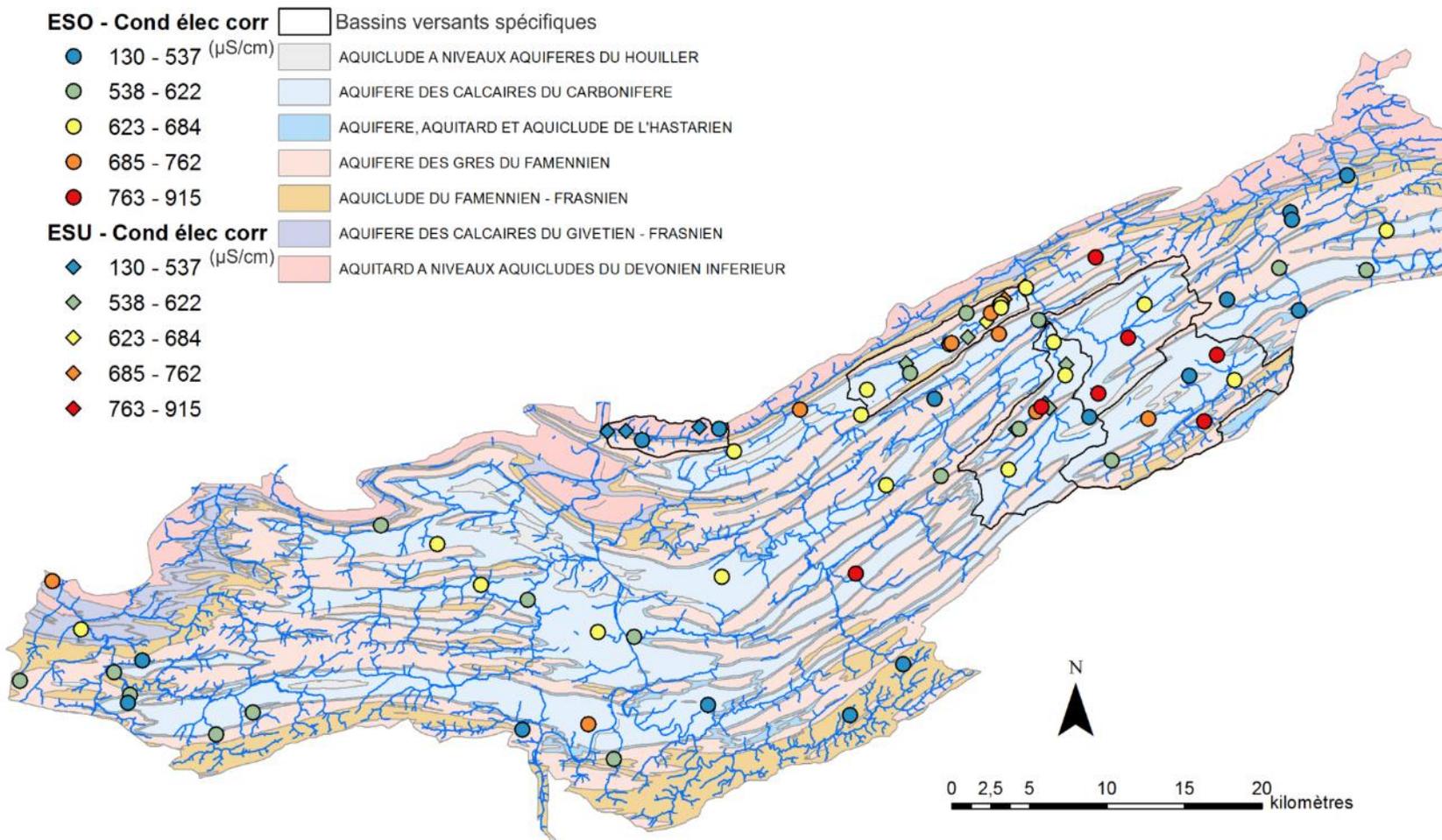


Figure 4 : Répartition spatiale des valeurs de conductivité électrique corrigée à 25°C ($\mu\text{S}/\text{cm}^{\circ}$) mesurées in-situ; les symboles ronds correspondent aux eaux souterraines tandis que les symboles en diamant correspondent aux eaux de surface ; les classifications sont basées sur les percentiles calculés

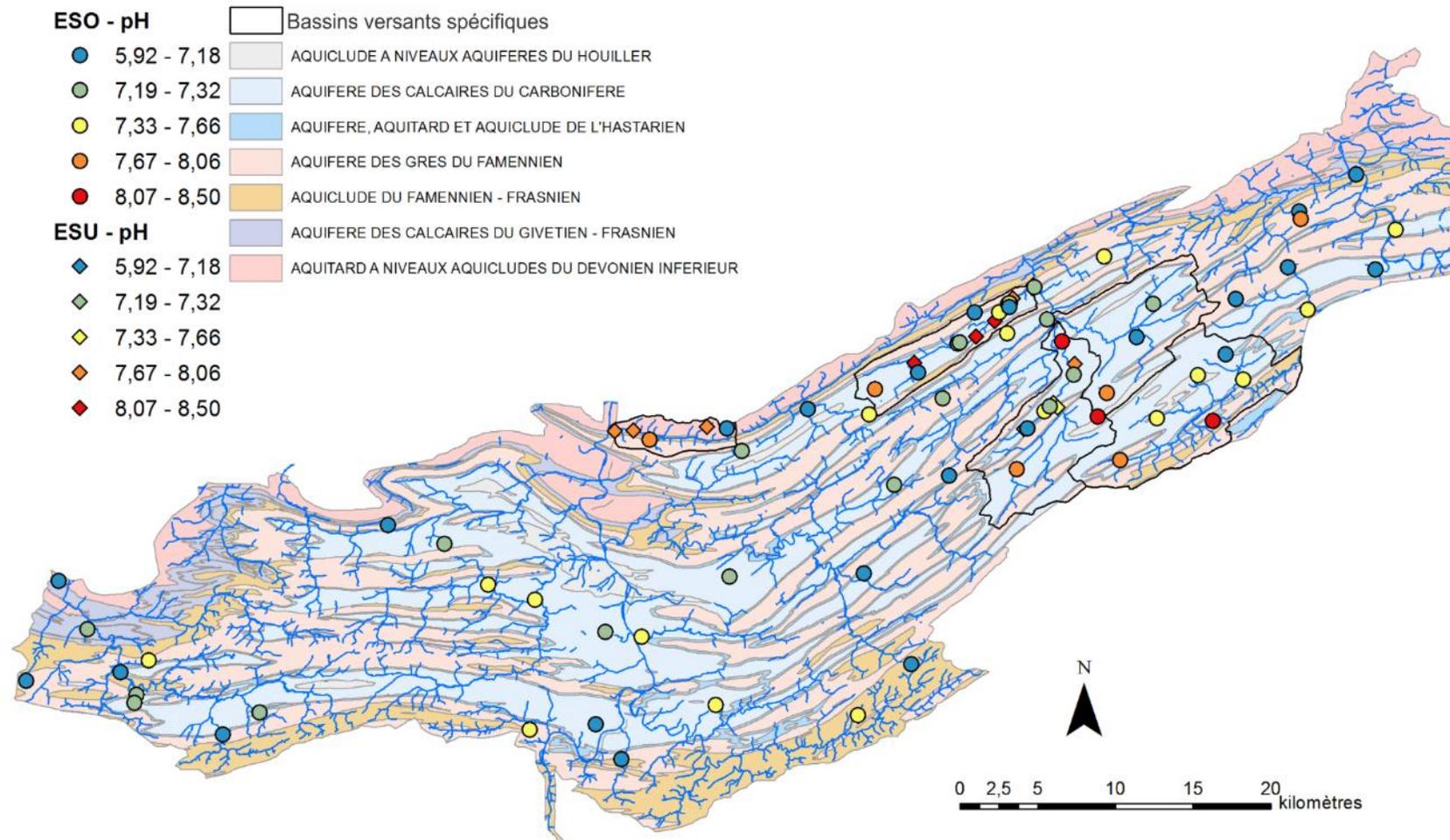


Figure 5 : Répartition spatiale des valeurs de pH mesurées in-situ; les symboles ronds correspondent aux eaux souterraines tandis que les symboles en diamant correspondent aux eaux de surface ; les classifications sont basées sur les percentiles calculés

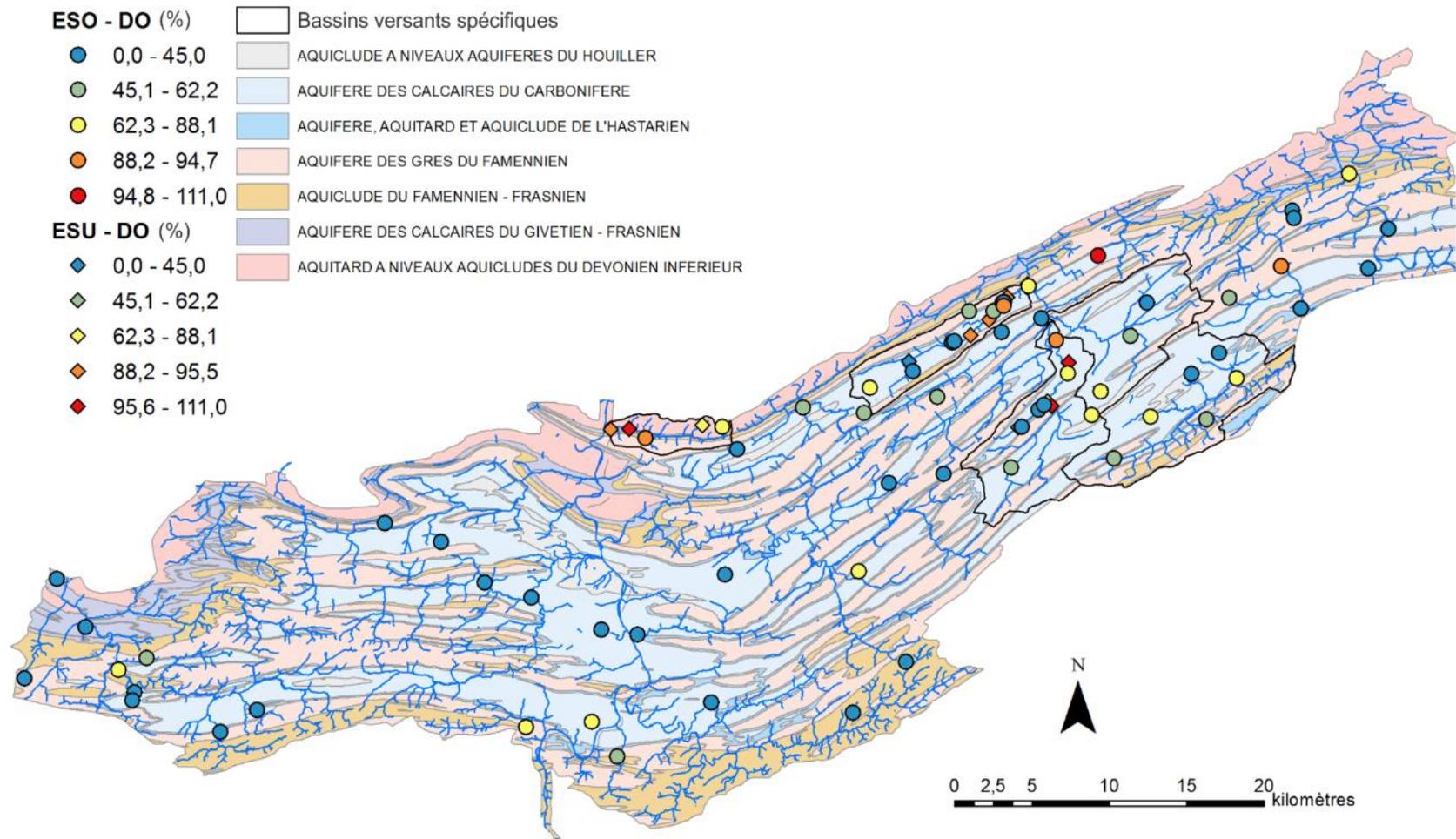


Figure 6 : Répartition spatiale des valeurs d'oxygènes dissous (en %) mesurées in-situ; les symboles ronds correspondent aux eaux souterraines tandis que les symboles en diamant correspondent aux eaux de surface ; les classifications sont basées sur les percentiles calculés

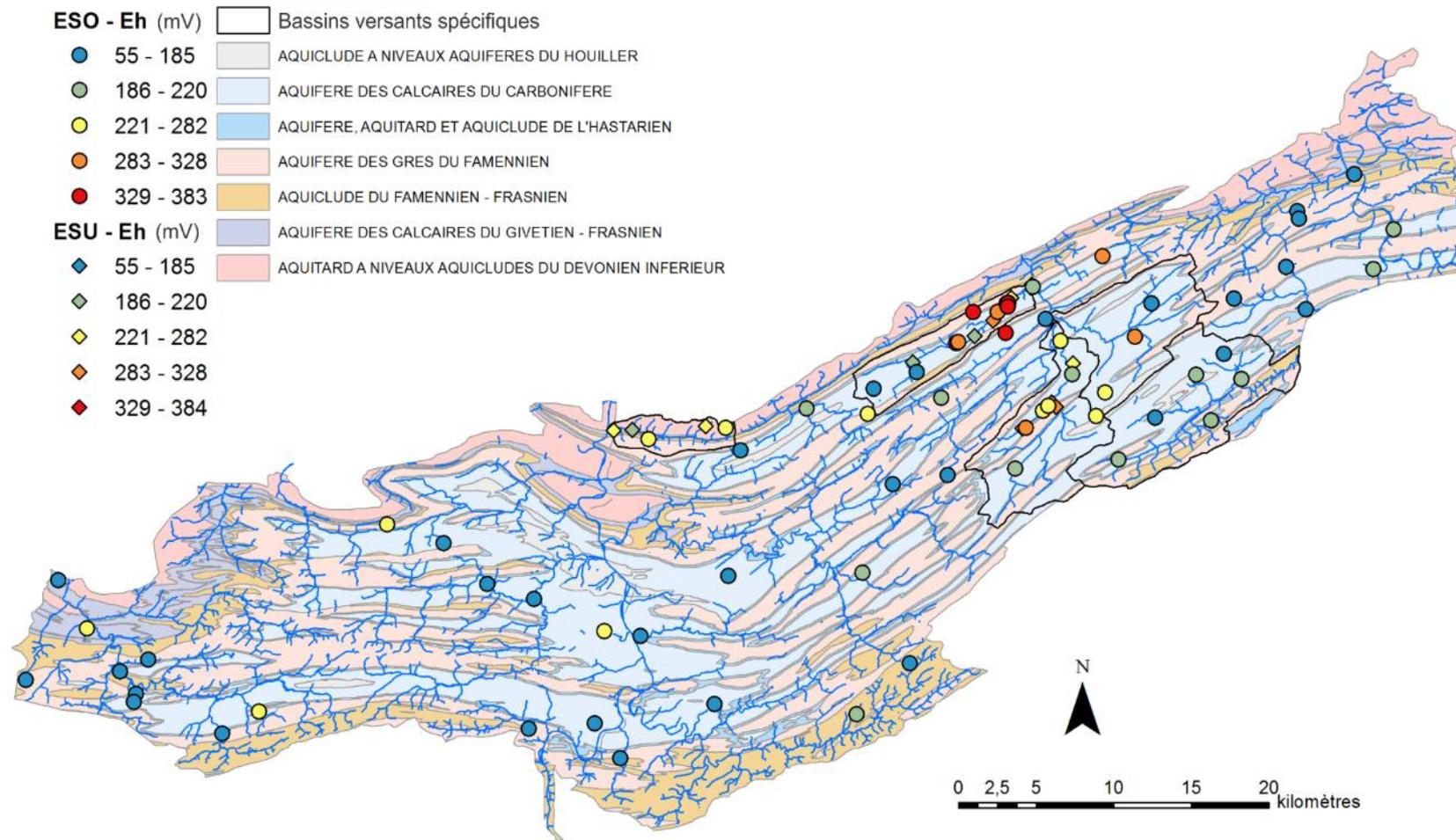


Figure 7 : Répartition spatiale des valeurs de potentiel d'oxydo-réduction (mV) mesurées in-situ; les symboles ronds correspondent aux eaux souterraines tandis que les symboles en diamant correspondent aux eaux de surface ; les classifications sont basées sur les percentiles calculés

3.2. Concentrations en éléments majeurs et mineurs

Tableau 2 : Grandeurs statistiques (minimum, 1er quartile, médiane, 3ème quartile, percentile 90 et maximum) calculées pour chaque élément majeur et mineur analysé sur l'ensemble des analyses

Ca	Mg	K	Na	Fe tot	Fe sol	Mn tot	Mn sol	SO ₄	Cl	NO ₃	HCO ₃	SiO ₂	B
mg/L													µg/L

Toutes les analyses

Minimum	10	3	0	4	0,04	0	0	0	4	4	2	28	5	6
1er quartile	79	11	1	8	0,12	0	0,01	0	27	19	24	251	8	9
Médiane	101	19	2	9	0,2	0	0,04	0,02	32	22	31	331	10	13
3ème quartile	108	24	3	11	0,39	0,01	0,07	0,03	40	28	42	400	12	23
Percentile 90	122	30	10	21	1,35	0,06	0,23	0,04	46	35	51	456	15	41
Maximum	219	82	49	152	159	0,33	7,24	0,94	101	107	95	1032	22	146

Eau de surface

Minimum	10	3	1	6	0,15	0	0,01	0	4	11	2	28	8	6
1er quartile	42	7	2	8	0,25	0,01	0,04	0	13	16	11	112	9	10
Médiane	87	16	3	9	0,47	0,05	0,05	0,01	27	19	21	277	12	13
3ème quartile	96	22	4	9	0,89	0,08	0,07	0,01	33	23	24	320	15	24
Percentile 90	98	24	8	11	1,49	0,14	0,12	0,03	39	25	28	330	16	35
Maximum	99	24	4	9	0,9	0,33	0,12	0,03	12	23	22	330	16	24

