

 Geo³- Hydrogéologie - Département ArGENCo (Architecture, Géologie, Environnement et Constructions) Université de Liège
 Département de Géologie Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix à Namur
 Cellule d'Hydrogéologie - Département GFA (Géologie Fondamentale et Appliquée) Faculté Polytechnique de Mons

Convention RW et SPGE – AQUAPOLE

**Caractérisation hydrogéologique et support à la mise en œuvre de la Directive Européenne
2000/60 sur les masses d'eau souterraine en Région Wallonne**

Délivrable D4.1.

Rapport relatif aux échantillonnages complémentaires des éléments majeurs

Sommaire

1. Introduction	6
2. Protocoles d'échantillonnage	7
3. Protocoles d'analyse et définitions des paramètres	8
4. Localisation et distribution spatiale des points de prélèvement	10
5. Distribution des paramètres physico-chimiques	15
5.1. Qualité des analyses	15
5.2. Comparaison « été – hiver »	16
5.2.1. Données Synclin'Eau	17
5.2.2. Données ISSeP	18
5.3. Distributions des paramètres physico-chimiques (ESO)	20
5.3.1. Le pH (mesuré en laboratoire)	22
5.3.2. La conductivité électrique (mesurée au laboratoire)	22
5.3.3. Les différentes duretés	23
5.3.4. L'indice de Langelier	25
5.3.5. Eléments majeurs	25
5.3.6. Caractérisation chimique rapide d'une eau	27
5.3.7. Rapports ioniques	28
5.3.8. Cations et anions principaux	31
5.4. Distributions des paramètres physico-chimiques (ESU)	34
5.5. Interprétations des résultats	35
6. Diagrammes de base	40
6.1. Diagrammes de Piper	40
6.1.1. Rappel théorique	40
6.1.2. Résultats et interprétations	41
6.2. Diagrammes de Stiff	42
6.3. Diagrammes de Schoeller	43
7. Matrices de corrélation simple	45
7.1. Traitement des données	45
7.2. Résultats	45
7.3. Interprétations	46
8. Aspects cartographiques	49
8.1. Le pH	49
8.2. La conductivité électrique	49
8.3. La dureté totale	50
8.4. $[Ca^{++}]$	50
8.5. $[Mg^{++}]$	50
8.6. $[Na^+]$	50
8.7. $[K^+]$	50
8.8. $[Fe\ total]$	50
8.9. $[Mn^{++}\ total]$	50
8.10. $[HCO_3^-]$	51
8.11. $[Cl^-]$	51
8.12. $[F^-]$	51
8.13. $[NO_3^-]$	51
8.14. $[SO_4^{--}]$	51
8.15. $[SiO_2]$	51
9. Analyse en composantes principales (ACP)	52
9.1. Principe	52

9.2. Résultats	52
9.3. Conclusions	56
10. Matrices auto organisantes (SOMs)	57
10.1. Présentation de la méthode	57
10.2. Traitement des jeux de données	59
10.3. Interprétations	61
10.4. Agrégation	62
11. Conclusions	68
12. Perspectives	69
13. Ouvrages de références	69
14. Annexes	69

Liste des figures

Figure 1 : Répartition des échantillons à travers les différentes masses d'eau (%).....	12
Figure 2 : Répartition des échantillons à travers les différentes masses d'eau (%).....	12
Figure 3 : Pourcentage d'échantillons prélevés dans les différents groupes (%).....	13
Figure 4 : Pourcentage d'échantillons prélevés dans les différents groupes (%).....	13
Figure 5 : Carte des points échantillonnés en juillet-août 2007.	14
Figure 6 : Carte des points échantillonnés en novembre 2007.	14
Figure 7 : Diagrammes de dispersion "été - hiver" des différents paramètres physico-chimiques.	17
Figure 8 : Diagrammes de dispersion "été - hiver" des différents paramètres physico-chimiques.	18
Figure 9 : Diagrammes de dispersion "été - hiver" du paramètre pH.....	19
Figure 10 : Diagrammes de dispersion de l'indice de Langelier.....	19
Figure 11 : Distribution des différents paramètres pour la deuxième campagne d'analyse (hiver).	21
Figure 12 : Distribution du pH Lab.....	22
Figure 13 : Distribution de la conductivité électrique.....	23
Figure 14 : Distribution de la dureté totale.	24
Figure 15 : Distribution de la dureté permanente.....	24
Figure 16 : Distribution de la dureté temporaire.	24
Figure 17 : Distribution de l'indice de Langelier.....	25
Figure 18 : Distribution de $[\text{NO}_3^-]$	26
Figure 19 : Distribution de $[\text{SO}_4^{2-}]$	27
Figure 20 : Distribution du rapport ionique $[\text{Mg}^{++}]$ sur $[\text{Ca}^{++}] + [\text{Mg}^{++}]$	28
Figure 21 : Distribution du rapport ionique $[\text{K}^+]$ sur $[\text{Na}^+] + [\text{K}^+]$	29
Figure 22 : Distribution du rapport ionique $[\text{CO}_3^{2-}]$ sur $[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]$	30
Figure 23 : Diagramme de distribution « théorique » des espèces carbonatées en fonction du pH.	30
Figure 24 : Diagramme de distribution des espèces carbonatées du jeu « été » en fonction du pH.	30
Figure 25 : Distribution du rapport ionique $[\text{HCO}_3^-]$ sur $[\text{Ca}^{++}]$	31
Figure 26 : Scatterplots de la teneur en calcium en fonction de la teneur totale en cations.	32
Figure 27 : Scatterplots de la teneur en HCO_3^- en fonction de la teneur totale en anions.	32
Figure 28 : Scatterplot de la teneur en calcium en fonction de la teneur totale en cations.....	33
Figure 29 : Diagramme de Piper (Fetter, 2001).	40
Figure 30 : Légende des diagrammes de Piper.....	41
Figure 31 : Diagramme de Piper (M011, été).	41
Figure 32 : Diagramme de Piper (M011, hiver).....	41
Figure 33 : Diagramme de Piper (M012, été).	42
Figure 34 : Diagramme de Piper (M012, hiver).....	42
Figure 35 : Diagramme de Piper (M021, été).	42
Figure 36 : Diagramme de Piper (M021, hiver).....	42
Figure 37 : Diagramme de Stiff pour l'échantillon "PZ4 - Petit Avin" (ULGGEO00_18012).....	43
Figure 38 : Diagramme de Schoeller des éléments majeurs des eaux souterraines (été).	44
Figure 39 : Exemple de carte de classes pour la conductivité électrique (été et ESO).....	49
Figure 40 : ACP sur les résultats d'analyse de l'échantillonnage majeur réalisé en été 2007.....	53
Figure 41 : Mise en évidence de la masse d'eau RWM011 dans les résultats de l'ACP (été).	54
Figure 42 : ACP sur les résultats d'analyse de l'échantillonnage majeur réalisé en hiver 2007.	54
Figure 43 : Mise en évidence de la masse d'eau RWM011 dans les résultats de l'ACP (hiver).....	55
Figure 44 : Représentation par campagne (été – hiver) de l'ACP.....	55
Figure 47 : Exemple de matrice U (Germano, 1999).	57
Figure 48 : SOMs (ESO, été).	60
Figure 49 : Agrégation en deux groupes par l'algorithme du KMEAN des points de la matrice U.	63
Figure 50 : Agrégation en trois groupes par l'algorithme du KMEAN des points de la matrice U.....	64

Liste des tableaux

Tableau 1 : Nombre de prélèvements réalisés lors des deux campagnes d'analyses.....	10
Tableau 2 : Fusion de différents codes « nappe » en une seule unité hydrogéologique	11
Tableau 3 : Tendances moyennes des concentrations en éléments majeurs.	43
Tableau 4 : Matrice de corrélation pour tous les paramètres mesurés.	47
Tableau 5 : Matrice de corrélation allégée.	48
Tableau 6 : Classement des échantillons dans les deux groupes.....	63
Tableau 7 : Classement des échantillons dans les trois groupes.	64
Tableau 8 : Coordonnées des deux centroïdes créés par l'algorithme du KMEAN.	65
Tableau 9 : Tendances moyennes de chaque unité hydrochimique.	67

1. Introduction

Cette étude a pour but principal de caractériser l'hydrochimie des trois masses d'eau souterraine (MESO) RWM011, RWM012 et RWM021 afin de mettre en évidence des caractéristiques spécifiques aux MESO mais aussi et surtout aux unités hydrogéologiques qui les composent. Notre approche a consisté en l'échantillonnage et en l'analyse chimique de points d'eaux souterraines (ESO) et d'eaux de surface (ESU) dans les trois MESO précitées. Ces campagnes d'échantillonnage, réalisées par les trois équipes du projet, présentent un complément d'informations aux données recueillies par l'ISSeP sur le réseau patrimonial de surveillance qualitative des eaux souterraines ainsi qu'à celles fournies réglementairement à l'Administration par les producteurs/distributeurs d'eau potable.

Le deuxième objectif de ce travail est d'identifier d'éventuelles variations saisonnières dans l'hydrochimie des nappes considérées. Dans ce but, deux campagnes d'échantillonnage ont été réalisées à des périodes différentes. La première a été effectuée durant la période estivale (de juillet à août 2007) tandis que la seconde a été réalisée durant le mois de novembre 2007. Cela nous a permis de disposer de données hydrochimiques en fonction de la période et donc de visualiser d'éventuelles modifications de la chimie.

Les données acquises, nous avons utilisé différentes approches pour (1) caractériser l'hydrochimie des diverses unités hydrogéologiques composant les MESO ; (2) identifier les variations saisonnières de la chimie ou encore, (3) identifier d'éventuelles pollutions des eaux souterraines. Parmi ces approches, une étude statistique complète reprenant l'analyse des distributions et des corrélations, la réalisation de diagrammes de base ainsi qu'une étude cartographique ont été réalisées sur notre jeu de données.

Le traitement statistique de base a donc servi à mettre en évidence les distributions de chaque paramètre physico-chimique ainsi que les corrélations pouvant exister entre eux. D'autres techniques comme l'analyse en composantes principales (ACP) et l'utilisation de matrices auto organisantes (SOMs) nous ont permis d'identifier les paramètres discriminants et les propriétés hydrochimiques des différentes unités hydrogéologiques.