Eau souterraine

Minimum	20	4	0	4	0,04	0	0	0	8	4	4	37	5	6
1er quartile	80	12	1	8	0,11	0	0,01	0	28	19	25	263	8	9
Médiane	102	19	2	9	0,16	0	0,03	0,02	33	23	33	339	10	13
3ème quartile	110	24	3	12	0,25	0,01	0,07	0,03	41	30	43	406	12	19
Percentile 90	122	31	10	21	1,09	0,02	0,45	0,05	47	47	51	462	15	45
Maximum	219	82	49	152	159	0,28	7,24	0,94	101	107	95	1032	19	146

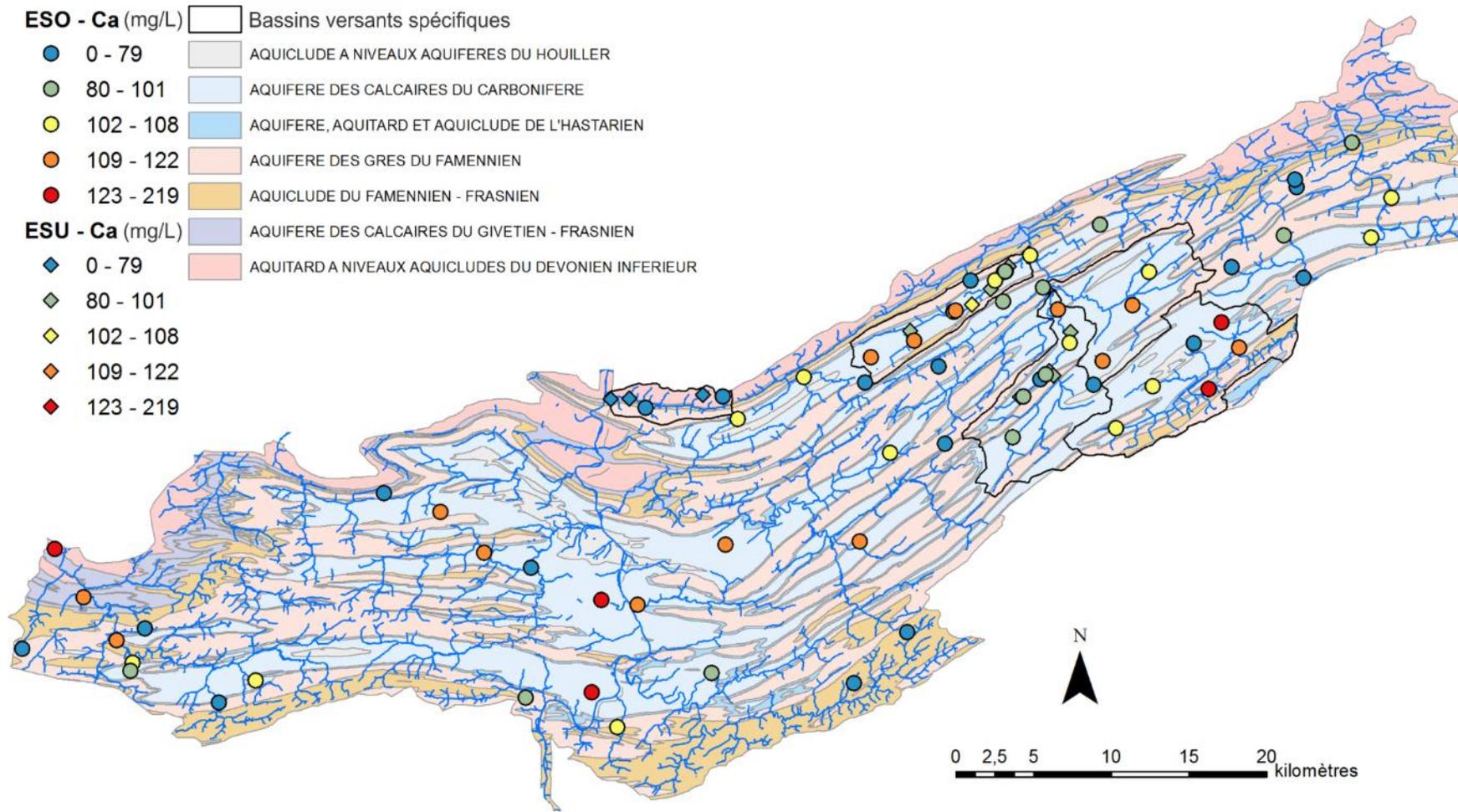


Figure 8 : Répartition spatiale des concentrations en calcium (mg/L) ; les symboles ronds correspondent aux eaux souterraines tandis que les symboles en diamant correspondent aux eaux de surface ; les classifications sont basées sur les percentiles calculés

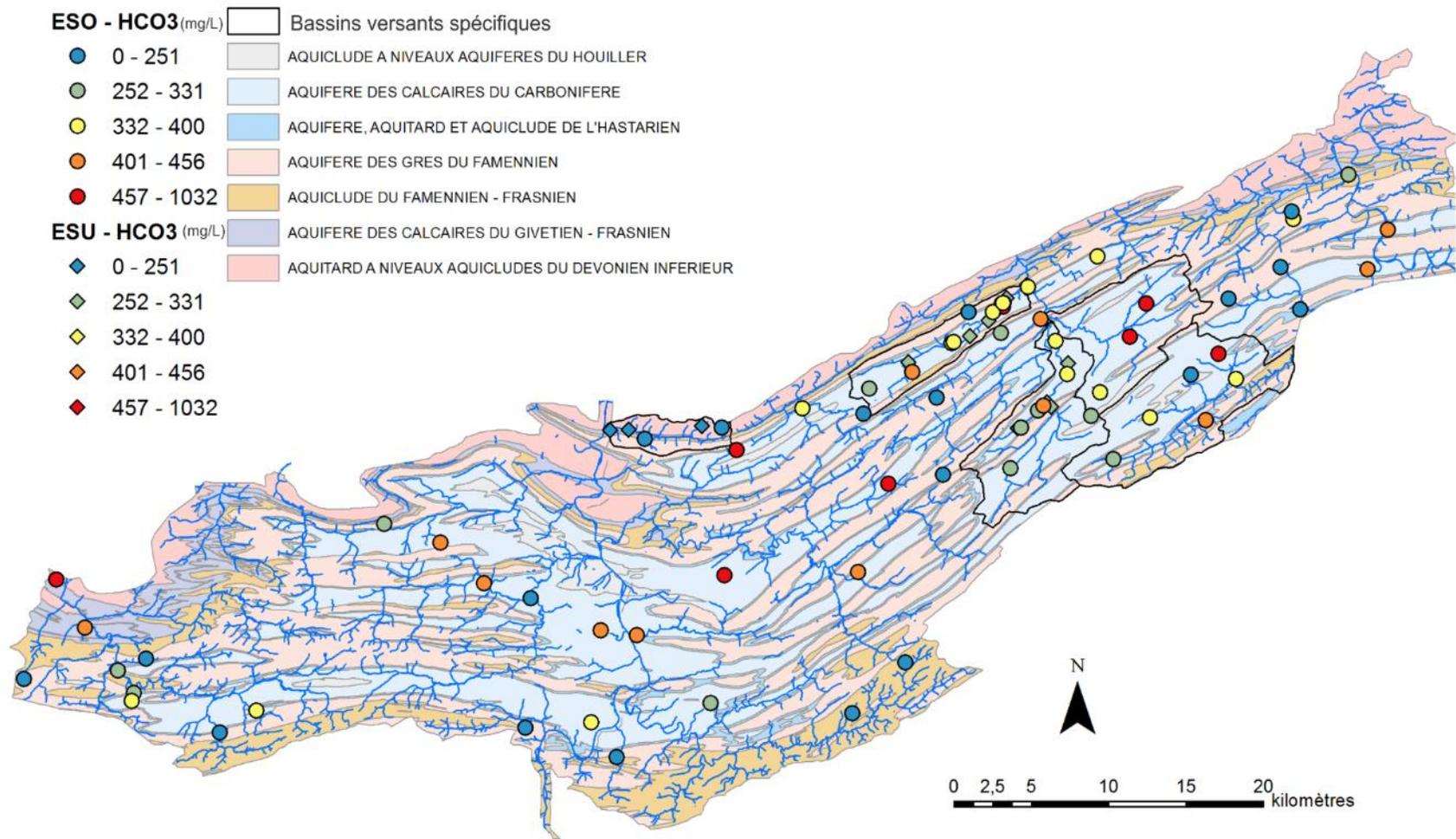


Figure 9 : Répartition spatiale des concentrations en bicarbonates (mg/L) ; les symboles ronds correspondent aux eaux souterraines tandis que les symboles en diamant correspondent aux eaux de surface ; les classifications sont basées sur les percentiles calculés

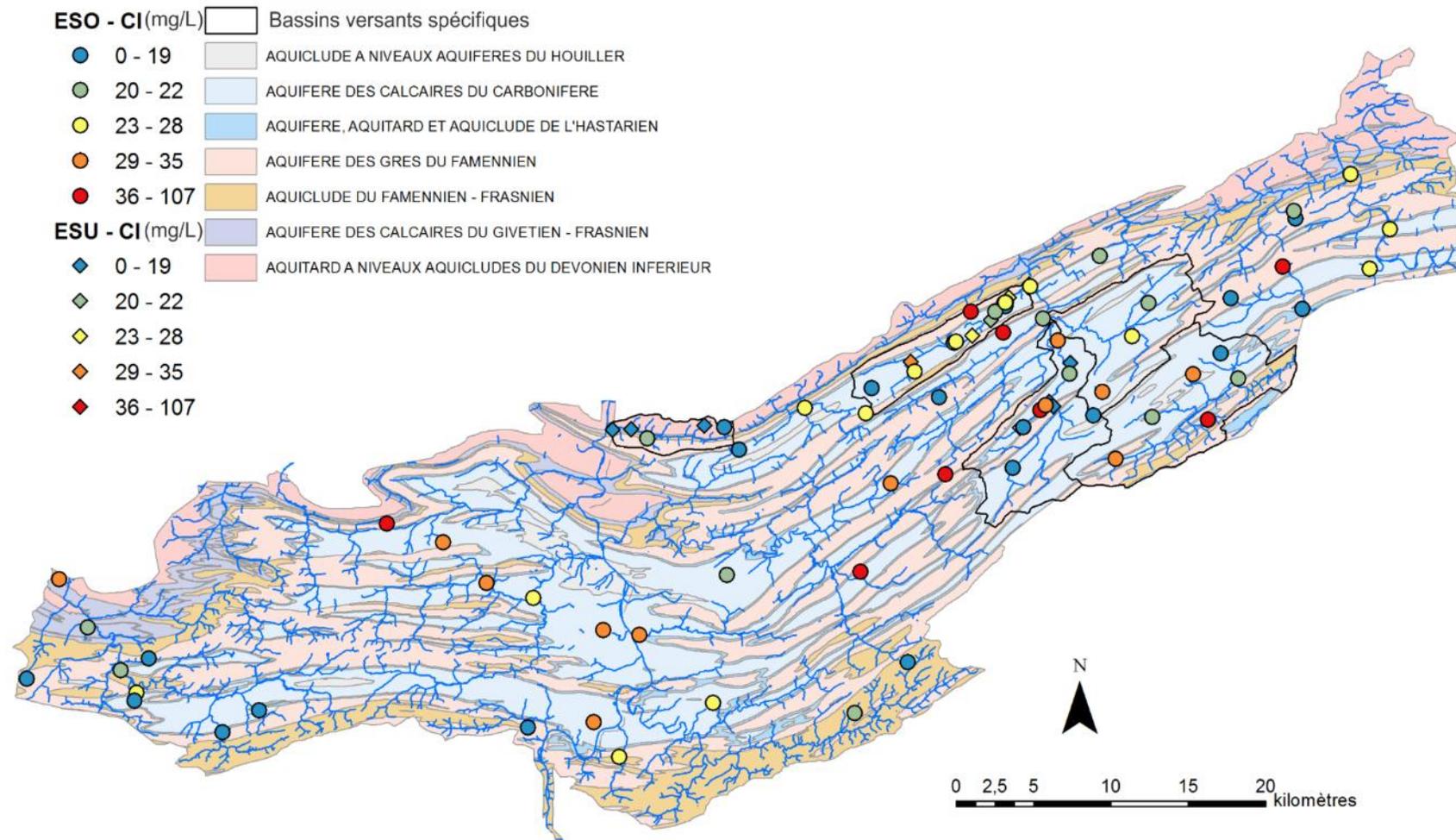


Figure 10 : Répartition spatiale des concentrations en chlore (mg/L) ; les symboles ronds correspondent aux eaux souterraines tandis que les symboles en diamant correspondent aux eaux de surface ; les classifications sont basées sur les percentiles calculés

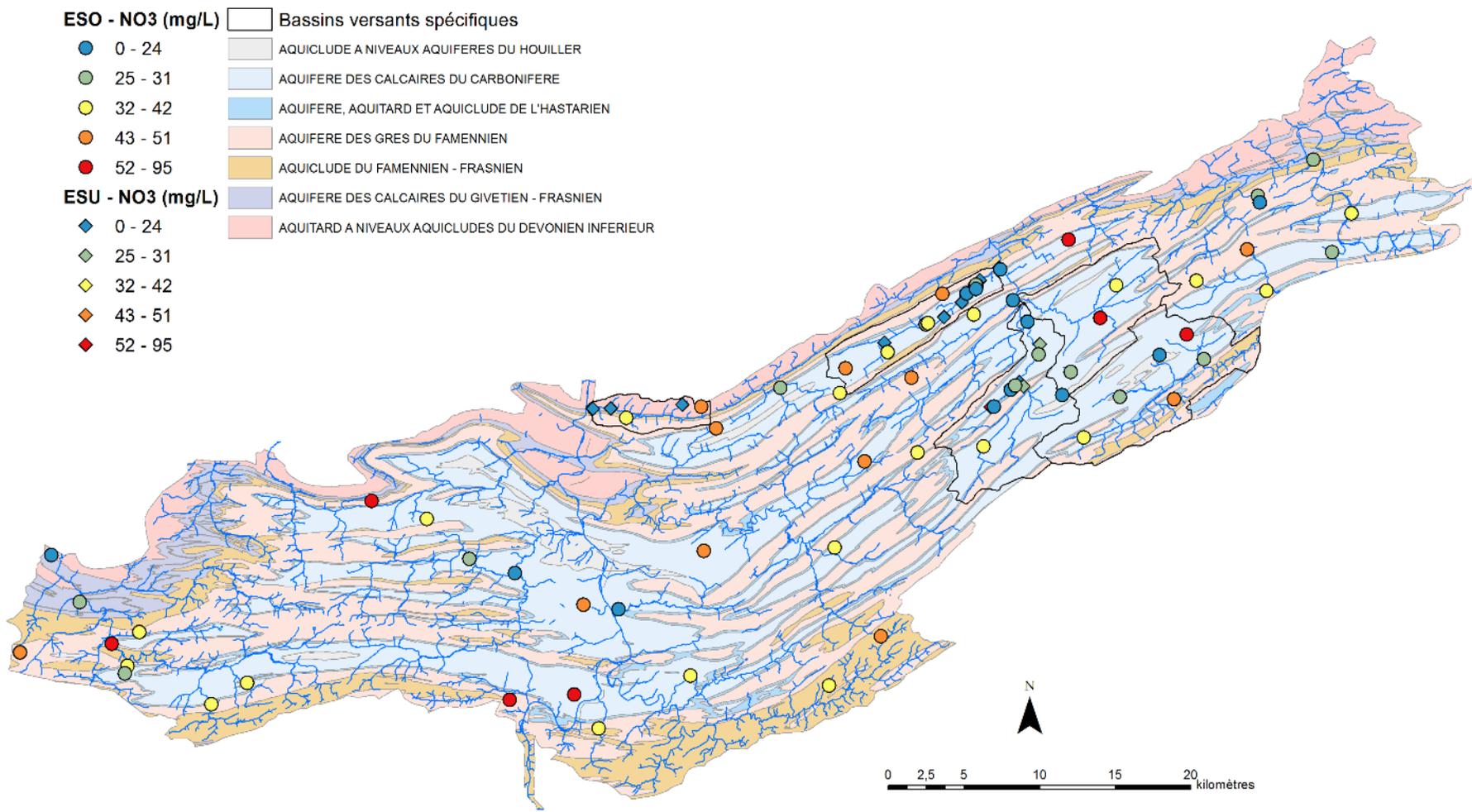


Figure 11 : Répartition spatiale des concentrations en nitrate (mg/L) ; les symboles ronds correspondent aux eaux souterraines tandis que les symboles en diamant correspondent aux eaux de surface ; les classifications sont basées sur les percentiles calculés