Le présent rapport contient les résultats des différentes méthodes d'interprétation utilisées dans cette étude. Il suit le plan suivant :

- Protocoles d'échantillonnage.
- Protocoles d'analyse.
- Localisation et distribution spatiale des points de prélèvements.
- Distributions des paramètres physico-chimiques.
- Diagrammes de base.
- Matrices de corrélations simples.
- Aspects cartographiques.
- Analyse en composantes principales (ACP).
- Matrices auto organisantes (SOMs).
- Conclusions.
- Perspectives.

2. Protocoles d'échantillonnage

Deux campagnes d'échantillonnage ont été réalisées par les trois équipes du projet en 2007 (juillet-août puis novembre) dans le but d'étudier les modifications saisonnières de l'hydrochimie. La première nous a permis de collecter 196 échantillons (160 ESO et 36 ESU) tandis que la deuxième comptabilise 239 échantillons (202 ESO et 37 ESU). Parmi ces points de prélèvements, 156 points (ESO) ont servi de base commune aux deux campagnes afin de pouvoir visualiser d'éventuels changements hydrochimiques dans les eaux souterraines.

Pour chaque type de points, deux échantillons de 200 ml ont été prélevés. Le premier concerne l'analyse des anions majeurs et des propriétés physico-chimiques de l'eau (pH, dureté, conductivité électrique ...). Le deuxième échantillon, auquel a été ajouté 2 ml d'une solution d'acide chlorhydrique (pH = 4), sert à maintenir les cations en solution et a donc servi à l'analyse des cations majeurs.

Les protocoles utilisés lors de l'échantillonnage sont différents suivant le type de points de prélèvement. On distingue ainsi d'une part les sections d'eaux de surface, les sources et les émergences et d'autre part les puits et les piézomètres.

La première catégorie a été échantillonnée par la prise directe des deux prélèvements. Une mesure de paramètres in situ (pH, T°, conductivité électrique spécifique) a également été effectuée à chaque point de prélèvement grâce à l'utilisation d'une sonde multiparamétrique.

Pour la deuxième catégorie de points de prélèvement, les échantillons relatifs aux puits de fermes ont été recueillis au robinet après avoir effectué une vidange de la tuyauterie. Aucune mesure in situ n'a été réalisée pour ces échantillons.

Les piézomètres ont été échantillonnés par pompage. Pour ce faire, il est d'usage courant de pomper de 3 à 5 fois le volume de la colonne d'eau du puits afin d'obtenir une eau caractéristique de la nappe. En pratique, cette opération est trop longue. Il a donc été décidé de pomper jusqu'à la stabilisation des paramètres (pH, T° et conductivité électrique) mesurés in situ par une sonde multiparamétrique avant de prendre les deux échantillons d'eau.

Enfin, les échantillons ont été placés au frais en attendant d'être analysés par le laboratoire de chimie en phase aqueuse de l'Unité d'Hydrogéologie et de Géologie de l'Environnement de l'Université de Liège.

3. Protocoles d'analyse et définitions des paramètres

Les différents échantillons collectés par les trois équipes du projet ont été analysés à l'Université de Liège au sein du Laboratoire de chimie en phase aqueuse de l'Unité d'Hydrogéologie et de Géologie de l'Environnement.

Les paramètres suivants y ont été mesurés :

- Les concentrations en Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ , K^+ , Fe^{+++} soluble, Fer total, Mn^{++} soluble, Mn^{++} total et NH_4^+ pour les cations.
- Les concentrations en Cl^- , F^- , SO_4^{--} , NO_3^- , NO_2^- , H_2PO_4^- , CO_3^{--} et HCO_3^- pour les anions.
- Les concentrations en CO_2 libre et en SiO_2 .
- Le pH, le pH de saturation (pHs), l'indice de Langelier, la conductivité/résistivité électrique, les duretés et enfin l'alcalinité de l'eau.
- La balance ionique de chaque échantillon.

Une série de définitions sur les différents paramètres analysés et utilisés dans cette étude est proposée ci-après. Les méthodes d'analyse s'y rapportant sont brièvement expliquées.

- La **conductivité électrique** est l'expression numérique de l'aptitude de l'eau à conduire le courant électrique. Elle est mesurée à l'aide d'un conductivimètre. La conductivité électrique est généralement exprimée en $\mu\text{S}/\text{cm}$. La mesure de ce paramètre permet de se faire une idée sur la charge minérale dissoute dans l'eau.
- La **résistivité électrique** est l'inverse de la conductivité électrique. Elle est actuellement peu utilisée en hydrochimie, c'est pourquoi la conductivité électrique lui sera préférée dans cette étude. En général, la résistivité électrique s'exprime en $\Omega.\text{cm}$.
- Le **pH** est le cologarithme de l'activité en ions H_3O^+ . Ce paramètre mesure le degré d'acidité du milieu. En laboratoire, il représente la mesure de la différence de potentiel entre une électrode indicatrice de verre par rapport à une électrode de référence au calomel.
- Le **pH de saturation** ou **pHs** est le pH d'équilibre qu'atteindrait l'échantillon si on le laissait en contact avec du CaCO_3 pur.
- L'**indice de Langelier** est égal à $\text{pH} - \text{pHs}$. S'il est négatif, l'eau dispose d'un caractère « agressif ». Par contre, si cet indice est positif, l'eau possède un caractère « incrustant ». Enfin une eau dont l'indice de Langelier est nul est dite « inerte ».
- La **dureté totale** ou Titre Hydrotimétrique 'TH' correspond à la somme des concentrations en calcium et en magnésium. La dureté d'une eau est souvent exprimée en degré français ($^\circ\text{fr}$) qui vaut $1/5^{\text{ème}}$ de milliéquivalent de concentration en CaCO_3 .

La dureté totale est généralement déterminée par l'une des deux techniques suivantes :

- Absorption atomique de flamme du Ca^{++} et du Mg^{++} , en deux manipulations séparées.
- Titration potentiométrique de la somme des ions Ca^{++} et Mg^{++} par EDTA à un pH de 8.5 et détection du terme de la titration à l'aide d'une électrode spécifique au calcium.

Suivant la valeur croissante de la dureté totale de l'eau, on peut la qualifier de 'très douce', 'douce', 'moyennement dure', 'dure' et 'très dure'.

- La **dureté permanente** ou dureté non carbonatée 'P' est la dureté qui persiste après ébullition de l'eau, c'est-à-dire après précipitations des carbonates.
- La **dureté temporaire** est la différence entre la dureté totale et la dureté permanente ou encore la somme des concentrations en carbonates et en bicarbonates. Il s'agit donc de la dureté qui disparaît avec l'ébullition de l'eau.
- Le **titre alcalimétrique** 'TA' correspond uniquement à la somme des carbonates alcalins.
- Le **titre alcalimétrique complet** 'TAC' correspond à la somme des alcalinités carbonatée et bicarbonatée. Le TA et le TAC s'expriment, tout comme la dureté de l'eau, en degré français (°fr).

Après cette série de définitions, on peut déjà constater que certains paramètres sont étroitement liés. Ainsi, des variables comme la conductivité et la résistivité électrique sont simplement l'inverse l'une de l'autre. La dureté temporaire, le TAC ou encore la concentration en ions HCO_3^- présenteront certainement des corrélations très fortes entre eux. On pourra également s'attendre à des relations (non linéaires) entre l'indice de Langelier, le pH et le p_{Hs} ou entre le pH et la concentration en CO_2 libre. Il suffit de retourner à la définition de ces paramètres pour s'en convaincre.

Nous avons choisi de présenter les résultats liés au pH mesuré en laboratoire (pH Lab) et non pas au pH mesuré in situ (pH in situ). La principale raison de ce choix vient du fait que seulement 85 % des échantillons ont fait l'objet d'une mesure in situ (cf. chapitre précédent). Nous avons donc utilisé la variable dont le set de données était le plus important. Les relations entre le pH in situ et le pH Lab ont toutefois été étudiées au chapitre 5.

4. Localisation et distribution spatiale des points de prélèvement

La localisation des points échantillonnés est présentée à la Figure 5 pour les prélèvements relatifs à la période juillet-août 2007 et à la Figure 6 pour la période novembre 2007. Ces cartes sont reprises en annexes dans un format A3. Chaque échantillon y est numéroté pour retrouver facilement l'information (code BD Hydro, coordonnées ...) dans les deux tableaux associés (cf. annexes).

Le Tableau 1 reprend le nombre de prélèvements réalisés dans chacune des trois masses d'eau concernées. Les échantillons d'eaux de surface y sont dissociés de ceux des eaux souterraines. La masse d'eau RWM021 a été plus échantillonnée que les deux autres (Figure 1 et Figure 2), du fait de sa plus grande superficie et du plus grand nombre d'ouvrages existants.

La majorité des échantillons concernent les eaux souterraines (sources à l'émergence ou ouvrages de prise d'eaux souterraines). Seuls 1/6^{ème} des échantillons analysés proviennent d'eaux de surface.

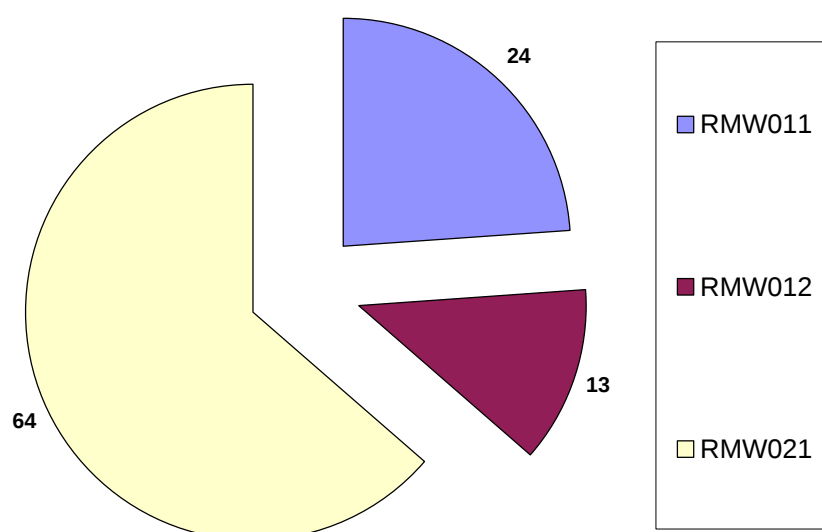
La Figure 3 et la Figure 4 montrent la répartition des échantillons prélevés dans les différentes unités hydrogéologiques composant les masses d'eau étudiées. Pour ce faire, une fusion de certaines nappes (via regroupement de différents codes « nappe ») a été réalisée (Tableau 2).

Tableau 1 : Nombre de prélèvements réalisés lors des deux campagnes d'analyses.

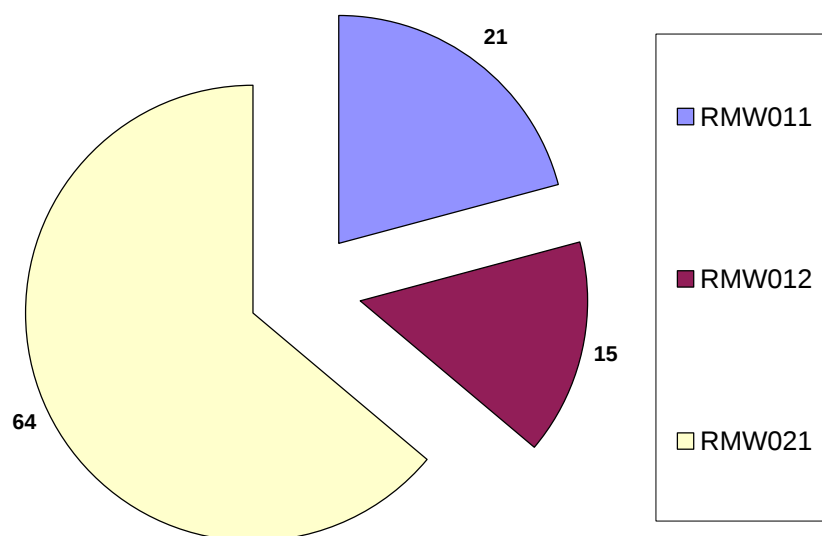
		ESO	ESU	Total
Juillet 2007	RWM011	38	2	40
	RWM012	20	3	23
	RWM021	102	31	133
	Total	160	36	196
Novembre 2007	RWM011	42	1	43
	RWM012	31	4	35
	RWM021	129	32	161
	Total	202	37	239

Tableau 2 : Fusion de différents codes « nappe » en une seule unité hydrogéologique

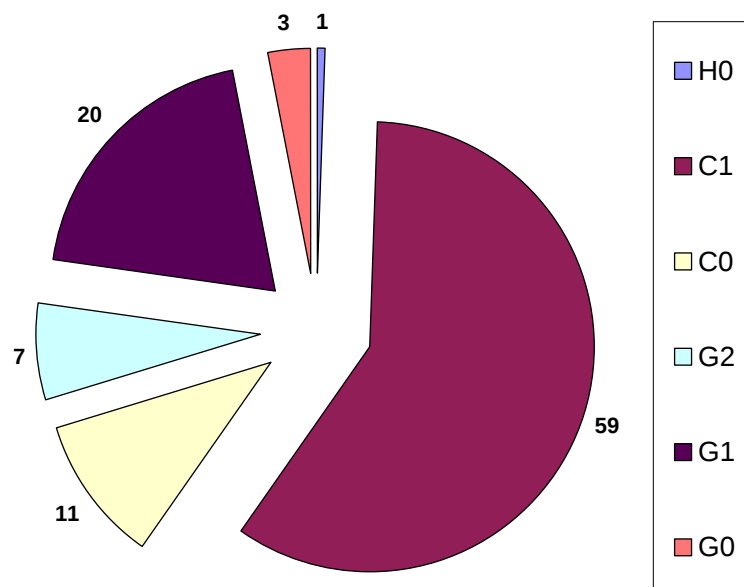
Code "Nappe"	Unité	Appellation BD Hydro	Lithologie
701	H0	Terrains houillers indifférenciés	Houiller
704	C1	Calcaires carbonifères du bord nord du Bassin de Namur	Calcaires
705	C1	Calcaires carbonifères du bord sud du Bassin de Namur	Calcaires
707	C1	Calcaires carbonifères du Bassin de Dinant	Calcaires
801	C0	Calcaires dévoniens du bord nord du Bassin de Namur	Calcaires
802	C0	Calcaires dévoniens du bord sud du Bassin de Namur	Calcaires
804	C0	Calcaires dévoniens du Bassin de Dinant	Calcaires
805	G2	Massif schisto-gréseux de l'Ardenne (Gd-Sg-Em-Co)	Grès/schistes
807	G2	Massif schisto-gréseux du Bassin de Dinant (Gd-Sg-Em-Co)	Grès/schistes
808	G1	Massif schisto-gréseux du Bassin de Namur (Fr-Fa)	Grès/schistes
810	G1	Massif schisto-gréseux du Bassin de Dinant (Fr-Fa)	Grès/schistes
901	G0	Cambro-silurien de l'Ardenne : nappe d'altération superficielle	Grès/schistes
902	G0	Cambro-silurien de l'Ardenne : nappe des fissures profondes	Grès/schistes
903	G0	Cambro-silurien du Massif du Brabant : nappe d'altération superficielle	Grès/schistes
904	G0	Cambro-silurien du Massif du Brabant : nappe des fissures profondes	Grès/schistes



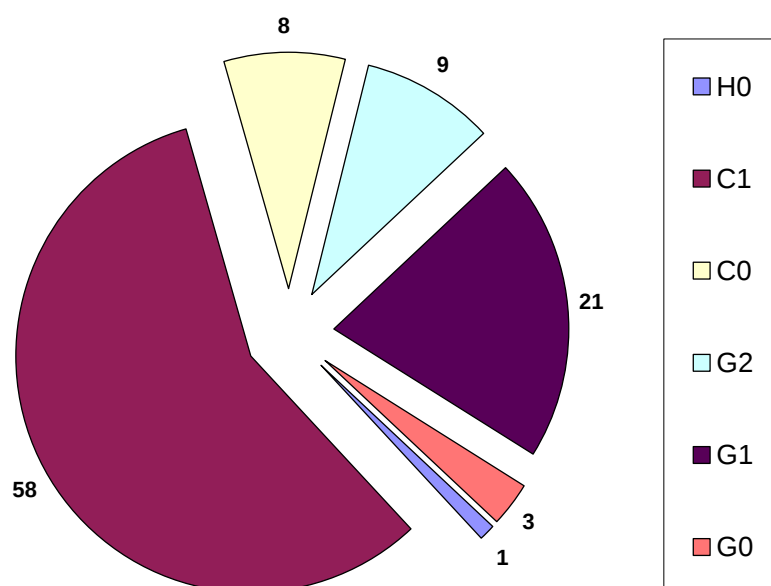
**Figure 1 : Répartition des échantillons à travers les différentes masses d'eau (%).
Juillet 2007.**



**Figure 2 : Répartition des échantillons à travers les différentes masses d'eau (%).
Novembre 2007.**



**Figure 3 : Pourcentage d'échantillons prélevés dans les différents groupes (%).
Juillet 2007.**



**Figure 4 : Pourcentage d'échantillons prélevés dans les différents groupes (%).
Novembre 2007.**

Réseau de caractérisation - Juillet-Août 2007

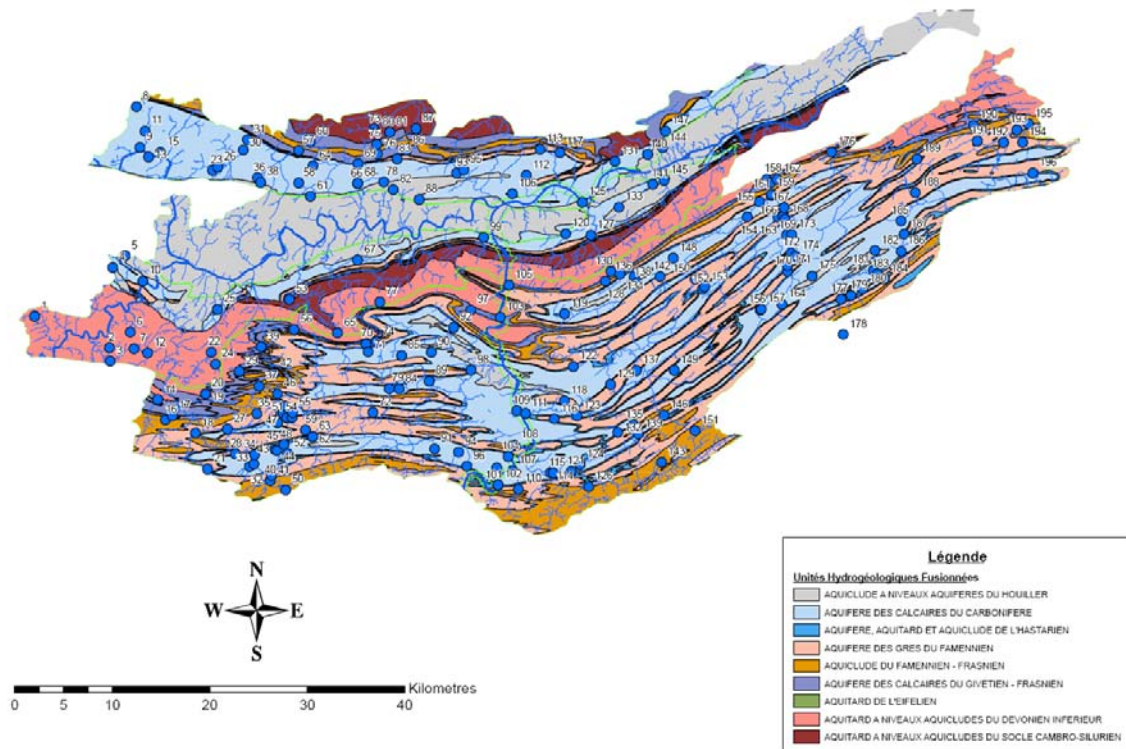


Figure 5 : Carte des points échantillonnés en juillet-août 2007.