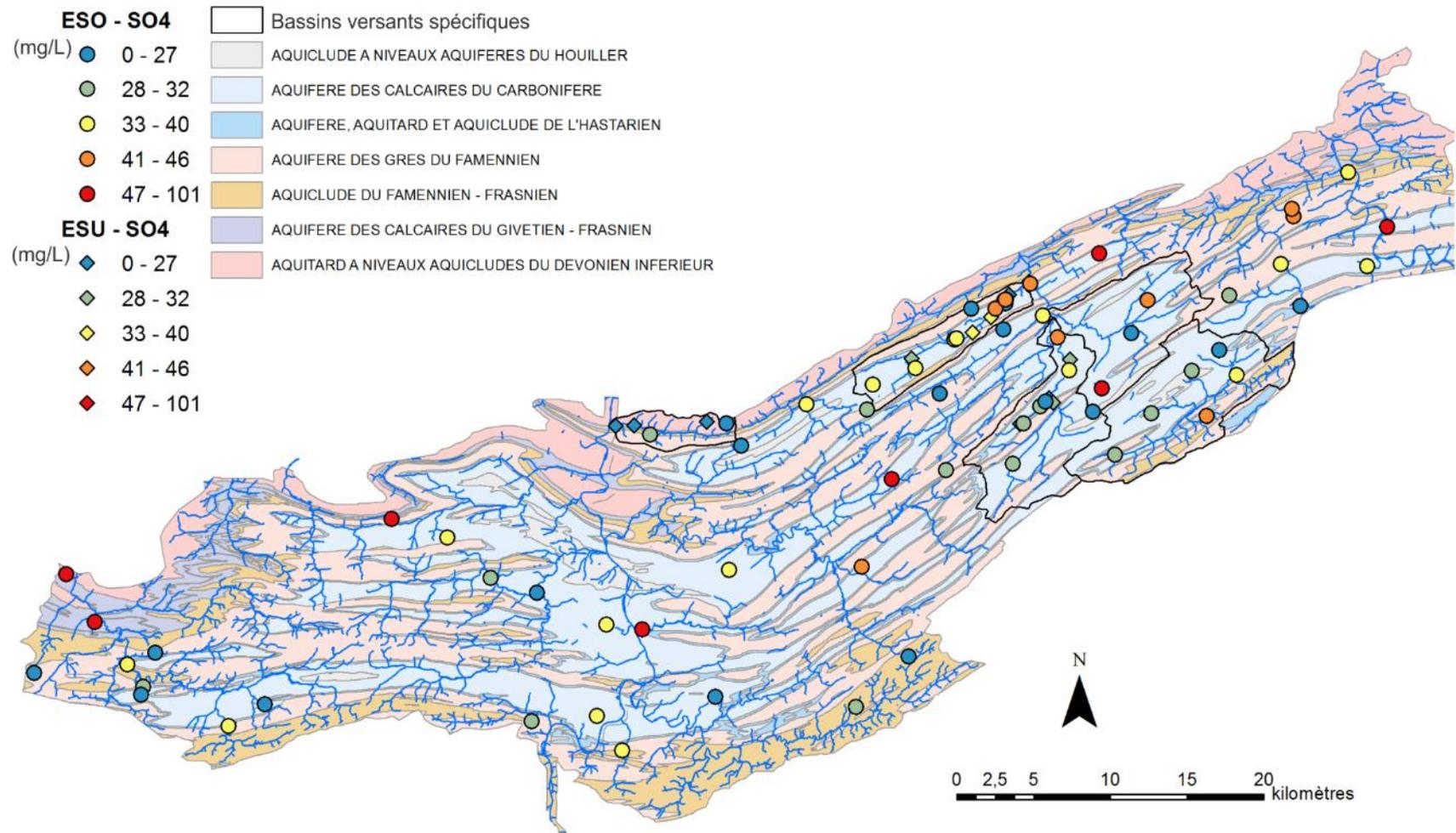


Figure 12 : Répartition spatiale des concentrations en sulfates (mg/L) ; les symboles ronds correspondent aux eaux souterraines tandis que les symboles en diamant correspondent aux eaux de surface ; les classifications sont basées sur les percentiles calculés

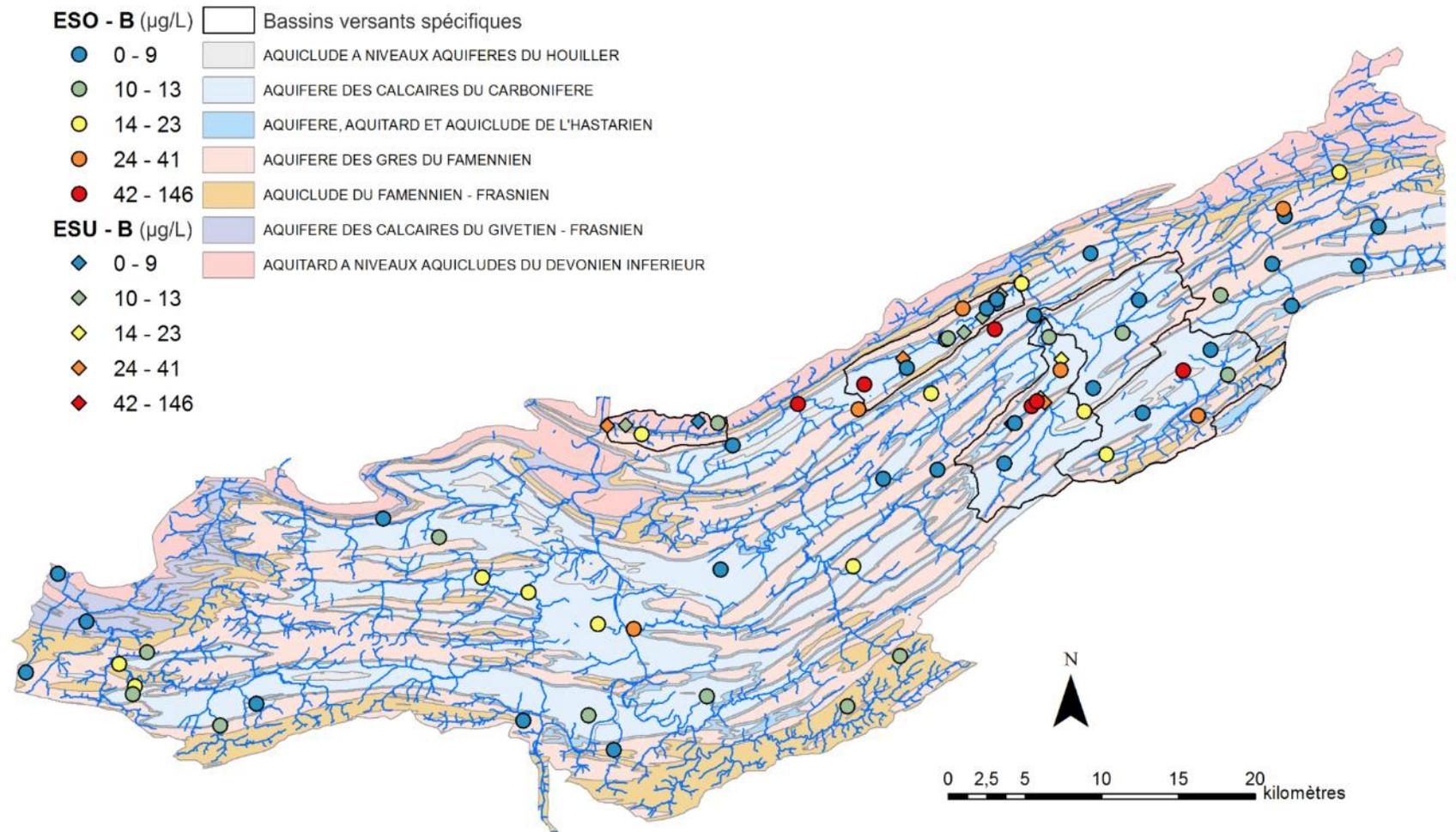


Figure 13 : Répartition spatiale des concentrations en bore (µg/L) ; les symboles ronds correspondent aux eaux souterraines tandis que les symboles en diamant correspondent aux eaux de surface ; les classifications sont basées sur les percentiles calculés

3.3. Rapports isotopiques

Tableau 3 : Grandeurs statistiques (minimum, 1er quartile, médiane, 3ème quartile, percentile 90 et maximum) calculées pour chaque rapport isotopique analysé sur l'ensemble des analyses

$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$	$\delta^{18}\text{O} - \text{NO}_3$
‰	‰	‰

Toutes les analyses

Minimum	-1,3	-4,0	-0,7
1er quartile	14,9	5,6	2,6
Médiane	21,0	6,6	3,4
3ème quartile	25,8	7,7	4,8
Percentile 90	33,1	10,8	6,0
Maximum	39,0	27,7	12,9

Eau de surface

Minimum	5,6	-4,0	0,8
1er quartile	10,9	6,1	2,9
Médiane	16,1	6,6	3,9
3ème quartile	19,2	7,3	4,8
Percentile 90	23,1	7,9	5,2
Maximum	24,8	10,1	7,6

Eau souterraine

Minimum	-1,3	1,6	-0,7
1er quartile	16,2	5,6	2,6
Médiane	21,9	6,5	3,3
3ème quartile	27,8	7,8	4,8
Percentile 90	33,5	11,0	6,0
Maximum	39,0	27,7	12,9

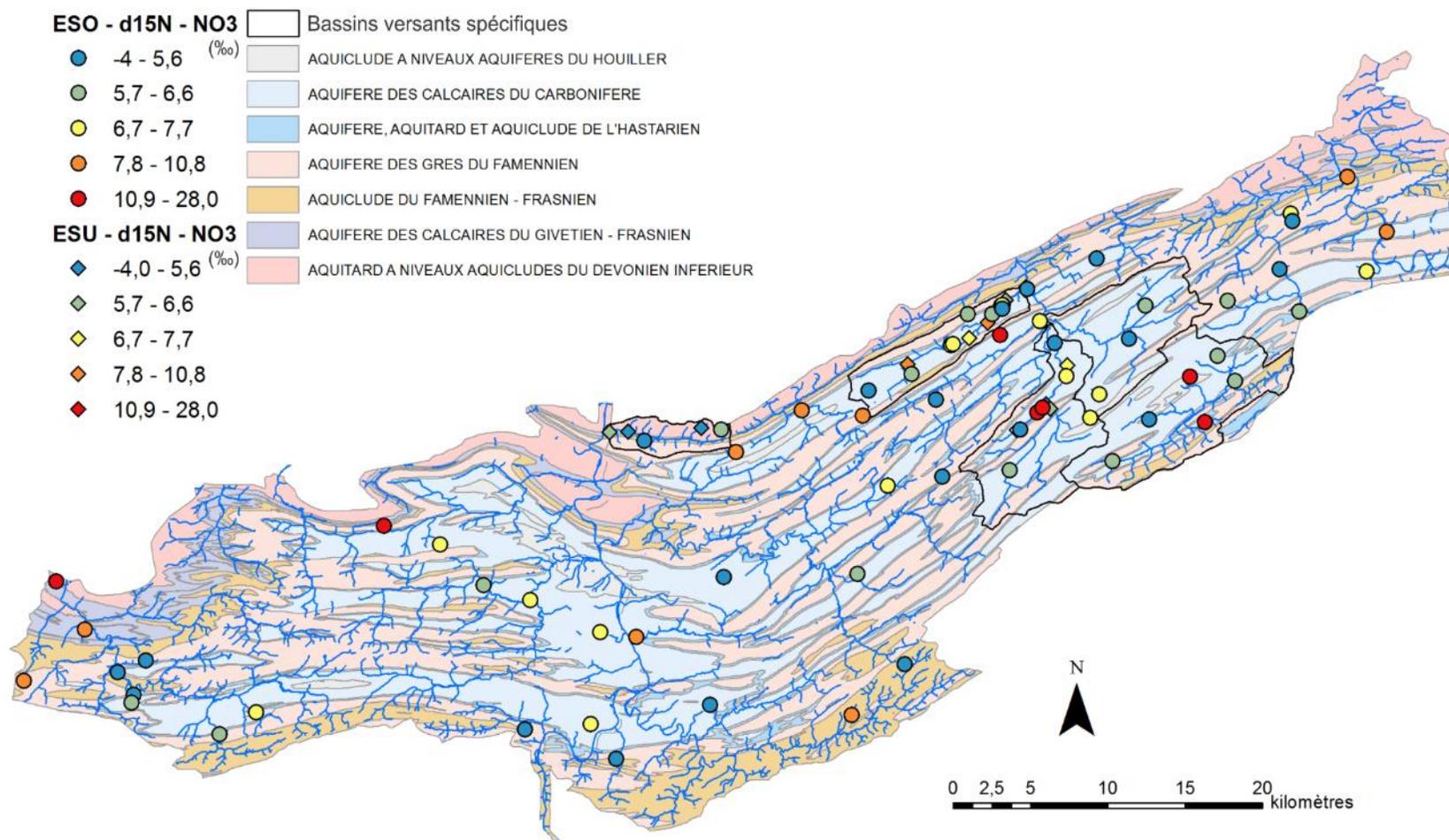


Figure 14 : Répartition spatiale du rapport isotopique $\delta^{15}\text{N}$ du NO_3 (‰) ; les symboles ronds correspondent aux eaux souterraines tandis que les symboles en diamant correspondent aux eaux de surface ; les classifications sont basées sur les percentiles calculés

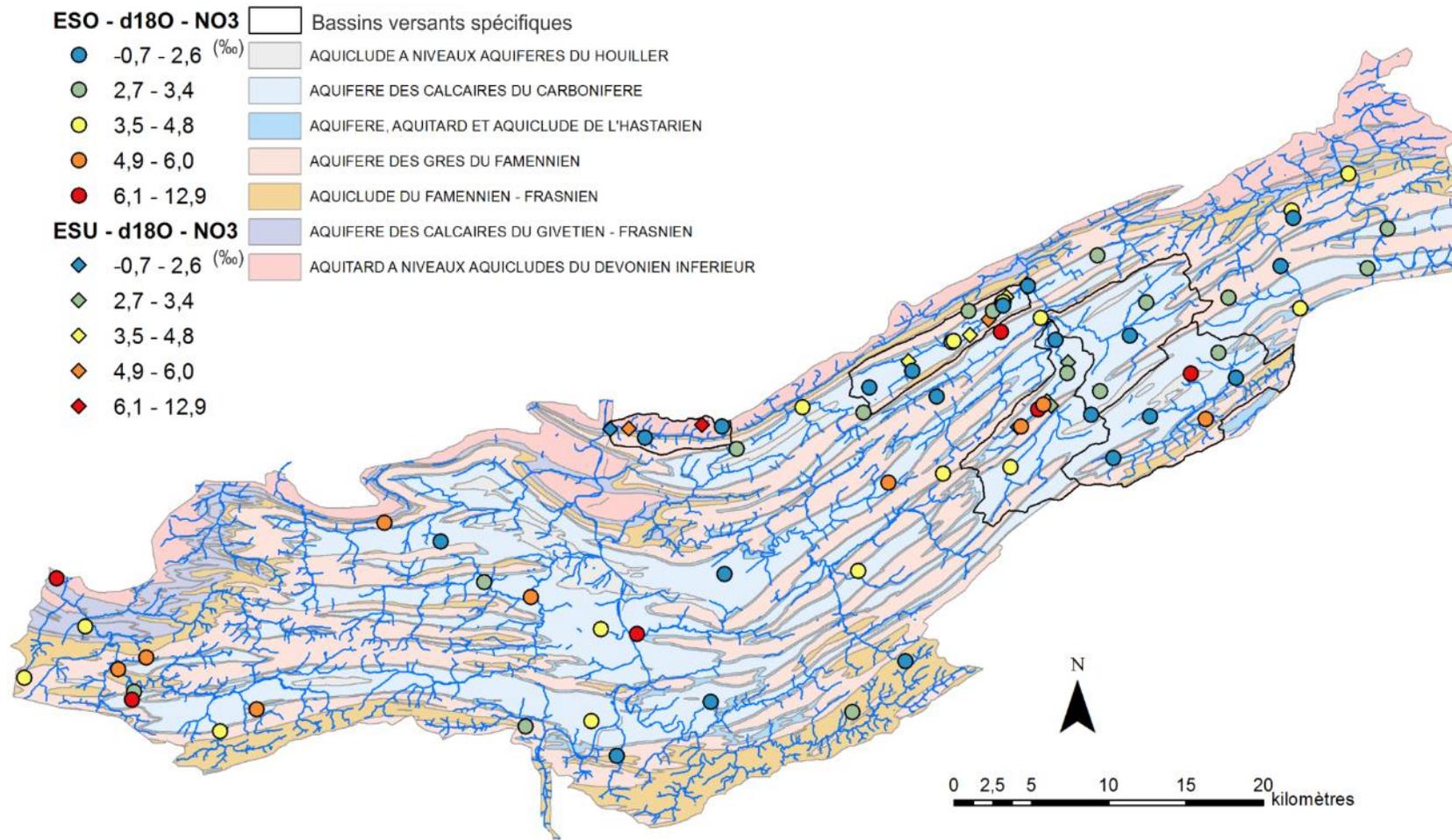


Figure 15 : Répartition spatiale du rapport isotopique $\delta^{18}\text{O}$ du NO_3 (‰) ; les symboles ronds correspondent aux eaux souterraines tandis que les symboles en diamant correspondent aux eaux de surface ; les classifications sont basées sur les percentiles calculés

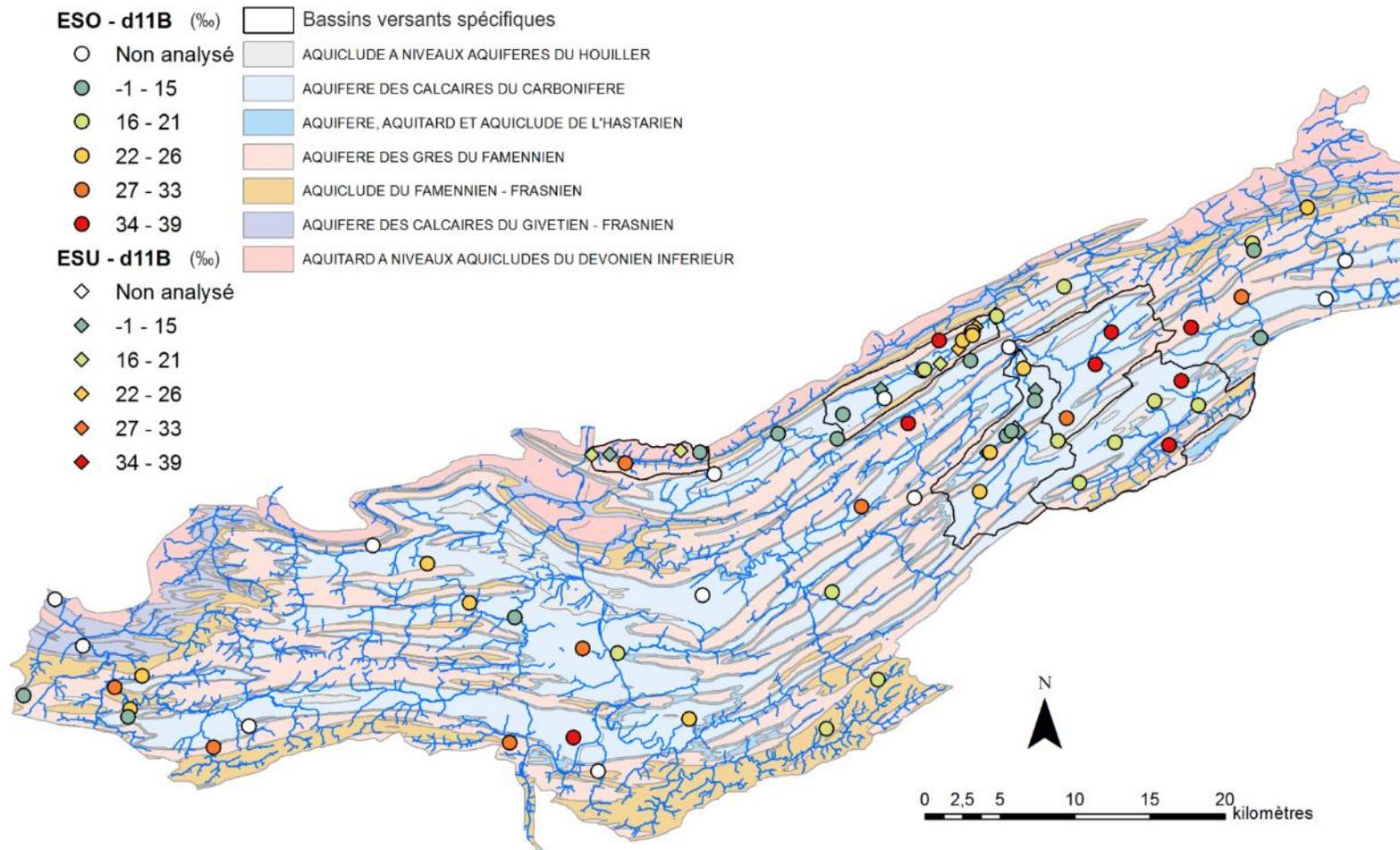


Figure 16 : Répartition spatiale du rapport isotopique $\delta^{11}\text{B}$ du B (‰) ; les symboles ronds correspondent aux eaux souterraines tandis que les symboles en diamant correspondent aux eaux de surface ; les classifications sont basées sur les percentiles calculés

3.4. Premières conclusions et perspectives en matière d'interprétation

Les données collectées sont nombreuses et de différents types : paramètres physico-chimiques in-situ, éléments majeurs et mineurs, et isotopes. Ces données présentent des gammes de valeurs étendues et seront utilisées pour tenter de déterminer la contribution de chaque type de source de contamination à l'état qualitatif global de la masse d'eau souterraine RWM021. En particulier, les interprétations basées sur les analyses isotopiques permettront de caractériser au mieux les end-members des sources de contamination.

Les premiers résultats obtenus montrent qu'une différence de minéralisation générale se marque en fonction de la géologie. Ainsi les ouvrages situés au sein des lithologies gréseuses présentent une minéralisation moins importante que ceux situés au niveau des calcaires (Tableau 4 et Figure 17). Au vu des données, le Condroz liégeois paraît également plus minéralisé que le Condroz Namurois.

Tableau 4 : Grandeurs statistiques (minimum, médiane et maximum) calculées pour la conductivité électrique en fonction des unités hydrogéologiques et classé par ordre croissant en fonction de la valeur de la médiane

	Conductivité électrique à 25°C ($\mu\text{S}/\text{cm}^\circ$)		
	Minimum	Médiane	Maximum
AQUITARD A NIVEAUX AQUICLUDES DU DEVONIEN INFERIEUR	133	292	721
AQUIFERE DES CALCAIRES DU GIVETIEN - FRASNIEN	147	371	677
AQUICLUDE DU FAMENNIEN - FRASNIEN	184	385	582
AQUIFERE DES GRES DU FAMENNIEN	351	555	670
AQUIFERE, AQUITARD ET AQUICLUDE DE L'HASTARIEN	552	579	686
AQUIFERE DES CALCAIRES DU CARBONIFERE	249	663	915

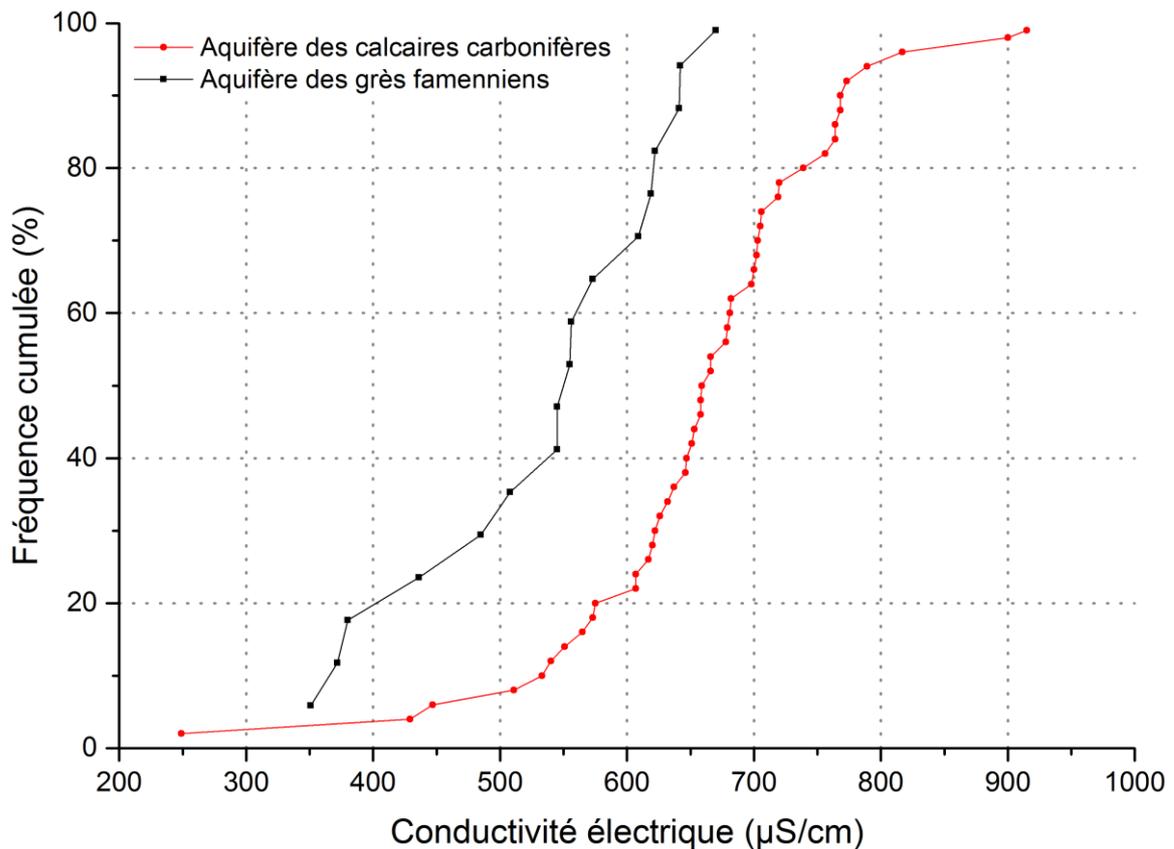


Figure 17 : Fréquence cumulée des conductivités électrique (µS/cm²) de l'aquifère des grès du Famennien et de l'aquifère des calcaires carbonifères ; les autres aquifères ne sont pas représentés du fait du trop peu d'ouvrages échantillonnés dans ces formations

Le même constat est d'application en ce qui concerne les eaux de surface et les eaux souterraines. Les eaux de surface présentent une minéralisation moins importante.

Les marqueurs de pollution anthropique tels que le chlore, le sulfate ou le bore présentent des gammes de concentrations assez différenciées au sein de la masse d'eau souterraine. Ce constat est également valable pour les rapports isotopiques du nitrate et du bore. Ces éléments seront donc intéressants à utiliser afin de discriminer les sources de contamination en nitrate de la masse d'eau souterraine.

4. Interprétation hydrogéochimique

Afin de déterminer l'origine de l'eau et les sources de contamination de la nappe ainsi qu'avoir une compréhension globale de l'hydrochimie de la zone, différentes approches d'interprétations sont utilisées : hydrochimie classique, approches isotopiques et statistiques multivariées.

4.1. Hydrogéochimie classique

Le faciès hydrogéochimique de l'eau de chaque échantillon peut être obtenu grâce aux analyses des éléments majeurs (cations : Na^+ , K^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+} ; anions : Cl^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} et NO_3^-). La classification définie par le diagramme de Piper (1953) s'appuie sur les proportions relatives entre d'une part les teneurs en cations majeurs (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+}), et d'autre part, les teneurs en anions majeurs (Cl^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} et NO_3^-). D'autres types de représentations des faciès existent mais sont peu adaptés à un grand nombre d'analyses et n'apportent pas véritablement d'informations complémentaires par rapport au diagramme de Piper, si ce n'est la minéralisation globale. Le tracé du diagramme de Piper a été réalisé à l'aide du logiciel Diagramme¹ (Simler 2009) développé par l'Université d'Avignon.

Sur la majorité des échantillons, le faciès dominant est, comme attendu, de type bicarbonaté calcique (Figure 18) reflétant la minéralisation de l'eau acquise au travers des formations carbonatées du Condroz.

Deux échantillons font exception et présentent un faciès de type chloruré calcique (points 'Aquapassion' et 'Bormenville'). Le point 'Aquapassion' présente une faible minéralisation générale avec une forte proportion de chlorure sans pour autant présenter des concentrations élevées (20 mg/L). Le point 'Bormenville' présente quant à lui une concentration en chlorure élevée (108 mg/L).

Une distinction se marque également dans les faciès en fonction des unités hydrogéologiques, essentiellement entre les formations du Dévonien (Dévonien inférieur, Famennien et Famennien-Frasnien) et le reste. Ceci est essentiellement le reflet que les eaux du Dévonien sont un peu moins minéralisées et moins chargées en bicarbonate ce qui fait un peu plus ressortir le pôle NO_3+Cl dans le diagramme des anions.

¹ Le logiciel DIAGRAMMES peut être téléchargé gratuitement à l'adresse suivante : <http://www.lha.univ-avignon.fr/LHA-Logiciels.htm>

Diagramme de Piper

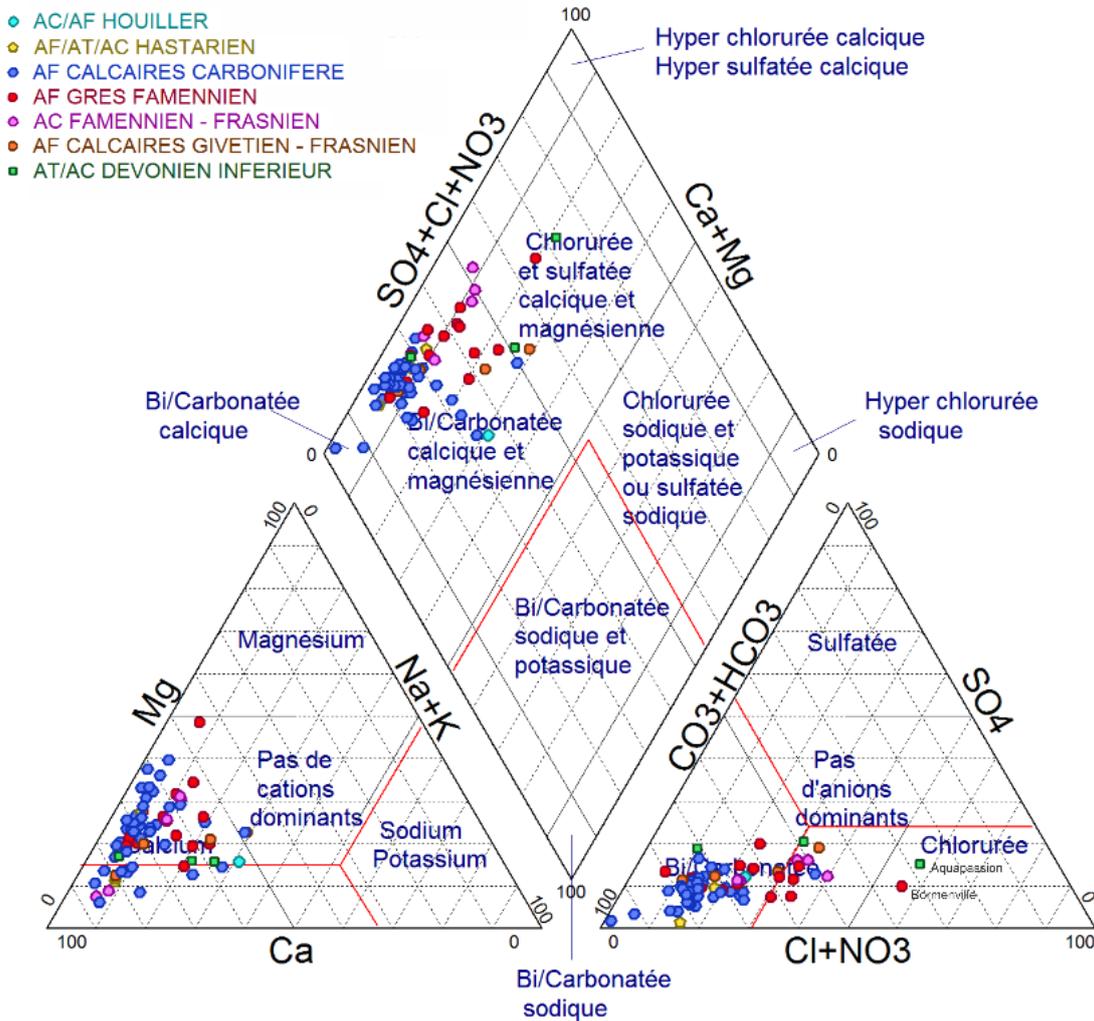


Figure 18 : Diagramme de Piper de l'ensemble des échantillons de la campagne hydrochimique classé en fonction des unités hydrogéologiques (diagramme réalisé à l'aide du logiciel 'Diagramme' de l'université d'Avignon, Simler 2009)

Une contamination générale en nitrate est présente au niveau de l'ensemble de la masse d'eau souterraine (Figure 19), sans toutefois dépasser la norme de potabilité (50mg/L) pour la majorité des points échantillonnés. Ainsi, 35% des échantillons analysés présentent des concentrations inférieures à 25mg/L tandis que 55% des échantillonnées analysés présentent des concentrations comprises entre 25 et 50mg/L. Dix ouvrages dépassent la norme de potabilité dont 6 présentent des concentrations inférieures à 60mg/L. Sur ces dix ouvrages, 9 concernent les eaux souterraines et 1 concerne les eaux de surface. Ce point est toutefois très particulier puisqu'il est situé juste à l'aval de la station d'épuration d'Havelange où aucune épuration tertiaire n'est mise en œuvre.

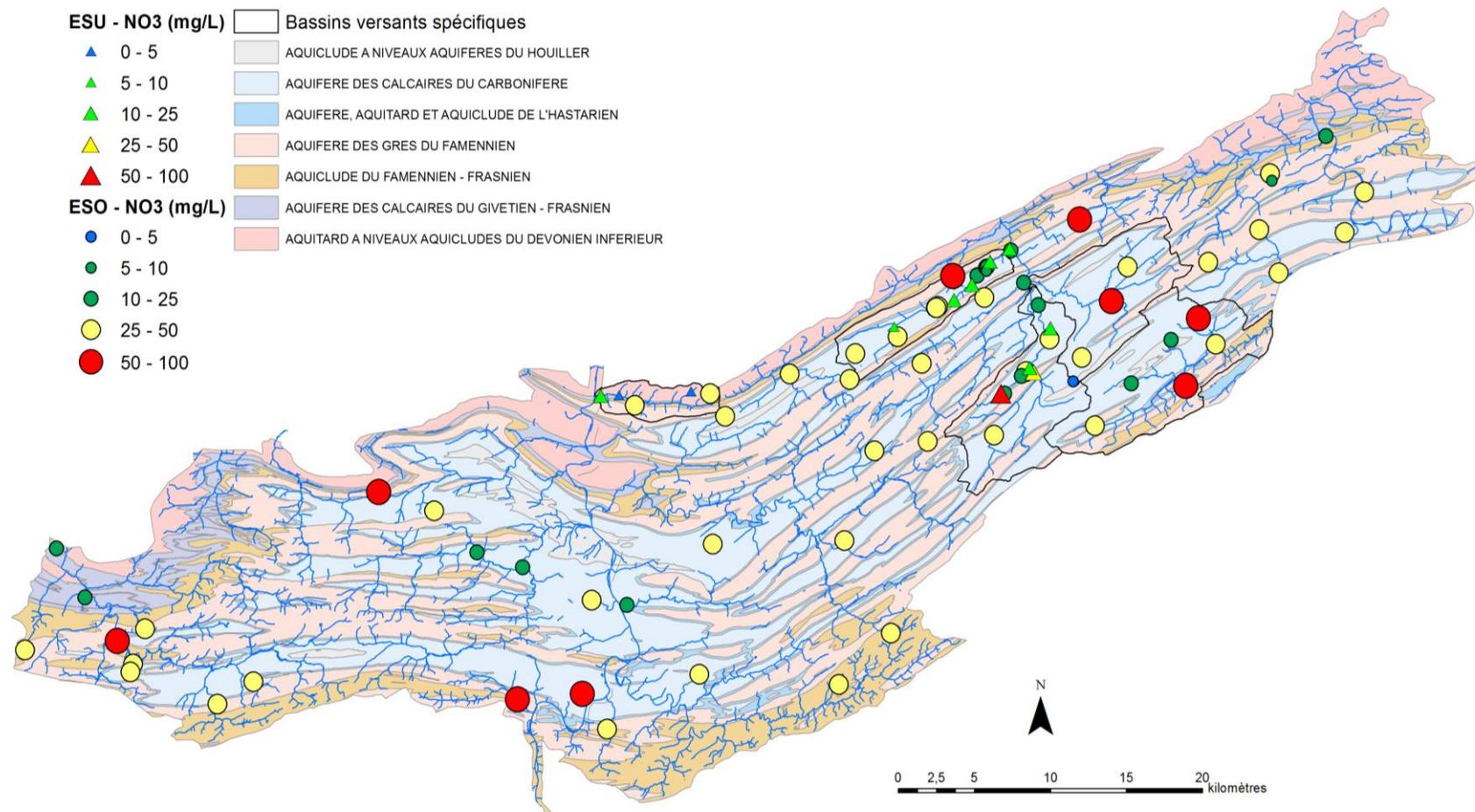


Figure 19 : Répartition spatiale des concentrations en nitrate selon une classification SEQ-ESO

Le rapport calcium/magnésium peut donner une information qualitative quant au temps de résidence des eaux dans le milieu souterrain (Edmunds & Smedley, 2000, Musgrove *et al.*, 2010). En effet, les minéraux calciques (ex : calcite CaCO_3) présentent une cinétique de dissolution plus rapide que les minéraux magnésiens (ex : dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Une circulation rapide de l'eau dans le milieu souterrain a pour conséquence de la mettre plus rapidement en équilibre avec les minéraux calciques par rapport aux minéraux magnésiens. Le rapport Ca/Mg sera donc plus important dans ce cas de figure. A l'inverse, une circulation plus lente de l'eau lui permet de dissoudre également les minéraux magnésiens conduisant alors à un rapport Ca/Mg sera plus faible (Toran & Reisch, 2013).