Réseau de caractérisation - Novembre 2007

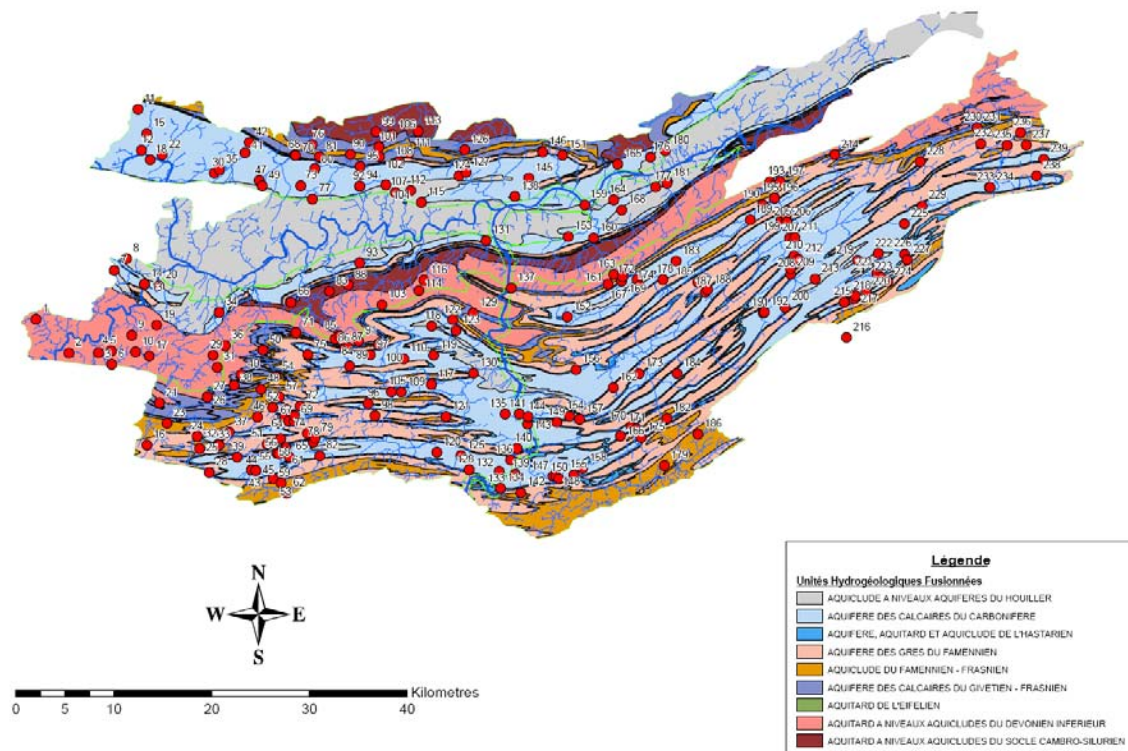


Figure 6 : Carte des points échantillonnés en novembre 2007.

5. Distribution des paramètres physico-chimiques

Les différents échantillons composant le jeu de données (échantillons de l'ISSeP et des équipes du projet) ont été classés suivant leur appartenance aux eaux souterraines (ESO) ou aux eaux de surface (ESU) afin de les traiter séparément.

Cette classification est nécessaire car les eaux de surface ne montrent pas les mêmes propriétés physico-chimiques que les eaux souterraines. Même si elles sont alimentées en partie par ces dernières tout au long du trajet des ruisseaux et rivières, leurs propriétés dépendent également des eaux de ruissellement et des eaux de pluie (phénomène de dilution) et des eaux d'égouttage (apport de différents composants d'origine anthropique).

Le traitement des données relatives aux eaux souterraines a montré quelques anomalies ponctuelles au niveau des concentrations en certains éléments majeurs. Ces valeurs extrêmes (aussi appelées « outliers » dans la suite de cette étude) ont été retirées du set de données ESO initial dans le but de limiter leur impact sur la construction des histogrammes ou sur les coefficients de corrélations. Ils seront cependant réintégrés au jeu de données lors de l'étude des diagrammes de base (cf. chapitre 6) et de l'étude cartographique (cf. chapitre 8).

Bien que les valeurs extrêmes aient été retirées du set de données, nous avons préféré utiliser la notion de médiane au lieu de la moyenne arithmétique, cette dernière étant peu robuste aux outliers. Pour rappel, la médiane correspond au percentile 50.

5.1. Qualité des analyses

Ce chapitre a pour but de montrer la fiabilité des analyses effectuées et donc des résultats issus des différentes méthodes d'interprétations qui sont exposées dans la suite de cette étude.

Le paramètre que l'on utilise pour « mesurer » la qualité des analyses est la balance ionique ou CBE (pour Charge Balance Error), c'est-à-dire le pourcentage d'erreur sur les teneurs en anions et en cations. Le CBE se calcule comme suit :

$$CBE(\%) = 100(\%) \frac{\sum([cations]) - \sum([anions])}{\sum([cations]) + \sum([anions])} \quad (\text{Fetter, 2001})$$

La relation précédente montre que plus la balance ionique est faible, plus les analyses seront fiables. En effet, un CBE faible (en valeur absolue) veut dire que les teneurs en ions n'ont pas été sous ou surestimées. On ne peut cependant pas en conclure qu'il n'existe aucune erreur car on pourrait très bien imaginer que les erreurs cationiques ou anioniques se compensent mutuellement.

La distribution du CBE suit une loi normale centrée sur 1% environ pour chacune des deux campagnes. Aucune valeur ne dépasse la barre de 5%. On peut dès lors considérer que les analyses sont très fiables et que les résultats donnés dans les prochains chapitres le sont également.

5.2. Comparaison « été – hiver »

Dans l'optique de montrer la variabilité des différents paramètres physico-chimiques au cours du temps, nous avons opté pour la construction de diagrammes de dispersion (ou de corrélation). Il s'agit de diagrammes dans lesquels on porte une variable Y en fonction d'une autre variable X afin de visualiser d'éventuelles corrélations.

Dans le cas de ce chapitre, les variables X et Y sont le même paramètre (pH, conductivité électrique, $[Ca^{++}]$, $[Cl^-]$...) mais dont l'échantillon a été prélevé à des périodes différentes. Il va de soi que ces deux échantillons concernent le même point de prélèvement.

Deux sets de données différents reprenant les échantillons d'eaux souterraines ont été créés. Le premier est constitué des échantillons « été 2007 » et « hiver 2007 » des différentes équipes du projet (156 points). Le second groupe reprend les échantillons « hiver 2006 » et « été 2007 » de l'ISSeP (30 points). En effet, vu que les échantillons n'ont pas été prélevés à la même période par l'ISSeP et les équipes Synclin'Eau, nous nous devons de les analyser séparément.

Les graphiques sont présentés à la Figure 7 (Synclin'Eau) et à la Figure 8 (ISSeP). Sur chaque figure a été portée la droite d'équation « $y = x$ » sur laquelle tous les points devraient se reporter s'il n'y avait aucun changement dans la chimie des eaux souterraines avec le temps.

On constate que la dispersion des valeurs n'est pas trop grande entre les échantillons prélevés en été et ceux prélevés en hiver, ce qui nous amènera à n'utiliser qu'un seul jeu de données (nous prendrons alternativement le set « été » ou le set « hiver ») lors des analyses de corrélation (matrice de corrélation, ACP et SOMs).

Bien que les différences soient généralement minces, on constate cependant une légère dispersion des paramètres reliés aux carbonates de calcium. Les valeurs du pH Lab sont, par contre, assez sensibles à la période d'échantillonnage alors que les valeurs du pH in situ ne le sont pas (Figure 9). Ceci peut s'expliquer par le biais engendré par la mesure au laboratoire. En effet, une partie du CO_2 libre va s'échapper et induire une augmentation du pH et la formation de CO_3^{2-} . Cela rend d'ailleurs l'eau légèrement incrustante (cf. Indice de Langelier, Figure 10) comme si l'on se trouvait dans un réseau de distribution d'eau. Une autre hypothèse de cette translation des valeurs vers des pH plus basique en hiver serait due aux conditions dans lesquelles les échantillons ont été maintenus avant analyses. Il suffit de se rappeler que la solubilité du CO_2 diminue légèrement avec l'augmentation de la température ou encore que ce dernier peut facilement s'échapper si l'échantillon est aéré ... Cette dispersion est plus visible dans les données Synclin'Eau que dans les ISSeP.

On constate également que les concentrations en ions fluor (F^-), en ions ammonium (NH_4^+), en nitrites (NO_2^-) et en phosphates ($H_2PO_4^-$) sont généralement inférieures à la limite de détection pour l'une des deux périodes, voire les deux.