Le rapport Ca/Mg a été calculé pour l'ensemble des points échantillonnés (Figure 20). Il est élevé pour l'ensemble des points. Du point de vue des eaux souterraines, la quasi-totalité des points présentent un rapport Ca/Mg supérieur à 3 et 36 ouvrages présentent un rapport supérieur à 5 et pouvant atteindre 24. Pour les eaux de surface, le rapport Ca/Mg est compris entre 3 et 8 pour l'ensemble des points. Sur base de ces données et en comparaison obtenues dans les travaux de Musgrove *et al.* (2010), les ouvrages dont le rapport Ca/Mg est important (supérieur à 5) semblent donc présenter des écoulements plutôt rapides au sein de la masse d'eau souterraine.

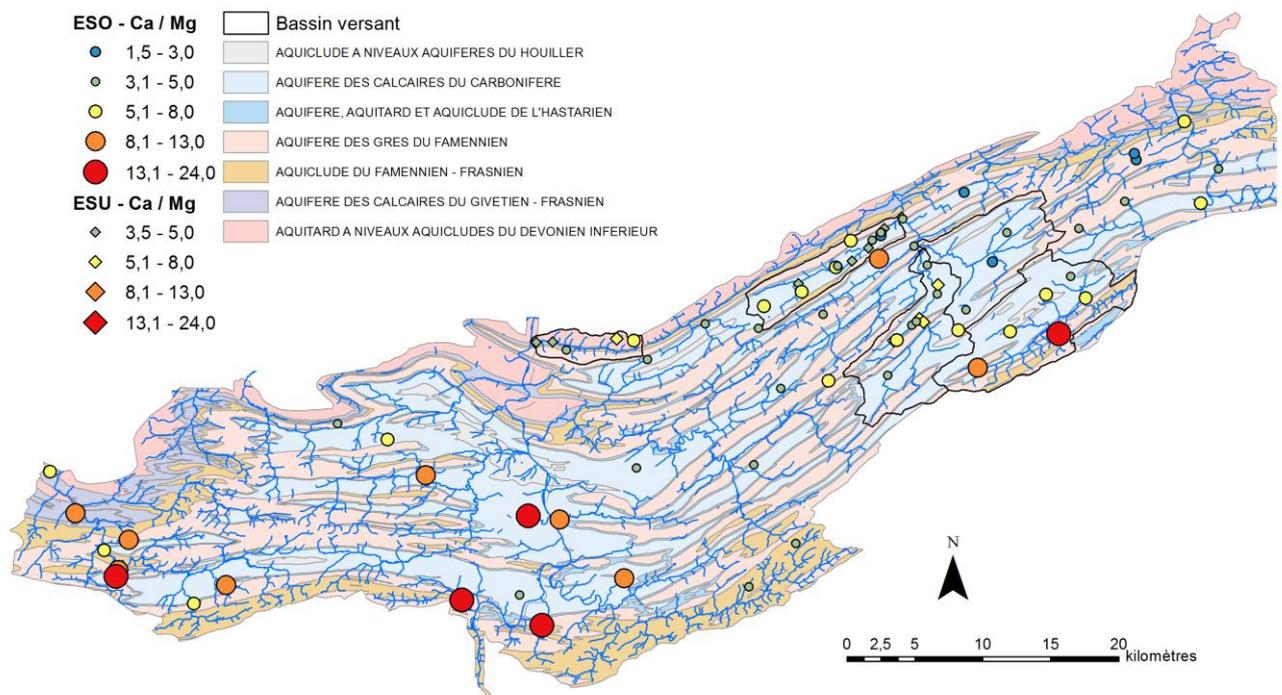


Figure 20 : Répartition spatiale du rapport Ca/Mg représentant le temps de résidence de l'eau dans le milieu souterrain ; les symboles ronds correspondent aux eaux souterraines tandis que les symboles en diamant correspondent aux eaux de surface

4.2. Détermination de l'origine du nitrate sur base des analyses isotopiques

Afin de déterminer les sources potentielles du nitrate dans la masse d'eau souterraine RWM021, et de façon plus générale de préciser les origines de l'eau souterraine constituant cette masse d'eau, des investigations isotopiques ont été menées. Les rapports isotopiques analysés sont ceux des isotopes stables du nitrate ($\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$ du NO_3) et du bore ($\delta^{11}\text{B}$).

4.2.1. Principes de base des approches isotopiques appliquées au nitrate

Les rapports isotopiques des isotopes stables du nitrate permettent en théorie de distinguer les apports liés aux effluents urbains, des apports correspondant aux engrais et aux litières organiques (Widory *et al.*, 2004 ; Mariotti, 1984 ; Panno *et al.*, 2001). Ces rapports permettent également de mettre en évidence la présence des processus de dénitrification et d'ammonification. Cependant, le problème principal est que la signature isotopique de l'azote n'est pas conservative (Vogel *et al.*, 1981 ; Böttcher *et al.*, 1990 ; Pauwels *et al.*, 2000). En effet, la composition isotopique des composés azotés est susceptible d'évoluer (phénomène de fractionnement isotopique) sous l'effet des nombreuses réactions physiques, chimiques et biologiques qui affectent le cycle de l'azote dans les environnements naturels, en particulier les eaux souterraines (Kendall and McDonnell, 1998). Par exemple, le processus de nitrification de l'azote organique dans le sol comporte une étape au cours de laquelle de l'ammoniaque est généré. Ce composé est relativement volatil et ce sont les isotopes les plus légers (^{14}N) qui passent préférentiellement en phase gazeuse, conduisant donc à un enrichissement en ^{15}N et donc une augmentation du facteur d'enrichissement $\delta^{15}\text{N}$ dans l'ammoniaque résiduel et le nitrate qui en résulte (Robinson 2001). De même, lors des processus de dénitrification, les bactéries consomment préférentiellement les molécules de nitrate comportant les isotopes les plus légers, conduisant ici encore à une évolution de la signature isotopique du nitrate résiduel (Kendall & McDonnell, 1998).

L'approche isotopique du nitrate ne suffit donc pas à elle seule à établir de manière univoque et indiscutable l'origine du nitrate présent dans l'eau, en particulier de différencier les apports agricoles et anthropiques/urbains.

Pour améliorer cette distinction des différentes sources de pollution au nitrate, plusieurs travaux proposent de prendre en compte dans l'analyse d'autres éléments traceurs de ces sources (Accoe *et al.*, 2008 ; Bronders *et al.*, 2012 ; Nestler *et al.*, 2011 ; Widory *et al.*, 2004 ; Xue *et al.*, 2009). De nombreuses recherches ont notamment porté sur l'utilisation du bore et de ses isotopes stables ($^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$, $\delta^{11}\text{B}$) (Leenhouts *et al.*, 1998). Le bore montre en effet en général une signature isotopique assez contrastée entre les différentes sources d'apports naturels (ex : minéraux des roches) ou anthropiques (ex : agents blanchissants dans les eaux usées urbaines). Il présente en outre l'avantage sur le nitrate que la signature des sources est assez conservative, le bore n'étant affecté d'un fractionnement isotopique qu'en association avec des processus de sorption des ions borate, et ce uniquement dans des conditions de pH acide rarement rencontrées dans les eaux naturelles

4.2.2. Rappels théoriques sur les réactions de transformation de l'azote et du nitrate dans les eaux

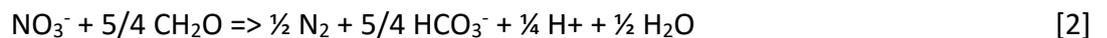
Ce chapitre se base sur le livrable final (D3) de la convention Région Wallonne-ULg concernant la caractérisation hydrochimique complémentaire visant à établir les sources de contamination de la nappe alluviale de la Meuse entre Engis et Herstal (masse d'eau souterraine RWM073) (Gesels *et al.*, 2015).

Isotopie du nitrate ($\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$)

L'azote organique, dans les composts et fumiers ou effluents de fosse septique, est généralement transformé en ammonium par des microorganismes hétérotrophes (processus de minéralisation). En conditions oxydées, l'ammonium est ensuite transformé en nitrate, avec comme espèce intermédiaires NO_2^- par le processus de nitrification :



Si les conditions deviennent anoxiques, le nitrate peut servir d'accepteur d'électrons pour la décomposition de la matière organique (écrit ici sous une forme CH_2O). Il est alors transformé en azote gazeux, avec, dans une réaction intermédiaire, la formation puis l'utilisation de NO_2^- et N_2O (Clark & Fritz 1997). La réaction globale provoquant la dénitrification s'écrit :



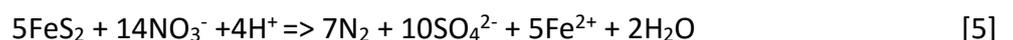
L'azote peut également être produit directement à partir de l'ammonium par le processus de 'anaerobic ammonium oxidation' ou processus annamox, en présence de microorganismes spécifiques (Dalsgaard *et al.*, 2003).



Dans certaines conditions particulières, le nitrate peut être transformé à nouveau en ammonium, en présence de microorganismes spécifiques. Les conditions requises sont un milieu fortement réducteur, des quantités importantes de carbone disponible (par exemple en présence de quantités importantes de matière organique, notamment en présence de polluants organiques oxydables) et des quantités pas trop importantes de nitrate (Tomaszek & Rokosz 2007). La réaction est appelée 'dissimilatory nitrate reduction to ammonium' ou DNRA ou ammonification.



D'autres donneurs d'électrons sont disponibles dans le milieu. La réduction du nitrate peut être couplée à l'oxydation de la pyrite en présence de bactéries qui catalysent la réaction :



L'azote présente deux isotopes stables : ^{14}N et ^{15}N . L'air est utilisé comme standard (AIR) car le rapport de ces 2 isotopes est constant dans l'air. Le rapport entre les isotopes ^{18}O et le ^{16}O du nitrate, rapporté au VSMOW, donne le $\delta^{18}\text{O}$ du nitrate.

Plusieurs processus modifient les rapports isotopiques de l'azote de l'ammonium et du nitrate et le rapport isotopique de l'oxygène du nitrate. Le $\delta^{15}\text{N}$ de l'azote contenu dans les engrais organiques de type composts et dans les engrais synthétiques est proche de zéro (Kendall & McDonnel, 1998 ; Xue *et al.*, 2009 ; Vitoria *et al.*, 2004). Le $\delta^{15}\text{N}$ de l'azote contenu dans le sol a généralement une valeur de quelques ‰. Le $\delta^{15}\text{N}$ de l'ammonium contenu dans le fumier et les effluents de fosses septiques peut atteindre 20‰. Le phénomène de nitrification produit du nitrate appauvri en ^{15}N d'environ 10‰ mais cet appauvrissement peut atteindre 35‰ (Kendall & Aravena 2000). Le $\delta^{18}\text{O}$ du nitrate de ces composés est bas entre (0 et 6‰), sauf pour les engrais synthétiques pour lesquels le $\delta^{18}\text{O}$ est d'environ 20‰ (proche de la valeur dans l'atmosphère). La dénitrification induit un enrichissement en ^{15}N et en ^{18}O du nitrate, suivant une pente $\delta^{15}\text{N} : \delta^{18}\text{O}$ de 2:1 (Amberger & Schmidt 1987 ; Böttcher *et al.*, 1990). Le processus de réduction du nitrate en ammonium, DNRA, produira de l'ammonium appauvri en ^{15}N ($\delta^{15}\text{N}$ plus bas) et donc le nitrate restant sera enrichi en ^{15}N ($\delta^{15}\text{N}$ plus élevé) (Lehmann *et al.*, 2003). Des zones sont classiquement représentées dans le diagramme $\delta^{15}\text{N}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ permettant de distinguer différentes sources de nitrate (Clark & Fritz 1997) (Figure 21, les « boxes » sont approximatifs et basées sur des valeurs de références issues de la littérature).

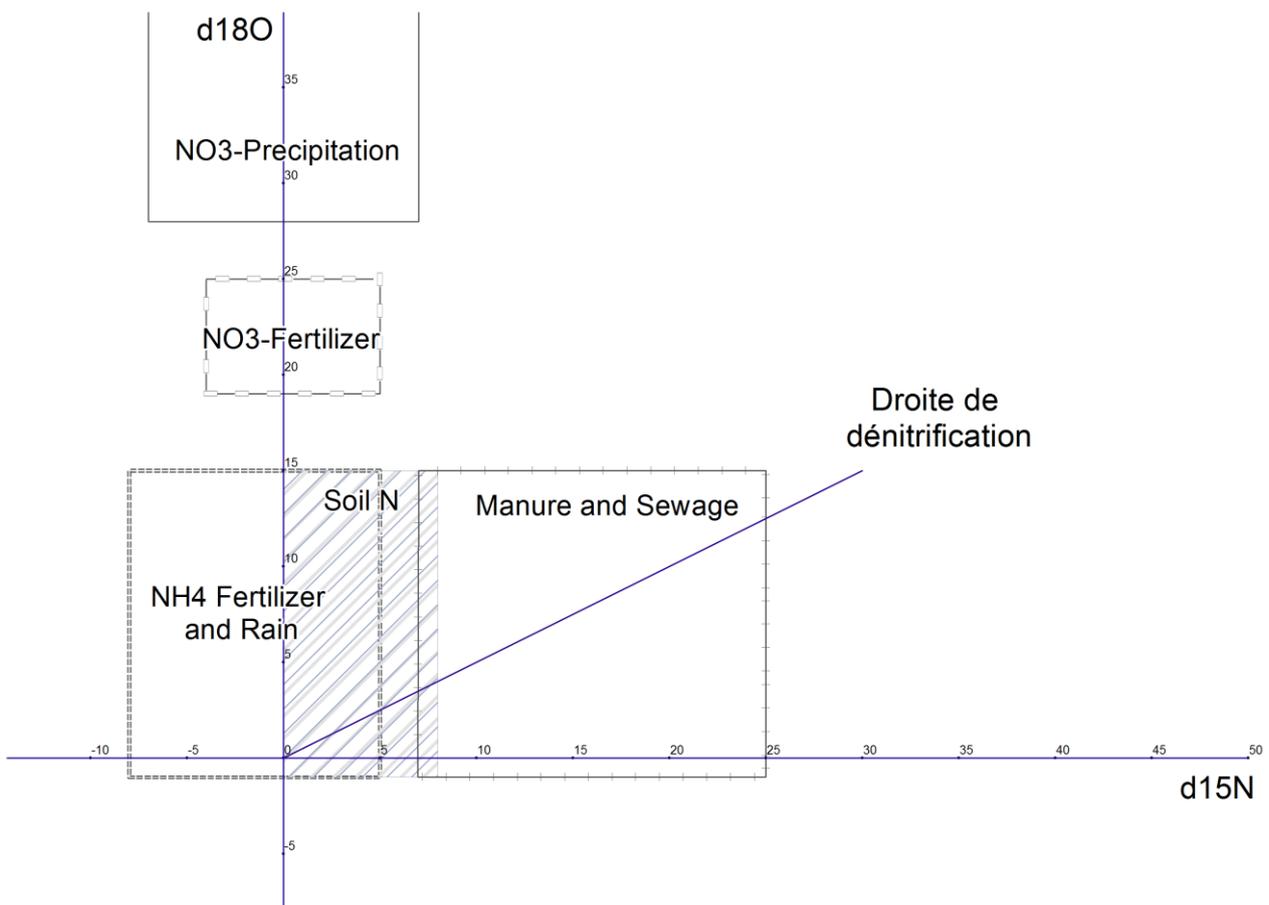


Figure 21 : Délimitation de zone d'origine de l'eau sur base du rapport isotopique du nitrate ($\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$), les valeurs de référence sont issues de la littérature (Clark and Fritz, 1997)

Isotopie du bore ($\delta^{11}\text{B}$)

Le bore présente 2 isotopes stables, ^{11}B et ^{10}B . Le ^{11}B se trouve de préférence en phase aqueuse sous forme d'acide borique $\text{B}(\text{OH})_3$ tandis que le ^{10}B se trouve préférentiellement en phase solide, principalement dans les argiles, sous forme de $\text{B}(\text{OH})_4$. Les réactions entre ces 2 espèces de bore contrôlent le fractionnement isotopique de cet élément chimique (Vengosh *et al.*, 1994).

Le bore dans les eaux souterraines peut provenir de différentes sources dont les rapports isotopiques sont bien distincts. Les valeurs référencées dans la littérature sont de 39 ‰ pour l'eau de mer, de plus de 30 ‰ pour des eaux souterraines non-contaminées où le bore provient de l'altération des roches et de 5,3 à 12,9 ‰ pour les égouts contenant des agents blanchissants riches en bore (Vengosh *et al.*, 1994). En combinaison avec le rapport isotopique du $\delta^{15}\text{N}$ du nitrate, l'analyse du rapport isotopique du $\delta^{11}\text{B}$ du bore apporte des informations supplémentaires par rapport à l'isotopie du nitrate seul.

Une délimitation des zones d'origine de l'eau a été établie sur base de valeurs de référence issue de la littérature (Figure 22) (Accoe *et al.*, 2008). Cependant, ces valeurs limites sont indicatives et approximatives. Elles ne peuvent donc pas être appliquées à la lettre lorsqu'on est hors du contexte qui a permis de les tracer. Sans compter qu'ici encore, le rapport isotopique du $\delta^{15}\text{N}$ du nitrate est susceptible de varier en fonction des réactions de transformation du nitrate, (en particulier d'augmenter en présence de dénitrification).