5.2.1. Données Synclin'Eau

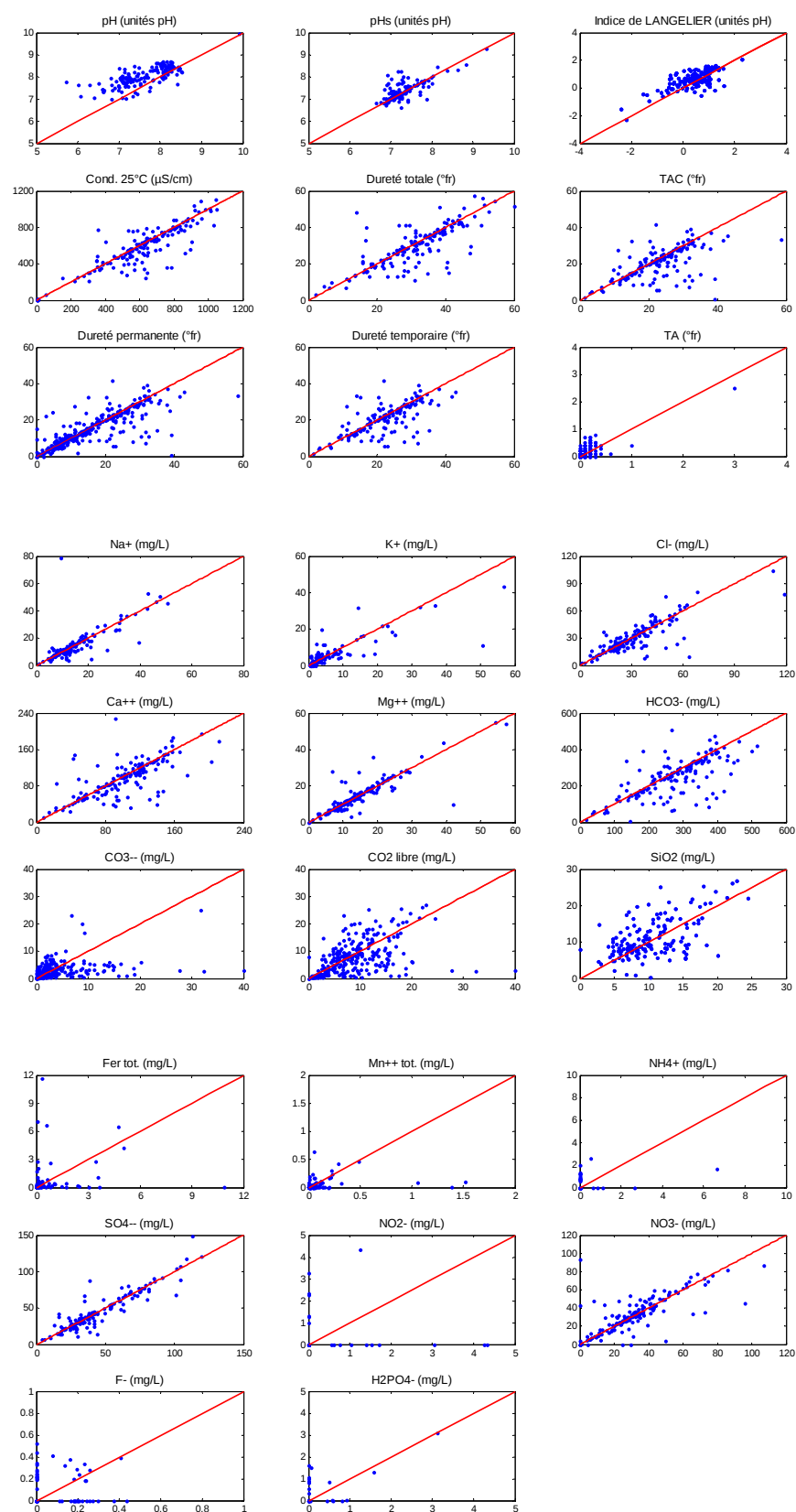


Figure 7 : Diagrammes de dispersion "été - hiver" des différents paramètres physico-chimiques. ESO, Synclin'Eau.

5.2.2. Données ISSeP

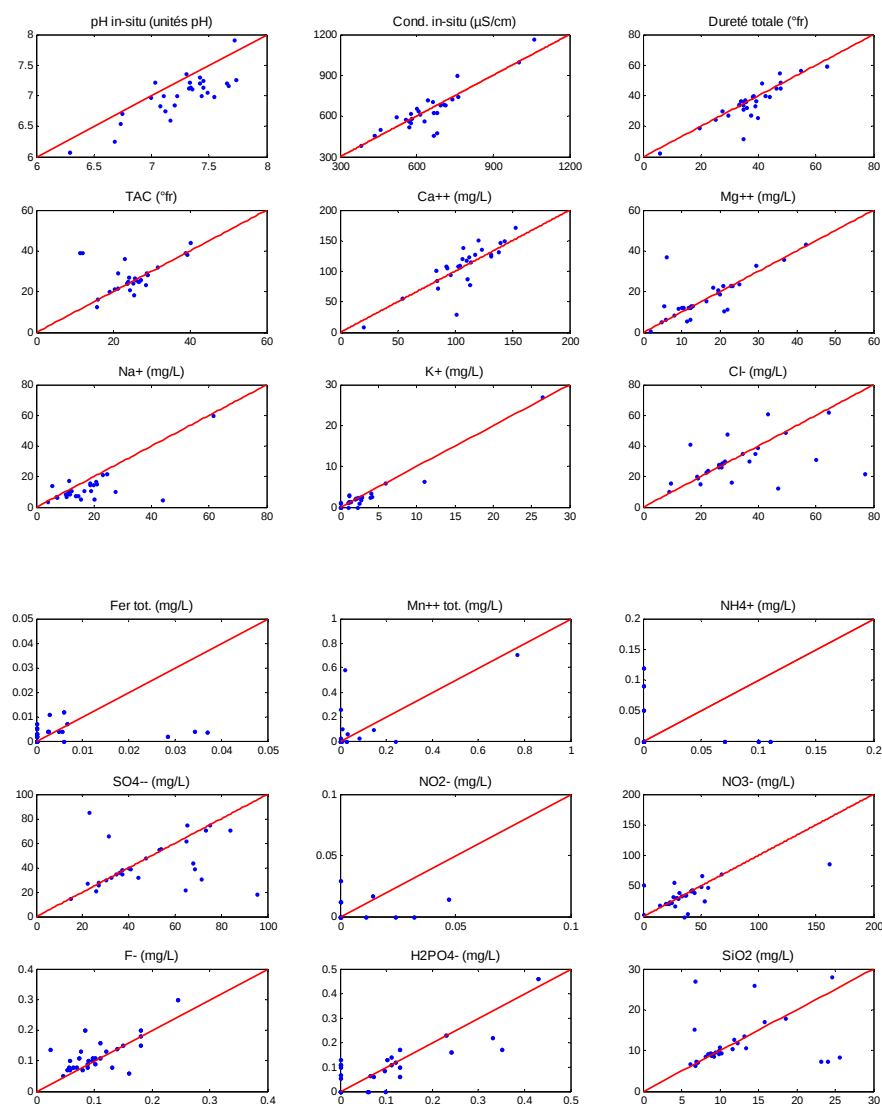
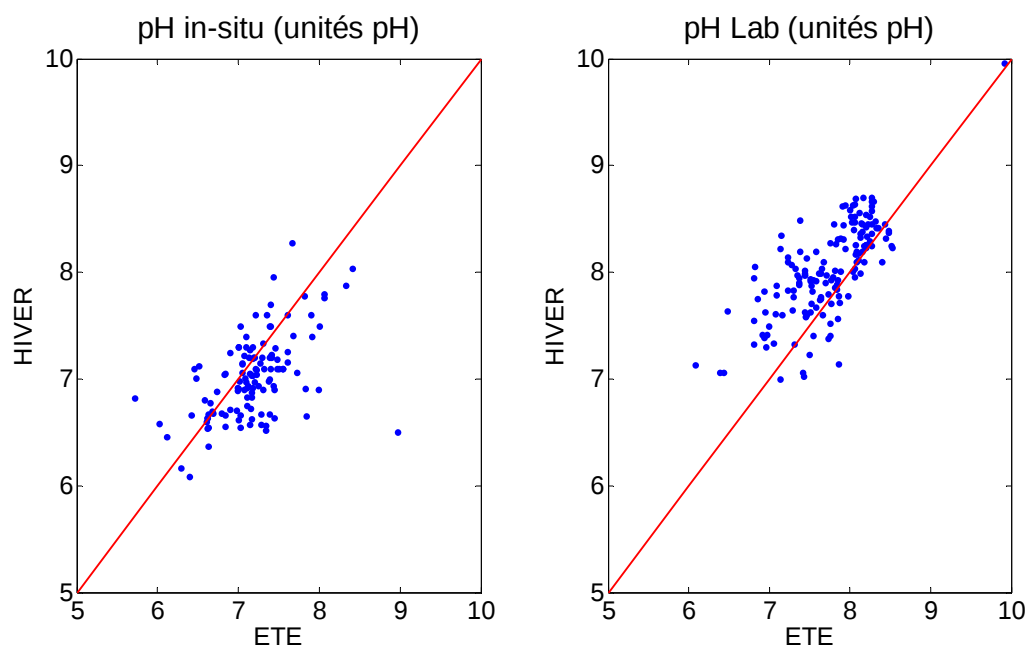
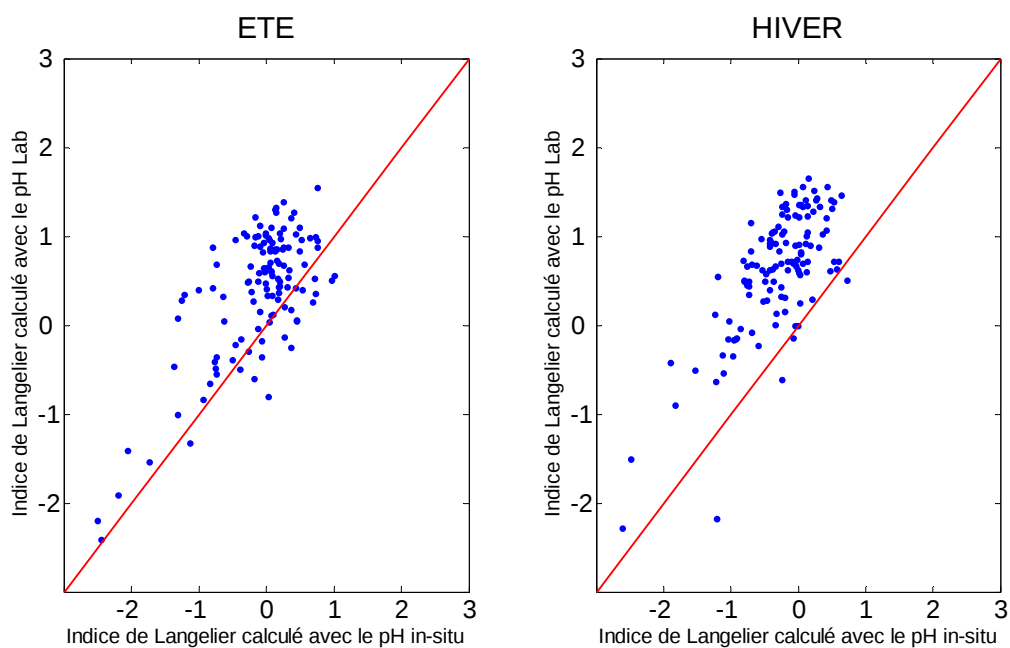


Figure 8 : Diagrammes de dispersion "été - hiver" des différents paramètres physico-chimiques. ESO, ISSeP.