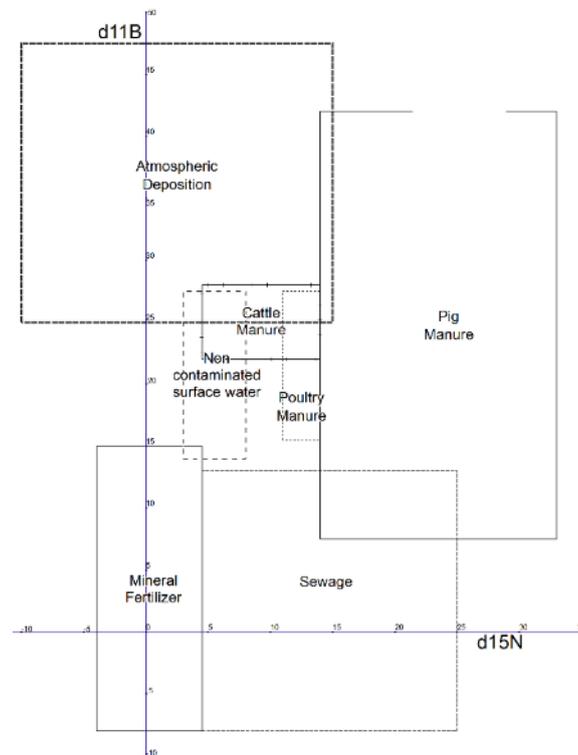


Figure 22 : Délimitation de zone d'origine de l'eau sur base du rapport isotopique du $\delta^{11}\text{B}$ du bore et du $\delta^{15}\text{N}$ du nitrate, les valeurs de référence sont issues de la littérature (Accoe *et al.*, 2008)

4.2.3. Résultats des analyses isotopiques effectuées dans la masse d'eau souterraine RWM021

Au niveau de l'isotopie du nitrate, la majorité des échantillons présentent des valeurs isotopiques proches les unes des autres, variant entre 5 et 10‰ pour le $\delta^{15}\text{N}$ et entre 0 et 7‰ pour le $\delta^{18}\text{O}$ (Figure 23– zone 1).

Comme déjà mentionné, les rapports isotopiques du nitrate ne permettent pas de différencier à eux seuls et de manière univoque les sources de contamination qui lui sont associées. Dans le jeu de données disponibles ici, la majorité des analyses forment sans surprise un paquet peu différencié.

Les échantillons sont toutefois globalement alignés suivant une droite 2:1 et les concentrations en nitrate sont inversement corrélées au $\delta^{15}\text{N}$. Ceci tend à prouver la présence de dénitrification dans certains secteurs de la masse d'eau (zone 2 sur le graphique). De plus, de manière fort intéressante, deux points s'écartent du jeu de données (zone 3 sur le graphique), moins enrichis en $\delta^{15}\text{N}$ et plus enrichis en $\delta^{18}\text{O}$. Il s'agit des points 'Rochette' et 'Acremont', qui correspondent tous deux à des affluents forestiers du ruisseau de Tailfer. On peut donc supposer que cette signature isotopique reflète du nitrate « naturel » de type forestier, sans impact anthropique.

Afin d'accroître les possibilités de discrimination, le rapport isotopique du bore est ajouté au jeu de données. Le jeu de données présente ainsi une dispersion importante du $\delta^{11}\text{B}$, variant entre -2 et 40‰ (Figure 24). En recoupant ces valeurs du rapport isotopique avec d'autres informations telles que l'occupation du sol, la proximité à des zones d'habitat, les plans d'assainissement, les concentrations en nitrate ou en bore, il est possible de proposer une première classification des sources de nitrate sur base de ce diagramme.

On retrouve un premier groupe qui présente des rapports isotopiques $\delta^{11}\text{B}$ du bore faibles, compris entre 0 et 12‰. Les concentrations en nitrate correspondantes sont intermédiaires et les concentrations en bore sont les plus élevées du jeu de données (supérieures à 26µg/L). Ces ouvrages sont situés pour la majorité à proximité directe de zones d'habitat (Gesves, Grand-Marchin, Les Avins, Assesse, Havelange...). On y retrouve également la totalité des ouvrages situés dans le vallon d'Havelange en aval de la station d'épuration du village. Ce premier groupe semble donc pouvoir être associé à un pôle de contamination nitrate de type urbain. La valeur faible du rapport isotopique du $\delta^{11}\text{B}$ pour des effluents urbains est en concordance avec les valeurs de référence issues de la littérature (ex : Accoe *et al.*, 2008).

A l'opposé, on retrouve en haut du diagramme un groupe présentant des rapports isotopiques $\delta^{11}\text{B}$ du bore élevés, supérieurs à 30‰. Ces ouvrages présentent des concentrations en nitrate importantes, supérieures à 25mg/L et souvent au-delà de 50mg/L. Les concentrations en bore sont par contre faibles, en moyenne comprise entre 5 et 25µg/L. La majorité des ouvrages sont situés à proximité directe de fermes ou dans un contexte plus nettement agricole. Ce deuxième groupe semble donc pouvoir être associé à un pôle de contamination nitrate de type agricole.

La majorité des ouvrages présentent toutefois des rapports isotopiques $\delta^{11}\text{B}$ du bore compris entre 12 et 30‰ et donc entre ces deux groupes. Les concentrations correspondantes en nitrate sont assez

variables mais globalement inférieures à 50mg/L. Les concentrations en bore sont faibles (inférieures à 25µg/L). Ce groupe présente donc une signature intermédiaire entre les pôles agricoles et urbains.

Les 2 affluents forestiers du ruisseau de Tailfer se démarquent à nouveau suite à leur rapport isotopique plus faible du $\delta^{15}\text{N}$. Le rapport isotopique du bore n'y présente cependant pas de différenciation marquée. Les valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ y sont plutôt intermédiaires qu'élevées. Il faudrait cependant voir si le contexte géologique, voire l'occupation du sol de type forestier n'est pas susceptible d'avoir une influence.

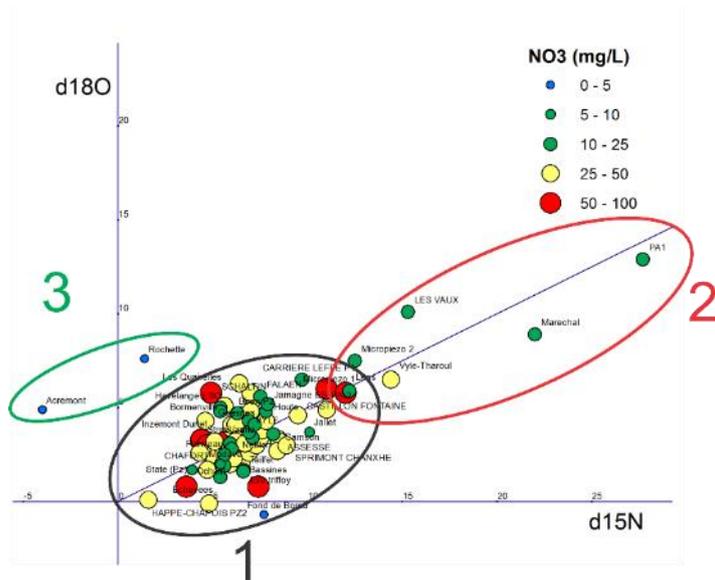


Figure 23 : Rapport isotopique de l'azote ($\delta^{15}\text{N} \text{‰}$) contenu dans le nitrate en fonction du rapport isotopique de l'oxygène ($\delta^{18}\text{O} \text{‰}$) contenu dans le nitrate ; le jeu de donnée est regroupé en 3 zones ; la taille et la couleur du symbole dépendent de la concentration en nitrate

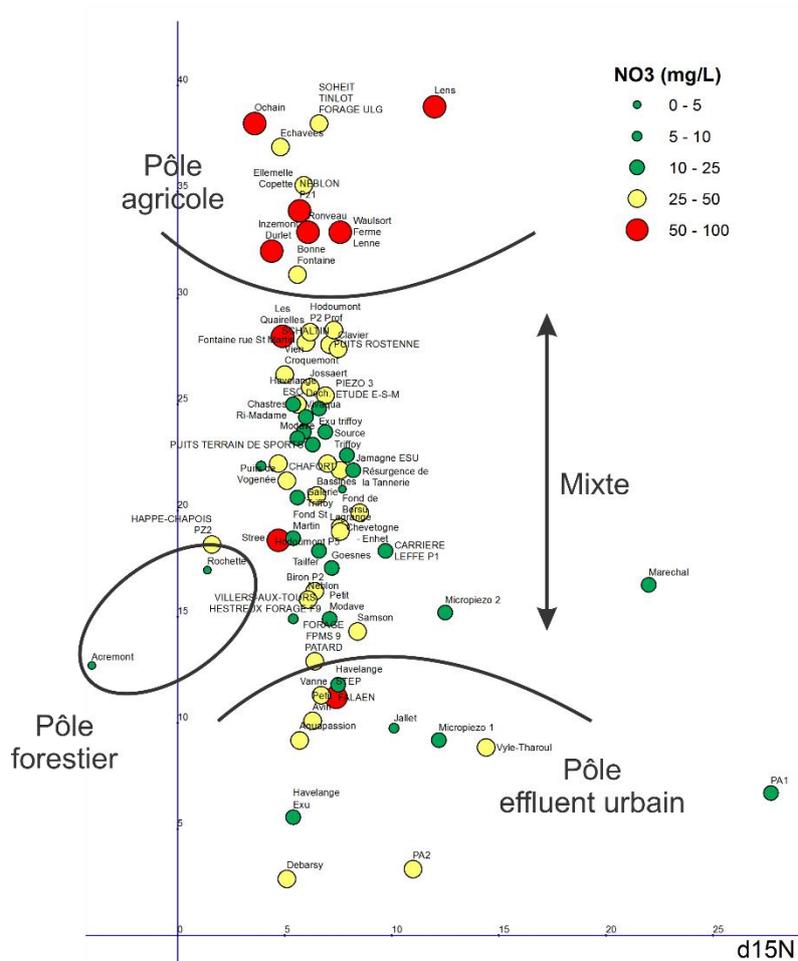


Figure 24 : Rapport isotopique de l'azote ($\delta^{15}\text{N} \text{‰}$) contenu dans le nitrate en fonction du rapport isotopique du bore ($\delta^{11}\text{B} \text{‰}$) contenu dans le nitrate ; la taille et la couleur du symbole dépendent de la concentration en nitrate

4.3. Statistiques multivariées (SOMs)

Afin d'explorer un peu plus le jeu de données et particulièrement de mettre en évidence les relations entre les paramètres analysés, des statistiques multivariées ont été appliquées. Plus précisément, la méthode appliquée, appelée méthode des matrices auto-organisantes ou 'self organizing maps - SOMs' en anglais, est une méthode de statistiques multivariées non-linéaire et non-hiérarchique (Kohonen, 2001). La méthode est décrite de manière plus détaillée à l'annexe 2. Cette méthode permet dans un premier temps de dégager, si elles existent, des relations multivariées (potentiellement non linéaires) entre les données explorées, à savoir ici des analyses chimiques et isotopiques (Peeters *et al.*, 2007, Gamble & Babber-Sebbens 2011). Dans un deuxième temps, la méthode permet de regrouper les échantillons en fonction de caractéristiques communes, par exemple ici l'origine de l'eau souterraine et des polluants qu'elle véhicule et des processus géochimiques qui influencent sa composition. Des caractéristiques chimiques communes à chaque groupe d'échantillons peuvent ainsi être déterminées. Ces caractéristiques sont ensuite interprétées en vue de mettre en évidence l'origine du nitrate et les principaux processus ayant le plus influencé la composition chimique pour chacun des groupes. La méthode a été appliquée en utilisant le « package » 'SOMtoolbox' (Vesanto *et al.*, 2000) disponible sous MatLab. Ce package comporte une série de procédure d'analyse statistiques des données et d'interprétation des résultats obtenus.

L'expérience de l'utilisation des SOMs sur des données hydrochimiques nous a démontré qu'il est inutile de vouloir traiter dans sa globalité le jeu de données hydrochimiques disponibles. En effet, si des corrélations fortes et évidentes lient certains paramètres entre eux (ex : Ca et HCO_3), ces corrélations vont masquer les autres relations éventuelles entre les données. Il vaut donc mieux prédéfinir un set de paramètres qui cible ce que l'on cherche à mettre en évidence. Dans cette étude, l'objectif est de discriminer les sources de contamination en nitrate. Les paramètres considérés qui ont été choisis sont le nitrate (paramètre à discriminer), le potassium, le sodium et le chlore (indicateur de contamination anthropique), le sulfate (indicateur de condition redox et de dénitrification), le bore et l'isotope $\delta^{11}\text{B}$ du bore (indicateur de contamination urbaine). La Figure 22 ayant montré que les isotopes du nitrate ($\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$) n'étaient pas très discriminant en matière de source de pollution, ils n'ont pas été retenus dans les paramètres à utiliser. Cette combinaison d'isotopes trouverait son intérêt dans une analyse qui tourne autour des processus de dénitrification.

La 'matrice par composant' permet de mettre en évidence les corrélations entre paramètres (Figure 25). La même matrice est représentée une fois pour chaque paramètre, donc 7 fois. Elle correspond ici à 15x11 échantillons « fictifs », semblables aux échantillons du jeu de données. Pour chaque matrice, les zones rouges correspondent aux teneurs les plus élevées du paramètre correspondant, tandis que les zones bleues correspondent aux teneurs les plus basses du même paramètre. Sur base d'algorithmes intégrés dans la procédure d'application des SOMs, quatre groupes ont été déterminés au sein de la matrice sur base de la ressemblance entre les échantillons fictifs qui la constituent. Sur cette matrice, chaque échantillon du jeu de données est projeté et associé à l'échantillon fictif qui lui ressemble le plus.

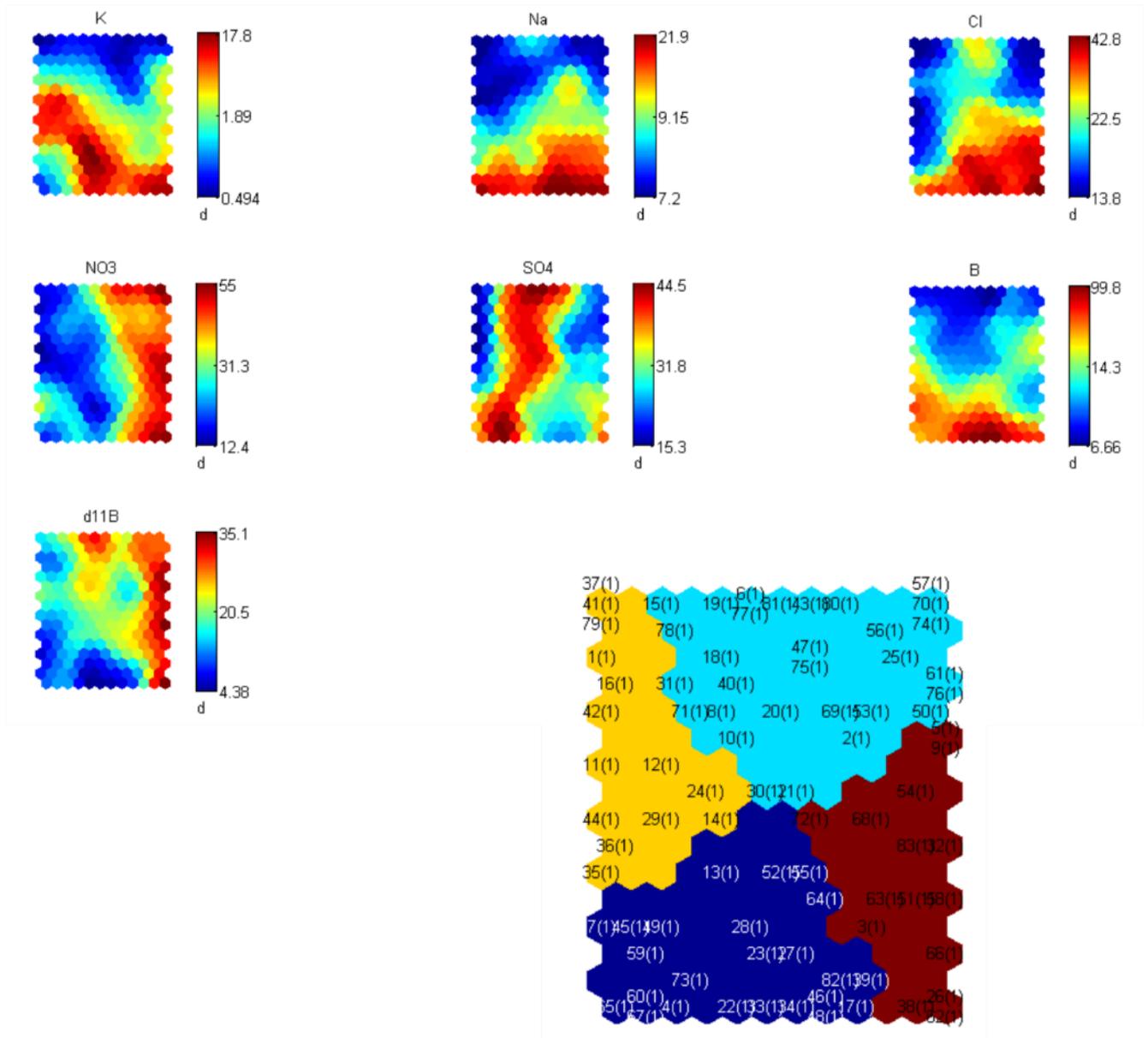


Figure 25 : Matrice par composant et groupes définis au sein de la matrice par la méthode des SOMs

Cette division en groupes est appliquée à la 'matrice par composant' (Figure 26) et délimitent ainsi les caractéristiques de chaque groupe (reprises au Tableau 5). Les symboles utilisés sont les suivants :

- ++ : concentrations ou rapports isotopiques les plus élevés du jeu de données
- + : concentrations ou rapports isotopiques élevés dans le jeu de données
- o : concentration ou rapports isotopique moyens par rapport au jeu de données
- : concentrations ou rapports isotopiques bas dans le jeu de données
- : concentrations ou rapports isotopiques les moins élevés du jeu de données
- x : concentrations ou rapports isotopiques variés (des plus élevés aux plus bas).