**Figure 9 : Diagrammes de dispersion "été - hiver" du paramètre pH.
ESO, Synclin'Eau.**



**Figure 10 : Diagrammes de dispersion de l'indice de Langelier.
En abscisse, l'indice de Langelier calculé avec le pH in-situ.
En ordonnées, celui calculé avec le pH mesuré au laboratoire.
ESO, Synclin'Eau.**

5.3. Distributions des paramètres physico-chimiques (ESO)

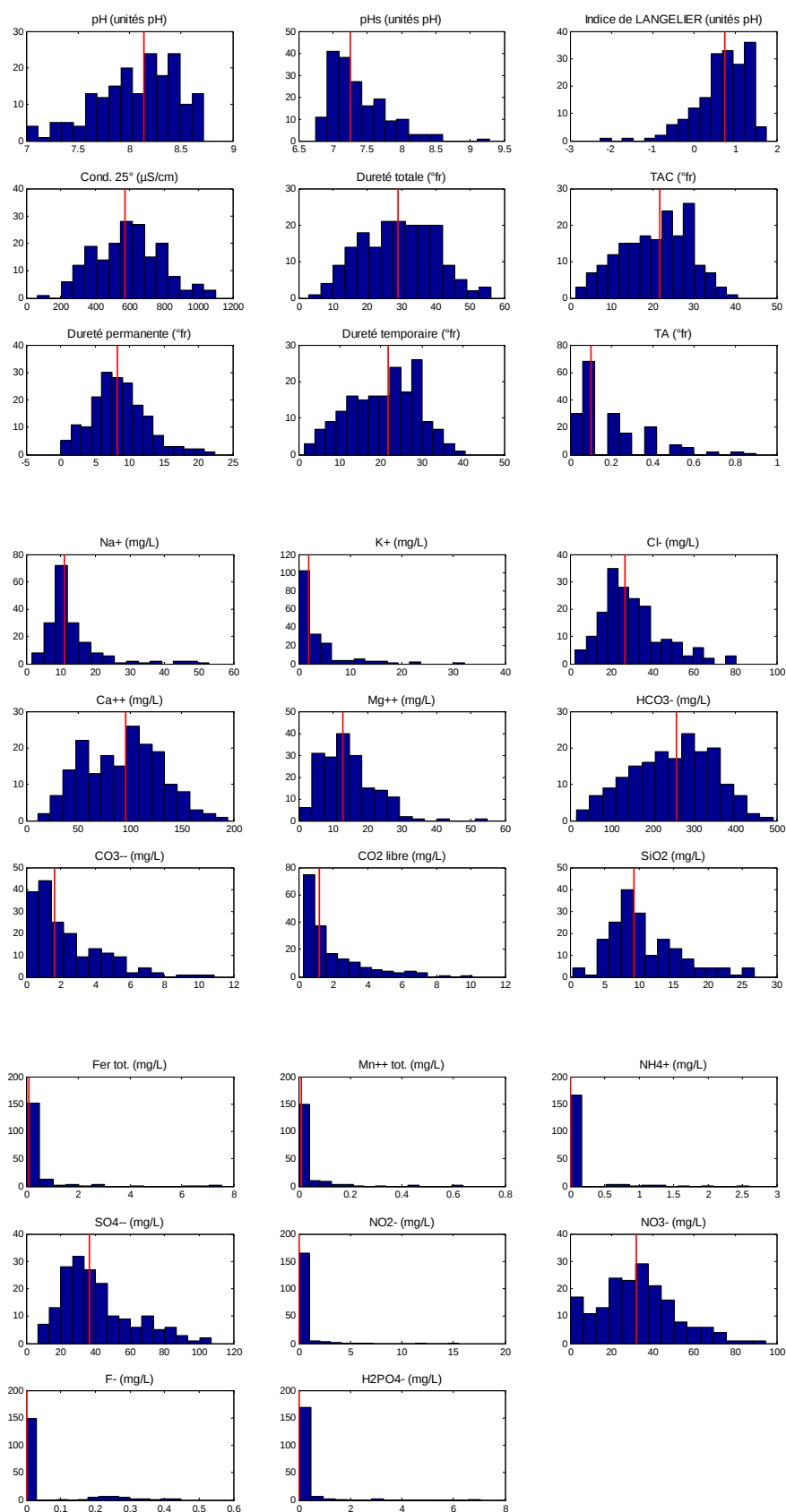
Pour ce chapitre, nous avons fait le choix de ne pas étudier toutes les variables du jeu de données vu que certaines d'entre elles sont liées. Il suffit de se rapporter aux définitions de ces variables (cf. chapitre 3) pour s'en convaincre.

D'autres paramètres comme les concentrations en ions fluor (F^-), en ions ammonium (NH_4^+), en nitrites (NO_2^-) et en phosphates ($H_2PO_4^-$) sont généralement inférieures à la limite de détection et ne seront dès lors pas étudiés plus en avant. Ce sera également le cas des concentrations en fer et en manganèse qui sont souvent très faibles et inférieures aux normes de potabilité belge. Toutefois, les distributions de tous ces paramètres pour la période hivernale sont présentées sans discussion à la Figure 11.

Nous avons également étudiés plusieurs rapports ioniques dans le but de mettre en évidence les caractéristiques principales des eaux échantillonnées.

Les résultats suivants ne sont valables que pour les eaux souterraines (ESO). En effet, un chapitre consacré uniquement aux distributions des paramètres des eaux de surface (ESU) fait suite à celui-ci.

La réalisation des histogrammes comparatifs (été – hiver) a été faite avec les 156 échantillons communs aux deux périodes d'échantillonnage.



**Figure 11 : Distribution des différents paramètres pour la deuxième campagne d'analyse (hiver).
La valeur médiane est portée sur chaque histogramme (trait rouge).**

5.3.1. Le pH (mesuré en laboratoire)

La distribution du pH mesuré lors des deux périodes d'échantillonnage est au minimum bigaussienne, c'est-à-dire qu'il existe au minimum deux populations différentes au sein des échantillons (Figure 12). Cependant, on peut supposer l'existence d'une troisième population sur l'histogramme (6 – 6.6 en été et 7 – 7.6 en hiver).

Il sera donc intéressant de voir si le paramètre pH peut être discriminant via des méthodes comme l'analyse en composantes principales (ACP) ou l'étude de matrices auto organisantes (SOMs). On pourrait ainsi classer les eaux suivant leur caractère acide, neutre ou basique, en tenant compte du fait que les eaux légèrement acides sont généralement localisées dans des nappes gréseuses et inversement, les eaux basiques dans les aquifères calcaires.

L'eau souterraine présente un pH médian plus important en hiver qu'en été (augmentation de plus d'une demi unité pH, de 7.6 à 8.2) ainsi qu'une gamme de variation beaucoup plus large ([6 ; 8.6] en été par rapport à [7 ; 8.8] en hiver). La différence majeure entre les deux périodes est que les modes des deux grandes populations sont plus proches. Ce shift hivernal peut simplement s'expliquer par le biais qu'entraîne l'utilisation du pH Lab par rapport aux pH in-situ (cf. chapitre 5.2. et Figure 9).

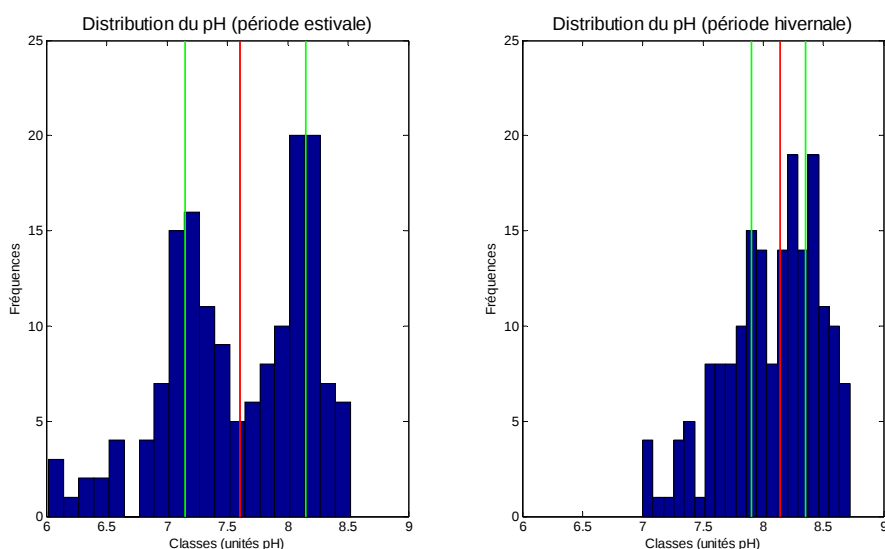
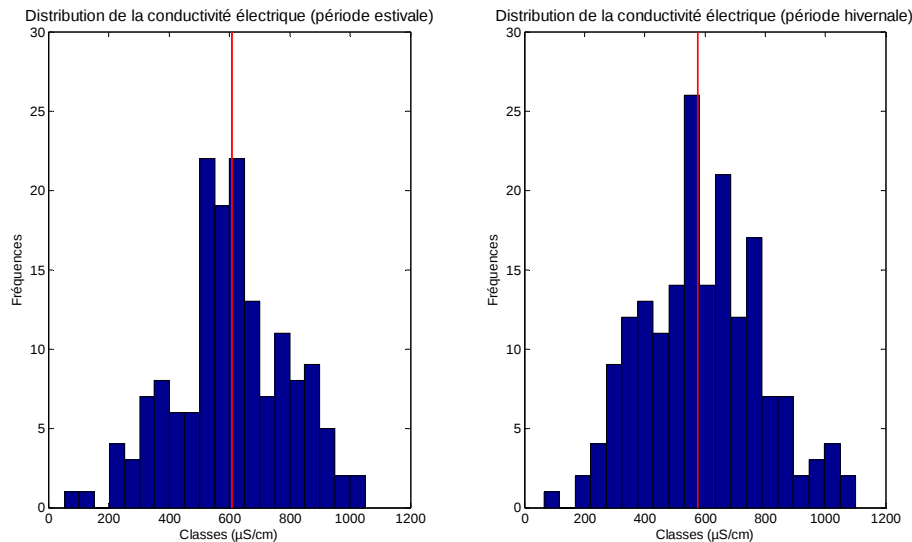


Figure 12 : Distribution du pH Lab.
La valeur médiane est portée sur chaque histogramme (trait rouge).
Les modes des deux populations sont représentés par des traits verts.

5.3.2. La conductivité électrique (mesurée au laboratoire)

La distribution de la conductivité électrique est au minimum gaussienne (Figure 13). Cependant, l'analyse des matrices auto organisantes (cf. chapitre 10) a mis en évidence différentes populations au sein du jeu de données.