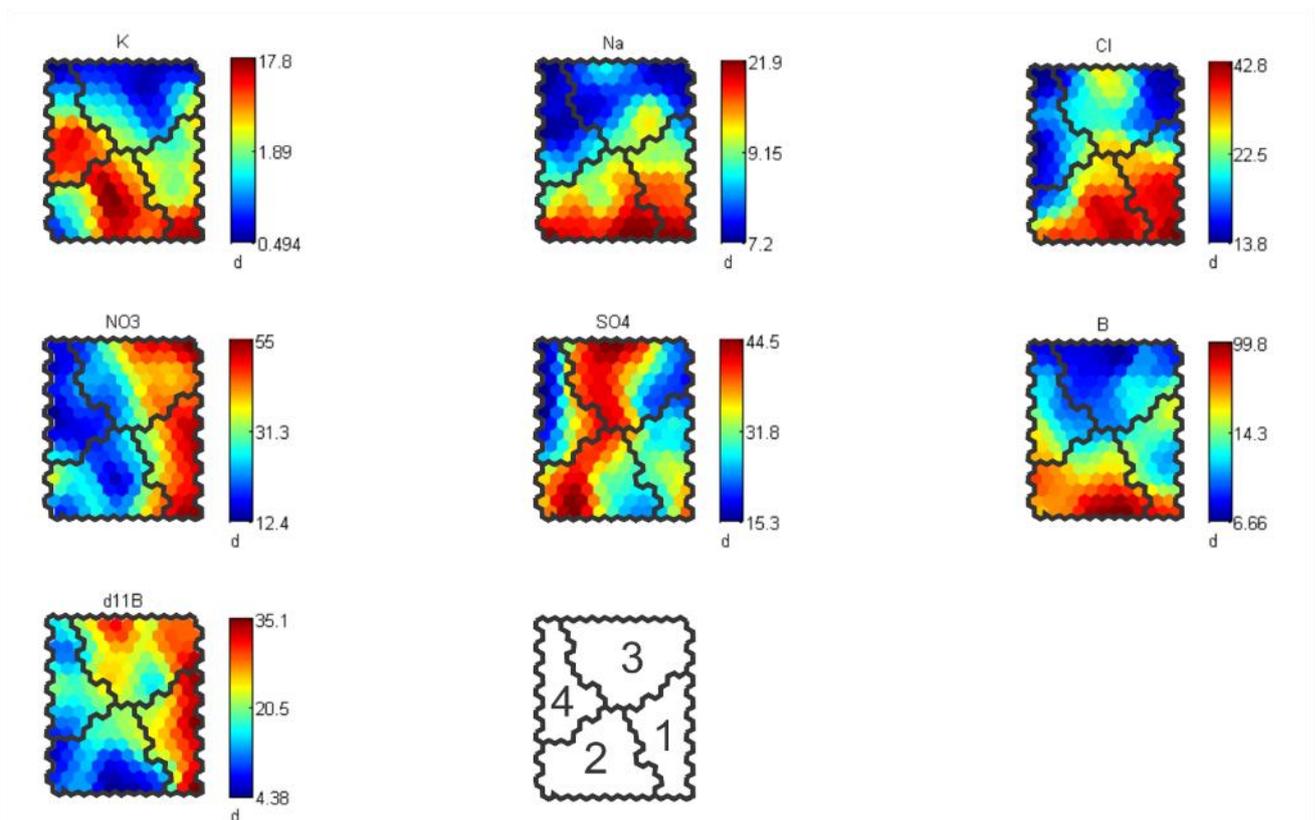


Figure 26 : Matrice SOMs par composant et délimitation des groupes définis sur base de la ressemblance entre les échantillons fictifs qui la constituent

Tableau 5 : Caractéristique par paramètres de chaque groupe délimité par la méthode SOMs

Groupe	K	Na	Cl	NO ₃	SO ₄	B	δ ¹¹ B
1	+	+	++	++	o	o	++
2	++	++	++	-	+	++	--
3	-	-	o	x	x	--	+-
4	+	--	--	--	-	-	-

Le groupe 1 inclut 15 échantillons dont la majorité est située en contexte agricole. Les concentrations sont élevées pour l'ensemble des paramètres à l'exception du sulfate et du bore qui présentent des concentrations relativement moyennes. Le rapport isotopique élevé du $\delta^{11}\text{B}$ ainsi que la contamination importante en nitrate et l'occupation du sol aux abords des ouvrages amènent à penser que ce groupe 1 peut être associé à des contextes où l'origine du nitrate est essentiellement agricole.

Le groupe 2 inclut 24 échantillons essentiellement situés en contexte urbain ou péri-urbain (écoulement des eaux souterraines en provenance d'un contexte urbain). Les concentrations sont élevées pour l'ensemble des paramètres à l'exception du nitrate et du $\delta^{11}\text{B}$ qui présentent des valeurs faibles. Les ouvrages échantillonnés à l'aval de la station d'épuration d'Havelange se

retrouvent dans ce groupe. Ces informations amènent à penser que ce groupe 2 peut être associé à des contextes où l'origine du nitrate est essentiellement urbaine.

Le groupe 3 inclut 30 échantillons issus de contextes variés. Il présente des concentrations faibles en potassium, sodium et bore, faible à moyenne en chlore et élevées en $\delta^{11}\text{B}$. Les concentrations en nitrate et sulfates sont assez variables. Les ouvrages sont situés tant dans un contexte agricole que péri-urbain, ce groupe correspond donc plutôt à une origine mixte du nitrate.

Le groupe 4 inclut 14 points et regroupe la quasi-totalité des eaux de surface ainsi que des ouvrages situés en contexte forestier et de prairies. Les valeurs sont faibles pour l'ensemble des paramètres à l'exception du potassium qui présentent des concentrations assez élevées. Les concentrations en nitrate sont les plus basses du jeu de données. Ce groupe correspond donc probablement à un contexte où les eaux (de surface et souterraines) sont relativement protégées par rapport à des contaminations directes par les sources de nitrate d'origine agricole ou urbaine.

La répartition spatiale des points en fonction des groupes définis par les SOMs est présentée à la Figure 27.

La relation groupe/occupation du sol/contexte n'est pas parfaite mais fonctionne relativement bien pour la majorité des ouvrages. Cependant, quelques points ne correspondent pas au contexte décrit. Pour la plupart d'entre eux, il s'agit d'ouvrages pour lesquels les analyses disponibles ne sont pas complètes (éléments majeurs et/ou isotopes). Ce manque d'information biaise peut-être le traitement statistique qui leur est appliqué et montre clairement l'importance d'avoir un jeu de données complet.

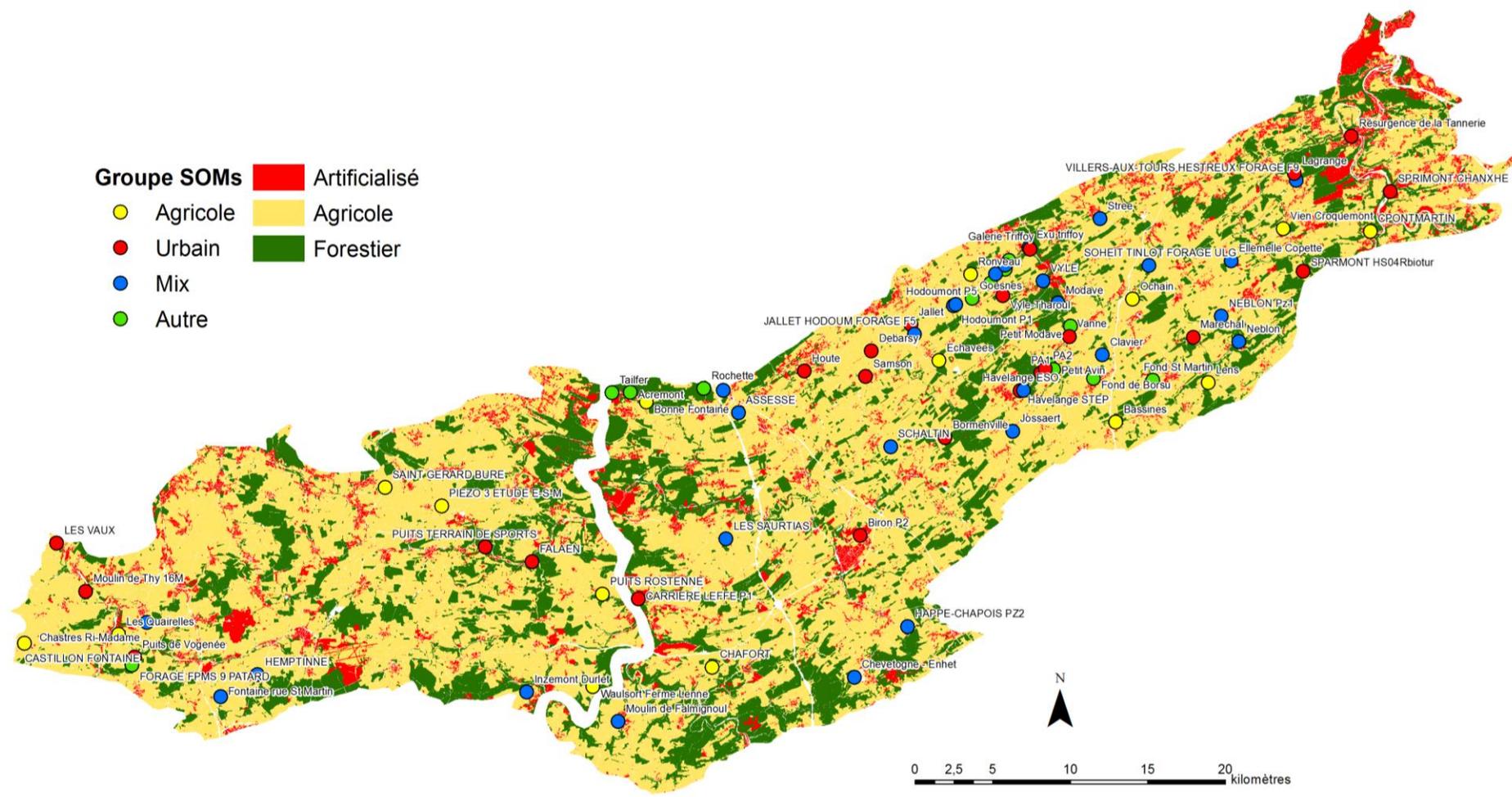


Figure 27 : Répartition spatiale des ouvrages en fonction du groupe d'appartenance défini par la méthode des SOMs

5. Conclusions

Une caractérisation des sources de contamination en nitrate dans les eaux souterraines et les eaux de surface est nécessaire afin de pouvoir cibler et diminuer les apports en nitrate vers l'environnement. Cependant, les analyses classiques de l'hydrochimie de l'eau ne permettent pas de différencier les différentes sources de contamination.

L'utilisation de l'isotopie du nitrate ($\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$) apporte des informations supplémentaires, notamment concernant le processus de dénitrification. Cette méthode a également permis de différencier les affluents forestiers, présentant des rapports isotopiques différents du reste. Cependant, à elle seule, cette approche n'est pas suffisante du fait du caractère non conservatif du nitrate, ce qui conduit à une évolution de la signature isotopique du nitrate mélangeant les différentes sources entre-elles. Combinée à l'isotopie du bore ($\delta^{11}\text{B}$) et à l'occupation du sol, ces approches permettent néanmoins de mettre en évidence les pôles de contamination. Les ouvrages contaminés par des effluents urbains présentent une signature isotopique du bore faible tandis que les ouvrages situés dans un contexte agricoles présentent un rapport isotopique du bore nettement plus élevé.

L'application de statistiques multivariées sur quelques paramètres ciblés en lien avec le nitrate et les sources potentielles de contamination a permis de dégager des relations entre paramètres et de regrouper les échantillons entre eux. Quatre groupes aux caractéristiques relativement distinctes ont ainsi été définis et associés à différents pôles d'origine du nitrate (Tableau 6).

Tableau 6 : Caractéristiques des pôles d'origine du nitrate

Pôle	K	Na	Cl	NO ₃	SO ₄	B	$\delta^{11}\text{B}$
Agricole	+	+	++	++	o	o	++
Urbain	++	++	++	-	+	++	--
Mixte	-	-	o	x	x	--	+-
Eaux peu impactées	+	--	--	--	-	-	-

Sur base de ce regroupement en groupe, une première estimation de l'importance relative des différentes sources de pollution sur la masse d'eau souterraine peut être tentée sur base des pourcentages de points de prélèvements associés à chacun des groupes. A l'échelle de la masse d'eau souterraine, le pôle de contamination mixte (agricole et urbain) est le plus représenté, avec 36% des points de prélèvement qui lui sont associés. Suivent ensuite et par ordre décroissant les pôles urbain (29%), agricole (20%) et non impacté (15%). Cette classification repose bien sûr sur la plus grande proximité des points échantillonnés avec les différents pôles mais cela n'exclut pas que plusieurs pôles peuvent avoir une influence en chacun de ces points.

L'utilisation de ces différentes techniques a donc permis d'affiner l'identification de l'origine des origines du nitrate. La masse d'eau souterraine RWM021 présente ainsi une contamination en nitrate tant d'origine agricole qu'urbaine ou mixte, dépendant essentiellement du contexte d'occupation du

sol aux alentours de l'ouvrage échantillonné. L'ensemble de la campagne montre clairement l'importance d'échantillonner les sources de contamination afin d'en connaître la signature chimique et isotopique. Cette information est primordiale afin de pouvoir définir les pôles de contamination mais également effectuer des comparaisons, soit directe soit statistiques, des points présentant une signature moins différenciée.

6. Bibliographie

- Accoe F., Berglund M., Duta S., Hennessy C., Taylor P., Van Hoof K., De Smedt S., 2008, Source apportionment of nitrate pollution in surface water using stable isotopes of N and O in nitrate and B : a case study in Flanders (Belgium), *JRC Scientific and Technical Reports*, European Commission.
- Amberger A. & Schmidt H.-L., 1987. Natürliche Isotopengehalte von Nitrat als Indikatoren für dessen Herkunft, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(10), pp.2699–2705.
- Böttcher J., Strebel O., Voerkelius S., Schmidt HL., 1990, Using isotope fractionation of nitrate-nitrogen and nitrate-oxygen for evaluation of microbial denitrification in a sandy aquifer, *Journal of Hydrology*, 114(3–4), pp.413–424.
- Bronders J., Tirez K., Desmet N., Widory D., Petelet-Giraud E., Bregnot A., Boeckx P., 2012, Use of compound-specific nitrogen ($\delta^{15}\text{N}$), oxygen ($\delta^{18}\text{O}$), and bulk boron ($\delta^{11}\text{B}$) isotope ratios to identify sources of nitrate-contaminated waters: a guideline to identify polluters, *Environmental Forensics*, 13, pp.32–38.
- Clark I.D. & Fritz, P., 1997. *Environmental isotopes in hydrogeology*, CRC press.
- Dalsgaard T., Canfield DE., Thamdrum R., Acuña-Gonzalez J., 2003, N_2 production by the anammox reaction in the anoxic water column of Golfo Dulce, Costa Rica. *Nature*, 422(6932), pp.606–608.
- Edmunds WM. & Smedley PL., 2000, Residence time indicators in groundwater : the East Midlands Triassic sandstone aquifer, *Applied Geochemistry*, 15, pp.737–752.
- Gamble A., Babbar-Sebens M., 2012, On the use of multivariate statistical methods for combining in-stream monitoring data and spatial analysis to characterize water quality conditions in the White River Basin, Indiana, USA. *Environmental Monitoring and Assessment*, 184, 845–875.
- Gesels J., Orban Ph., Brouyère S., 2015, Caractérisation hydrochimique complémentaire visant à établir les sources de contamination de la nappe alluviale de la Meuse entre Engis et Herstal (masse d'eau souterraine RWM073), Délivrable 3 (rapport final), Convention Région Wallonne et l'Université de Liège – Département ArGEnCo.
- Kendall C. & McDonnell, 1998, *Isotope tracers in catchment hydrology*, Elsevier.
- Kendall C. & Aravena R., 2000. Nitrate Isotopes in Groundwater Systems. In P. Cook & A. Herczeg, eds. *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology SE - 9*. Springer US, pp. 261–297.
- Kohonen T., 2001. *Self-Organizing Maps*. Springer Series in Information Sciences, 30.
- Leenhouts J.M., Bassett R.L., Maddock T., 1998, Utilization of intrinsic boron isotopes as co-migrating tracers for identifying potential nitrate contamination sources, *Groundwater*, 36, pp.240–250.