La gamme de variation de ce paramètre se situe entre 50 et 1100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ avec pour valeur médiane 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Les changements saisonniers sont quasi nuls.



**Figure 13 : Distribution de la conductivité électrique.
La valeur médiane est portée sur chaque histogramme (trait rouge).**

5.3.3. Les différentes durestés

Les trois types de dureté suivent une distribution de type gaussienne voire bigaussienne (Figure 14, Figure 15 et Figure 16), le caractère bigaussien ressortant surtout au niveau des distributions de la dureté totale et temporaire que l'on peut comparer avec celle de $[Ca^{++}]$ à la Figure 11. La plupart des échantillons ont une dureté moyenne à élevée.

L'intervalle de valeur suivant a été utilisé pour la qualification des eaux (dureté totale) :

- ♦ $0^{\circ}fr < \ll \text{eau très douce} \gg \leq 5^{\circ}fr$
- ♦ $5^{\circ}fr < \ll \text{eau douce} \gg \leq 15^{\circ}fr$
- ♦ $15^{\circ}fr < \ll \text{eau moyennement dure} \gg \leq 25^{\circ}fr$
- ♦ $25^{\circ}fr < \ll \text{eau dure} \gg \leq 35^{\circ}fr$
- ♦ $35^{\circ}fr < \ll \text{eau très dure} \gg$

La dureté de l'eau est essentiellement due à la teneur en Ca^{++} et dans une moindre mesure en Mg^{++} . Il suffit de regarder la distribution du titre alcalimétrique (TA) et du titre alcalimétrique complet (TAC) à la Figure 11 pour s'en convaincre.

Les trois types de dureté ont des distributions quasi identiques d'une saison à l'autre. En effet, les valeurs médianes, les écart-types et la gamme de variation des valeurs sont semblables.

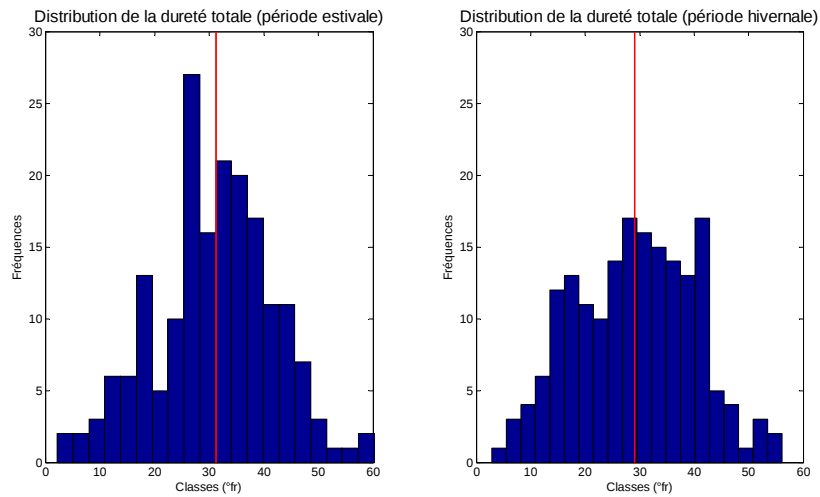


Figure 14 : Distribution de la dureté totale.
La valeur médiane est portée sur chaque histogramme (trait rouge).

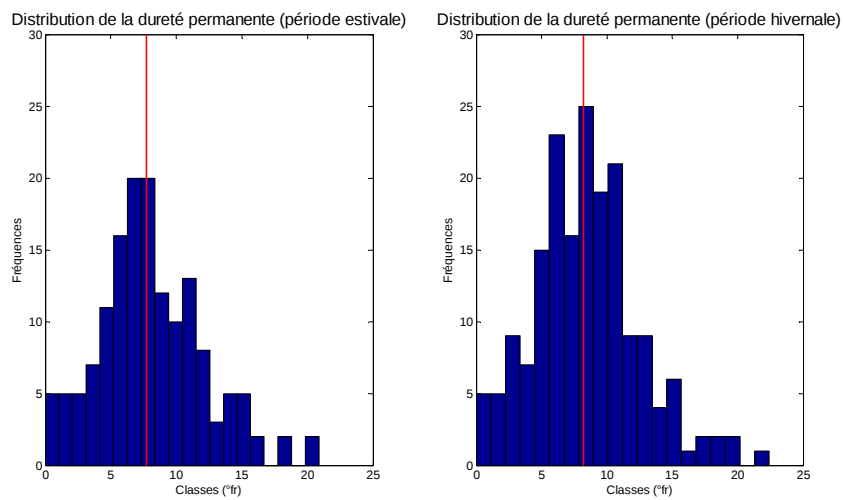


Figure 15 : Distribution de la dureté permanente.
La valeur médiane est portée sur chaque histogramme (trait rouge).

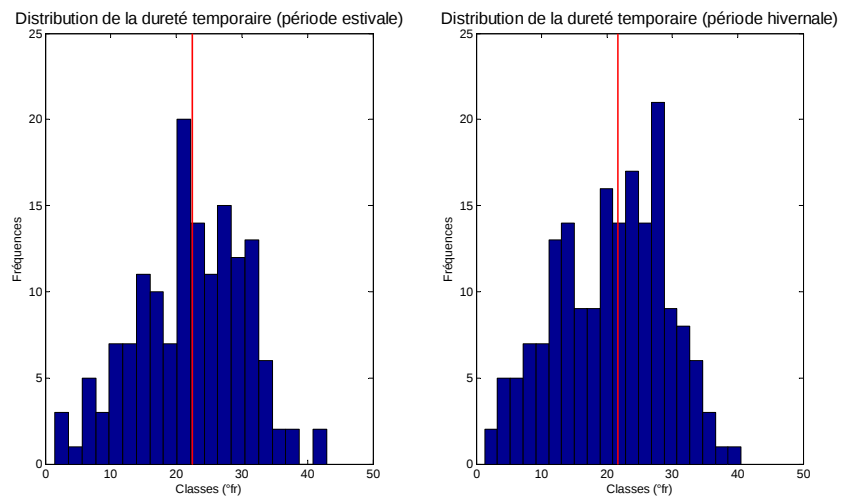


Figure 16 : Distribution de la dureté temporaire.
La valeur médiane est portée sur chaque histogramme (trait rouge).

5.3.4. L'indice de Langelier

La distribution de cet indice (Figure 17), qui est la différence en le pH et le pH de saturation, montre que les eaux souterraines ont le plus souvent un caractère incrustant (indice positif), ce dernier s'accroissant en hiver (valeur médiane légèrement plus élevée).

Cependant, si l'on utilise le pH in-situ au lieu du pH Lab pour le calcul de cet indice, on peut voir une translation des eaux souterraines vers un caractère plus neutre (cf. chapitre 5.2. et Figure 10).

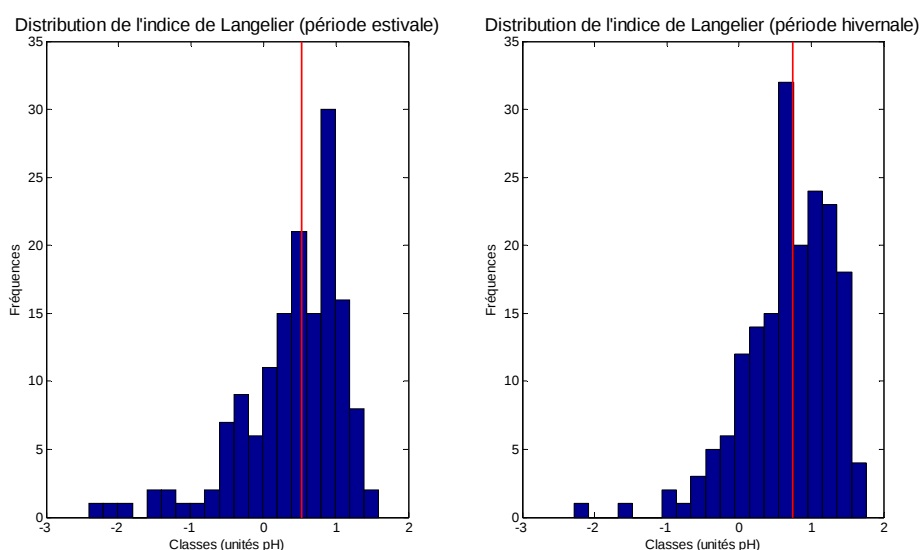


Figure 17 : Distribution de l'indice de Langelier.
La valeur médiane est portée sur chaque histogramme (trait rouge).

5.3.5. Eléments majeurs

Les distributions (Figure 11) de la concentration en ions Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^- , NO_3^- et en SiO_2 sont gaussiennes (voire bigaussiennes pour Ca^{++} , HCO_3^- , SO_4^- et SiO_2) tandis que celles de la concentration en ions K^+ , CO_3^{--} , en CO_2 libre, en Mn^{++} total et en fer total sont plutôt lognormales. La distribution de la teneur en calcium présente donc des signes de bimodalité, cela a également été constaté précédemment sur les distributions des duretés totale et temporaire et du TAC.

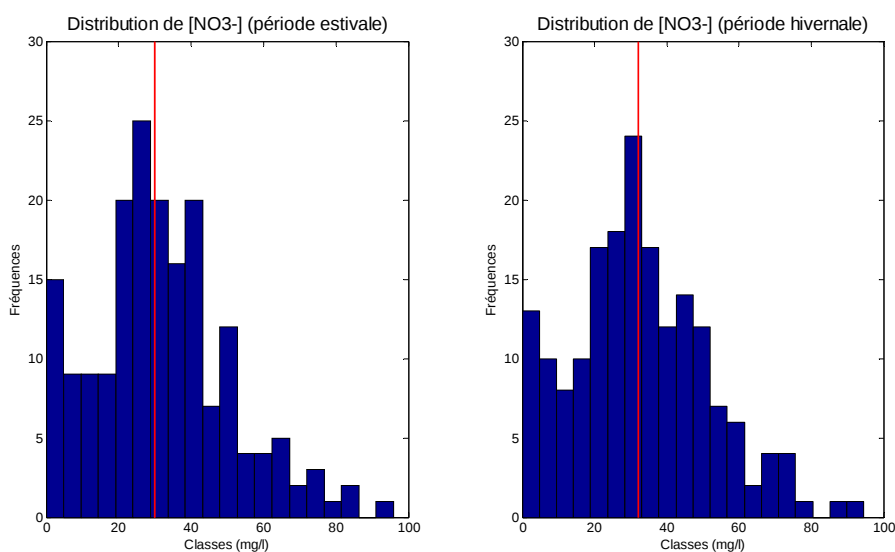
Nous allons compléter ce chapitre avec la comparaison des distributions « été – hiver » des teneurs en nitrates (Figure 18) et en sulfates (Figure 19).