- Mariotti A., 1984, Utilisation des variations naturelles d'abondance isotopique en ^{15}N pour tracer l'origine des pollutions des aquifères par les nitrates, *International Isotope Hydrology Symposium*, pp.605-633, Vienna.
- Lehmann M.F., Reichert P., Bernasconi S.M., Barbieri A., McKenzie J.A., 2003, Modelling nitrogen and oxygen isotope fractionation during denitrification in a lacustrine redox-transition zone, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(14), pp.2529–2542.
- Musgrove M., Stern L.A., Banner J.L., 2010, Springwater geochemistry at Honey Creek State Natural Area, central Texas : Implications for surface water and groundwater interaction in a karst aquifer, *Journal of Hydrology*, 388, pp.144-156.
- Nestler A ; Berglund M., Accoe F., Duta S., Xue D., Boeckx P., Taylor P., 2011, Isotopes for improved management of nitrate pollution in aqueous resources : a review of surface water field studies, *Environmental Science and Pollution Research*, 18, pp.519-533.
- Panno S.V., Hackley K.C., Hwang H.H., Kelly W.R., 2001, Determination of the sources of nitrate contamination in karst springs using isotopic and chemical indicators, *Chemical Geology*, 179, pp.113-128.
- Pauwels H., Foucher J.C., Klopmann W., 2000, Denitrification and mixing in a schist aquifer: influence on water chemistry and isotopes, *Chemical Geology*, 168, pp.307-324.
- Peeters L., Bação F., Lobo V., Dassargues A., 2007, Exploratory data analysis and clustering of multivariate spatial hydrogeological data by means of GEO3DSOM, a variant of Kohonen's Self-Organizing Map, *Hydrology Earth System Science*, 11, 1309–1320.
- Piper A.M., 1953, A Graphic Procedure in the Geochemical Interpretation of Water Analysis, Washington D.C.: United States Geological Survey, *Groundwater Note*, v12, 14p.
- Robinson D., 2001, $\delta^{15}\text{N}$ as an integrator of the nitrogen cycle, *Trends in Ecology and Evolution*, 16, pp.153-162.
- Simler R., 2009, DIAGRAMMES: Logiciel d'hydrochimie multilingue en distribution libre. Laboratoire d'Hydrogéologie d'Avignon, France.
- Toran L. & Reisch C.E., 2013, Using stormwater hysteresis to characterize karst spring discharge, *Groundwater*, 51 (4), pp.575-587.
- Tomaszek J.A. & Rokosz, G-R., 2007. Rate of dissimilatory nitrate reduction to ammonium in two polish reservoirs. Impacts of temperature, organic matter content, and nitrate concentration. *Environmental Technology*, 28(7), pp.771–778.
- Ultsh A., Herrmann L., 2005, The architecture of emergent self-organizing maps to reduce projection errors, ESSANN2005 13th Eur. Symp. Artif. Neural Networks, Bruges, Belgium 1–6.
- Vengosh A., Heumann K.G., Juraske S., Kasher R., 1994, Boron Isotope Application for Tracing Sources of Contamination in Groundwater, *Environmental Science & Technology*, 28(11), pp.1968–1974.

- Vesanto J., Himberg J., Alhoniemi E., Pearhankangas J., 1999, Self-organizing map in Matlab : the SOM Toolbox, *Proceedings of the Matlab DSP Conference*, pp. 35-40, Espoo, Finland.
- Vitòria L., Otero N., Soler A., Canals A., 2004, Fertilizer characterization : Isotopic date (N, S, O, C, and Sr), *Environmental Science Technology*, 38, pp.3254-3262
- Vogel J.C., Talma A.S., Heaton T.H.E., 1981, Gaseous nitrogen as evidence for denitrification in groundwater, *Journal of Hydrology*, 50 pp.191-200.
- Widory D., Kloppmann W., Chery L., Bonnin J., Rochdi H., Guinamant JL., 2004, Nitrate in groundwater : an isotopic multi-tracer approach, *Journal of Contaminant Hydrology*, 72, pp.165-188.
- Xue D., Botte J., De Baets B., Accoe F., Nestler A., Taylor P., Van Cleemput O., Berlung M., Boeckx P., 2009, Present limitations and future prospects of stable isotope methods for nitrate source identification in surface and groundwater, *Water Research*, 43, pp.1159-1170.

Annexe

1. Tableau de synthèse des informations concernant les ouvrages échantillonnés

Les informations reprises dans le tableau de synthèse sont les suivantes :

- Identifiant unique propre à la campagne d'échantillonnage ;
- Nom associé à l'ouvrage ;
- Code ouvrage : numéro associé à l'ouvrage dans la BD-HYDRO ;
- X et le Y : localisation de l'ouvrage en coordonnées Lambert72 ;
- Type : type de point (DR : drain, ESU : eau de surface, PF : puits foré, PGAL : puits sur galerie, PT : puits traditionnel, PX : puits indéterminé, SE : source à l'émergence, XESO ou XESU ouvrage indéterminé en eau souterraine ou en eau de surface) ;
- Prélèvement : laboratoire qui a effectué le prélèvement (HGE-ULg ou ISSeP)
- Réseau : monitoring de l'ouvrage dans le cadre du réseau de surveillance de la Région Wallonne ;
- Date de prélèvement ;
- Eléments majeurs : 1 = effectué 0 = non effectué ;
- Isotopie NO₃ : 1 = effectué 0 = non effectué ;
- Isotopie B : 1 = effectué 0 = non effectué.

Tableau 7 : Informations concernant les ouvrages échantillonnés localisés dans la masse d'eau RWM021 ; le code ouvrage correspond au numéro associé à l'ouvrage dans la BD-HYDRO, le X et le Y correspondent à la localisation de l'ouvrage en coordonnées Lambert72,

Id	Nom ou Lieu	Code Ouvrage	X (m)	Y (m)	Type	Prélèvement	Réseau	Date de prélèvement	Eléments majeurs	Isotopie NO3	Isotopie B
1	Acremont		188001	120013	ESU	HGE-ULg	ESO-ESU	29-10-14	1	1	1
2	Aquapassion	47/8/9/002	193997	120131	PF	HGE-ULg	ESO-ESU	17-10-14	1	1	1
3	Bassines	54/4/1/002	219340	118110	SE	HGE-ULg	ESO-ESU	28-10-14	1	1	1
4	Biron P2	54/2/7/001	202835	110880	PF	HGE-ULg	ESO-ESU	31-10-14	1	1	1
5	Bonne Fontaine	47/8/8/001	189030	119406	SE	HGE-ULg	ESO-ESU	17-10-14	1	1	1
6	Clavier	48/8/4/017	218466	122406	PF	HGE-ULg	ESO-ESU	13-10-14	1	1	1
7	Debarsy	48/6/1/006	203556	122656	PT	HGE-ULg	ESO-ESU	23-10-14	1	1	1
8	Dech. Vivaqua		211566	127565	PGAL	HGE-ULg	ESO-ESU	07-10-14	1	1	1
9	Echavees	48/6/6/001	207926	122044	SE	HGE-ULg	ESO-ESU	23-10-14	1	1	1
10	Exu truffoy		213732	129263	ESU	HGE-ULg	ESO-ESU	07-10-14	1	1	1
11	Fond de Borsu	48/7/9/003	217900	120900	SE	HGE-ULg	ESO-ESU	13-10-14	1	1	1
12	Fond St Martin	48/8/8/002	221724	120792	SE	HGE-ULg	ESO-ESU	28-10-14	1	1	1
13	Galerie Triffof	48/3/8/001	213799	129149	PGAL	HGE-ULg	ESO-ESU	28-10-14	1	1	1
14	Goesnes		210063	126019	ESU	HGE-ULg	ESO-ESU	29-10-14	1	1	1
15	Havelange ESO	48/7/8/005	213370	120136	PF	HGE-ULg	ESO-ESU	10-10-14	1	1	1
16	Havelange Exu		215051	121741	ESU	HGE-ULg	ESO-ESU	10-10-14	1	1	1
17	Havelange STEP		213163	120106	ESU	HGE-ULg	ESO-ESU	10-10-14	1	1	1
18	Hodoumont P1		208892	125560	PF	HGE-ULg	ESO-ESU	07-10-14	1	1	1
19	Hodoumont P2 Prof		208872	125553	PF	HGE-ULg	ESO-ESU	07-10-14	1	1	1
20	Hodoumont P2 SUP		208872	125553	PF	HGE-ULg	ESO-ESU	07-10-14	1	1	1
21	Hodoumont P5		209015	125634	PF	HGE-ULg	ESO-ESU	07-10-14	1	1	1

22	Houte	48/5/8/001	199244	121370	SE	HGE-ULg	ESO-ESU	31-10-14	1	1	1
23	Jallet		206110	124334	ESU	HGE-ULg	ESO-ESU	29-10-14	1	1	1
24	Jamagne ESU		211265	126990	ESU	HGE-ULg	ESO-ESU	07-10-14	1	1	1
25	Jossaert	48/7/7/006	212684	117532	PT	HGE-ULg	ESO-ESU	23-10-14	1	1	1
26	Lens	48/8/9/005	225299	120627	PF	HGE-ULg	ESO-ESU	29-10-14	1	1	1
27	Marechal	48/8/6/006	224345	123534	PF	HGE-ULg	ESO-ESU	23-10-14	1	1	1
28	Micropiezo 1		212238	128127	PF	HGE-ULg	ESO-ESU	08-10-14	1	1	1
29	Micropiezo 2		212150	128100	PF	HGE-ULg	ESO-ESU	29-10-14	1	1	1
30	Modave		215598	125712	PGAL	HGE-ULg	ESO-ESU	29-10-14	1	1	1
31	Neblon	49/5/4/004	227277	123253	PGAL	HGE-ULg	ESO-ESU	28-10-14	1	1	1
32	Ochain	48/8/1/002	220415	125959	PF	HGE-ULg	ESO-ESU	09-10-14	1	1	1
33	PA1		214483	121243	PF	HGE-ULg	ESO-ESU	13-10-14	1	1	1
34	PA2		214795	121530	PF	HGE-ULg	ESO-ESU	13-10-14	1	1	1
35	Petit Avin		215337	121482	ESU	HGE-ULg	ESO-ESU	10-10-14	1	1	1
36	Petit Modave		216410	124247	ESU	HGE-ULg	ESO-ESU	10-10-14	1	1	1
37	Rochette		192747	120253	ESU	HGE-ULg	ESO-ESU	29-10-14	1	1	1
38	Ronveau	48/6/1/063	209970	127538	PT	HGE-ULg	ESO-ESU	09-10-14	1	1	1
39	Samson	48/6/7/003	203180	121030	SE	HGE-ULg	ESO-ESU	17-10-14	1	1	1
40	Source Triffoy		212202	128138	SE	HGE-ULg	ESO-ESU	08-10-14	1	1	1
41	State (Pz)		212190	127879	PF	HGE-ULg	ESO-ESU	08-10-14	1	1	1
42	State (ESU)		212440	128431	ESU	HGE-ULg	ESO-ESU	07-10-14	1	1	1
43	Stree	48/3/9/003	218308	131106	PF	HGE-ULg	ESO-ESU	09-10-14	1	1	1
44	Tailfer		186811	119981	ESU	HGE-ULg	ESO-ESU	17-10-14	1	1	1
45	Vanne	48/7/0/996	216350	123580	PF	HGE-ULg	ESO-ESU	28-10-14	1	1	1

46	Vyle-Tharoul	48/7/1/002	212057	126200	PF	HGE-ULg	ESO-ESU	09-10-14	1	1	1
47	Moulin de Falmignoul	53/8/7/003	187220	99000	PF	ISSeP	NO3	10-09-14	1	1	0
48	Bormenville	54/2/3/001	208330	117130	DR	ISSeP	NO3	10-09-14	1	1	0
49	Lagrange	49/1/5/001	230860	133990	PGAL	ISSeP	NO3	16-09-14	1	1	1
50	Ellemelle Copette	49/1/7/001	226785	128415	PGAL	ISSeP	NO3	18-09-14	1	1	1
51	Vien Croquemont	49/1/8/001	230140	130450	DR	ISSeP	NO3	18-09-14	1	1	1
52	Résurgence de la Tannerie	49/2/1/038	234540	136370	SE	ISSeP	NO3	18-09-14	1	1	1
53	Chastres Ri-Madame	52/8/2/010	156782	105324	SE	ISSeP	NO3	1-10-14	1	1	1
54	Les Quairelles	52/8/4/002	154973	104563	SE	ISSeP	NO3	1-10-14	1	1	1
55	Puits de Vogenée	52/8/4/003	156000	103100	PF	ISSeP	NO3	23-09-14	1	1	1
56	Fontaine rue St Martin	52/8/9/001	161558	100592	SE	ISSeP	NO3	1-10-14	1	1	1
57	Inzemont Durlet	53/7/8/001	181315	100885	PF	ISSeP	NO3	1-10-14	1	1	1
58	Waulsort Ferme Lenne	53/7/9/004	185580	101235	PF	ISSeP	NO3	15-09-14	1	1	1
59	Moulin de Thy 16M	52/7/3/004	152841	107313	PF	ISSeP	SM	10-09-14	1	1	0
60	LES VAUX	52/3/8/004	150963	110387	PF	ISSeP	SM	10-09-14	1	1	0
61	HEMPTINNE	53/5/4/001	163931	101994	PT	ISSeP	SM	10-09-14	1	1	0
62	SAINT GERARD BURE	53/2/4/040	172170	113945	PF	ISSeP	SM	10-09-14	1	1	0
63	PIEZO 3 ETUDE E-S-M	53/2/6/004	175828	112760	PF	ISSeP	SM	22-09-14	1	1	1
64	PUITS TERRAIN DE SPORTS	53/3/7/001	178645	110139	PF	ISSeP	SM	22-09-14	1	1	1
65	FALAEN	53/3/8/004	181655	109205	PF	ISSeP	SM	22-09-14	1	1	1
66	PUITS ROSTENNE	53/8/1/002	186200	107120	PF	ISSeP	SM	15-09-14	1	1	1
67	CARRIERE LEFFE P1	53/8/1/003	188515	106835	PF	ISSeP	SM	15-09-14	1	1	1
68	CHAFORT	53/8/6/002	193285	102470	PF	ISSeP	SM	15-09-14	1	1	1
69	Chevetogne - Enhet	54/2/7/017	202461	101829	PF	ISSeP	SM	15-09-14	1	1	1

70	HAPPE-CHAPOIS PZ2	54/6/2/004	205902	105066	PF	ISSeP	SM	10-09-14	1	1	1
71	VYLE	48/7/2/020	214650	127120	XESO	ISSeP	SM	8-09-14	1	1	0
72	CPONTMARTIN	49/2/7/007	235770	130296	PX	ISSeP	SM	8-09-14	1	1	0
73	SPRIMONT CHANXHE	49/2/5/017	237068	132839	XESU	ISSeP	SM	8-09-14	1	1	0
74	NEBLON Pz1	49/5/4/015	226153	124880	PF	ISSeP	SM	15-09-14	1	1	1
75	JALLET HODOUM FORAGE F5	48/6/5/003	206350	123725	PF	ISSeP	SM	9-09-14	1	1	0
76	ASSESE	48/5/7/006	194976	118699	PF	ISSeP	SM	8-09-14	1	1	0
77	SOHEIT TINLOT FORAGE ULG	48/8/2/002	221473	128117	PF	ISSeP	SM	15-09-14	1	1	1
78	VILLERS-AUX-TOURS HESTREUX FORAGE F9	49/1/5/008	230988	133540	PF	ISSeP	SM	16-09-14	1	1	1
79	FORAGE FPMS 9 PATARD	52/8/4/163	155836	102615	PF	ISSeP	SM	23-09-14	1	1	1
80	LES SAURTIAS	54/1/7/003	194176	110655	PF	ISSeP	SM	8-09-14	1	1	0
81	SCHALTIN	54/2/2/045	204801	116547	PF	ISSeP	SM	9-09-14	1	1	1
82	SPARMONT HS04Rbiotur	49/5/3/002	231430	127740	DR	ISSeP	NO3	8-09-14	0 (Forme de l'azote)	0	0
83	CASTILLON FONTAINE	52/7/5/012	148900	104000	PT	ISSeP	NO3	10-09-14	0 (Forme de l'azote)	0	0

2. Description de la méthode statistique 'SOMs'

Les méthodes d'analyse par statistiques multivariées sont de plus en plus utilisées dans l'étude des processus géochimiques des eaux naturelles. Elles permettent de mettre en évidence des corrélations entre paramètres dans les systèmes hydrogéologiques qui présentent des dynamiques hydrochimiques complexes et dépendantes de plusieurs processus s'influençant les uns les autres.

Une méthode statistique multivariée et non linéaire a été appliquée afin d'explorer le jeu de données, les matrices auto-organisantes ou SOMs en anglais (Kohonen, 2001). La méthode des SOMs est un algorithme utilisant un réseau de neurones artificiels basé sur un apprentissage non supervisé. La technique permet une visualisation des corrélations entre paramètres et ainsi que de séparer le jeu de données en différents groupes de composition chimique similaire (Peeters *et al.*, 2007).

Dans la zone étudiée, des liens sont recherchés entre la localisation spatiale des groupes, les corrélations entre les paramètres et les processus géochimiques. La méthode des SOMs permet de trouver des relations non linéaires complexes (Kohonen, 2001). Malgré les transformations appliquées aux données lors de l'utilisation de l'ACP et de l'AF, l'utilisation d'une technique non-linéaire telle que les SOMs dépasse les possibilités des méthodes linéaires, notamment lors de l'utilisation de nombreuses données hydrogéochimiques (Gamble et Babbar-Sebens, 2012).

Le résultat final produit par l'algorithme des SOMs est une matrice de dimension 2, 'm×n'. La matrice contient généralement plus de nœuds (m×n) que le nombre d'échantillons. Chaque échantillon est associé au nœud avec la composition chimique la plus proche. Les échantillons placés à proximité les uns des autres dans la matrice présentent généralement le même type de composition chimique. Les échantillons dont la composition chimique est très proche peuvent être positionnés sur le même nœud. La matrice résultante est affichée à l'aide de 2 images : la matrice U et les matrices des composants (Vesanto *et al.*, 2000).

La matrice U montre les distances entre chaque nœud et ses voisins (compositions similaires ou très différentes). De la matrice U, des groupes peuvent être créés automatiquement en utilisant l'algorithme des SOMs (Ultsh et Hermann, 2005). Ce type de représentation permet également d'identifier facilement un échantillon à la composition chimique atypique.

La matrice des composants représente les concentrations de chaque paramètre dans la matrice à 2 dimensions (Ultsh et Hermann, 2005). Le nombre de matrice des composants est égal au nombre de paramètres utilisés. Les concentrations sont représentées par une gamme de couleur. Dans cette étude, les nœuds en bleu sont associés aux concentrations les plus faibles tandis que les nœuds rouges correspondent aux concentrations les plus élevées. La comparaison entre matrices des composants est utilisée pour trouver des corrélations entre paramètres en se basant sur la ressemblance entre les matrices. Les paramètres corrélés présentent des concentrations élevées (en rouge) et faibles (en bleu) dans les mêmes zones des matrices respectives. La composition chimique de chaque groupe est dérivée des matrices des composants, de la position de chaque groupe dans la matrice U et des concentrations de chaque zone au niveau des matrices des composants.