- $[NO_3^-]$:

Les concentrations en nitrates suivent une distribution normale. Cependant, la première classe de l'histogramme présente une fréquence plus importante qui pourrait laisser penser à une population différente.

La valeur médiane de la concentration en nitrates est de l'ordre de 30 mg/l. L'allure des distributions est sensiblement la même en été qu'en hiver.

Si l'on prend la valeur seuil de 10 mg/l, on peut dire que 86% (été comme hiver) des points de prélèvement présente une influence anthropique plus ou moins importante. Le seuil de potabilité fixé à 50 mg/l est dépassé par 14% des échantillons en été et par 16% en hiver.



**Figure 18 : Distribution de $[NO_3^-]$.
La valeur médiane est portée sur chaque histogramme (trait rouge).**

- $[SO_4^{--}]$:

Les concentrations en sulfates suivent une distribution gaussienne (voire bigaussienne). La valeur médiane de la concentration en sulfates est de l'ordre de 40 mg/l. L'allure des distributions est sensiblement la même en été et en hiver (Figure 19).

La deuxième population, dont le mode est situé aux alentours de 65 mg/l, présente une fréquence nettement moins importante que le mode lié à la population principale.

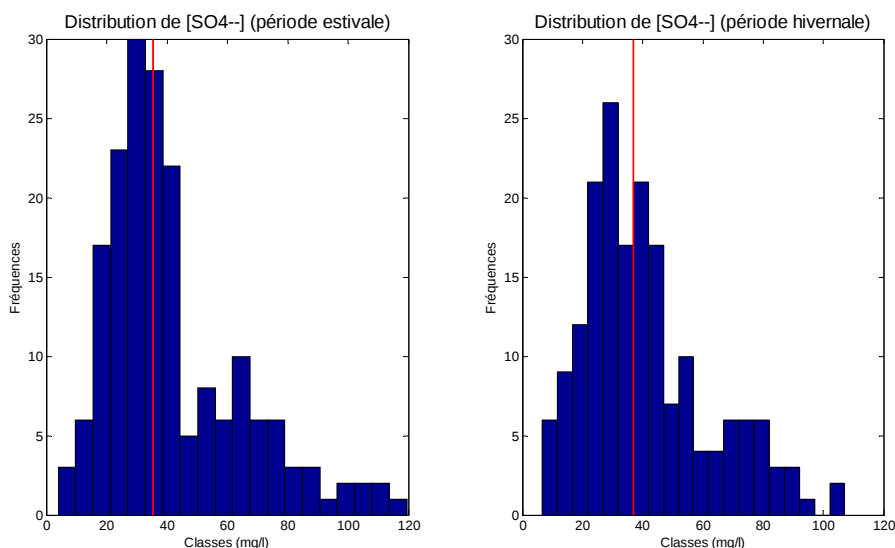


Figure 19 : Distribution de $[SO_4^{--}]$.
La valeur médiane est portée sur chaque histogramme (trait rouge).

5.3.6. Caractérisation chimique rapide d'une eau

Les variables discutées dans les chapitres précédents permettent de caractériser une eau souterraine de manière rapide à l'aide de quelques adjectifs (cf. exemple ci-dessous).

Ex : L'eau du Pz4 à Petit-Avin situé dans les calcaires carbonifères du bassin de Dinant (RMW021) est une eau dure, légèrement basique, fortement minéralisée (Ca^{++} , HCO_3^-), à caractère incrustant.

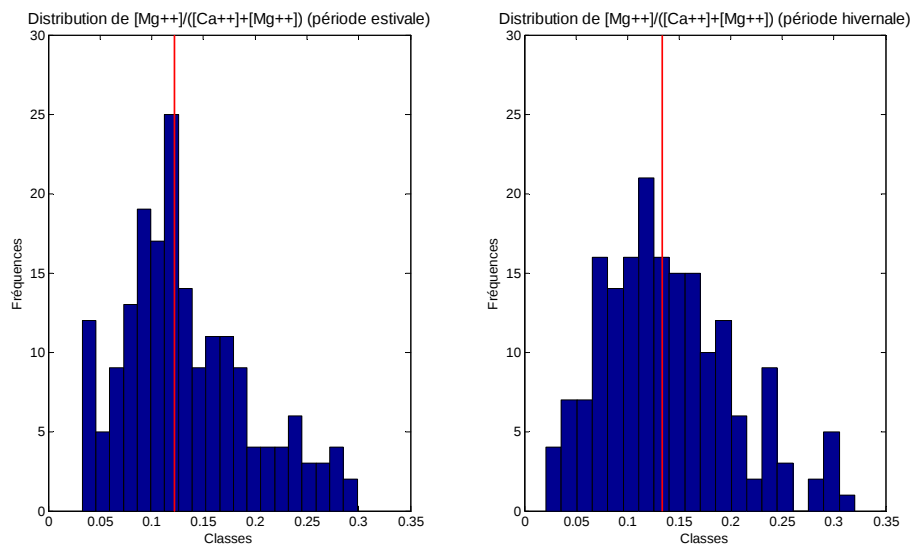
5.3.7. Rapports ioniques

- $[Mg^{++}]/([Ca^{++}] + [Mg^{++}])$:

Ce rapport permet de voir la proportion de magnésium parmi les carbonates dissous dans les eaux souterraines. La proportion en calcium s'obtient en retranchant ce rapport à l'unité.

La valeur médiane se situe aux alentours de 0.125 (soit 12.5%) tandis que la plage de valeurs s'étend de 0 à 0.3 environ (Figure 20). Cette constatation montre que les eaux souterraines sont plus riches en calcium qu'en magnésium.

On constate également en comparant les deux histogrammes que la distribution de ce rapport ionique est gaussienne en été comme en hiver.

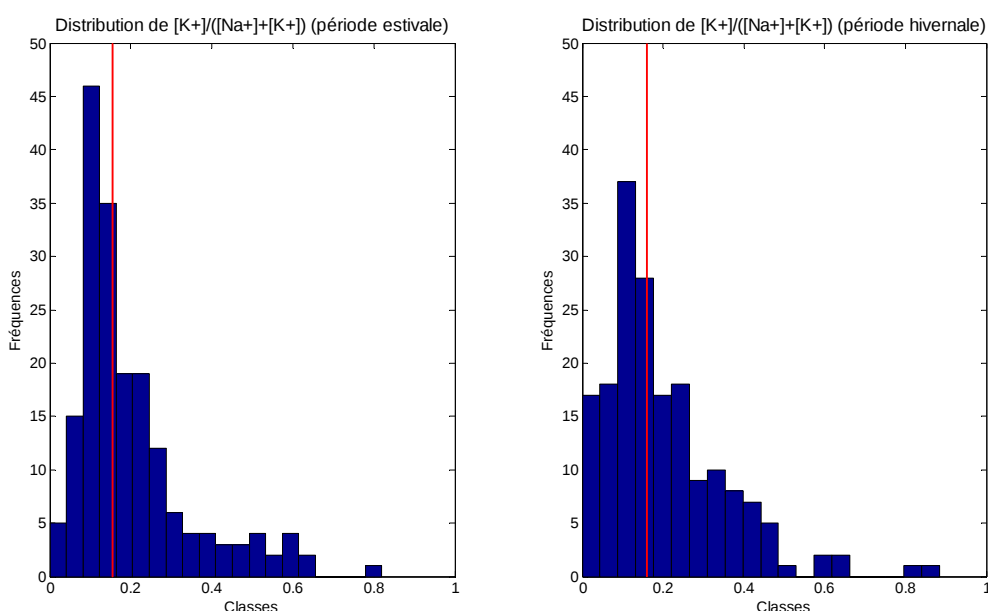


**Figure 20 : Distribution du rapport ionique $[Mg^{++}]$ sur $[Ca^{++}] + [Mg^{++}]$.
La valeur médiane est portée sur chaque histogramme (trait rouge).**

- $[K^+]/([Na^+]+[K^+])$:

Ce rapport permet de voir la proportion de potassium (par rapport au sodium) dissous dans les eaux souterraines. La proportion en sodium peut être calculée en retranchant ce rapport à l'unité. Ce dernier trouve son utilité dans le fait que les roches silicatées (contenant entre autres des plagioclases, feldspaths, micas ...) contiennent ces deux éléments (qui peuvent, de plus, occuper les mêmes positions dans la structure des minéraux). Il est alors intéressant de savoir lequel de ces deux éléments est prédominant.

On constate que les eaux souterraines sont plus riches en sodium qu'en potassium (valeur médiane avoisinant les 18% de K^+). La gamme de valeurs des histogrammes est de $[0 ; 0.6]$ et ce, quelle que soit la saison considérée (Figure 21). La distribution de ce rapport ionique est légèrement décentrée sur les faibles pourcentages en K^+ .



**Figure 21 : Distribution du rapport ionique $[K^+]$ sur $[Na^+] + [K^+]$.
La valeur médiane est portée sur chaque histogramme (trait rouge).**

- $[CO_3^{--}]/([CO_3^{--}]+[HCO_3^-])$:

Ce rapport qui possède une distribution lognormale permet simplement de constater que l'espèce carbonatée majoritaire est l'ion HCO_3^- . Ce rapport donne la proportion en ions CO_3^{--} , la proportion en HCO_3^- est calculée en retranchant ce pourcentage à l'unité.

On constate que l'espèce CO_3^{--} est minoritaire au sein des carbonates, ce qui est logique au vu des pH mesurés sur les échantillons d'eau. En effet, le diagramme de distribution théorique des espèces carbonatées qui est présenté à la Figure 23 montre bien qu'au pH de 7.6 (valeur médiane de la distribution), l'espèce majoritaire est l'ion HCO_3^- (à plus de 97%) comme le montre bien la Figure 22 et la Figure 24 réalisées avec nos données.

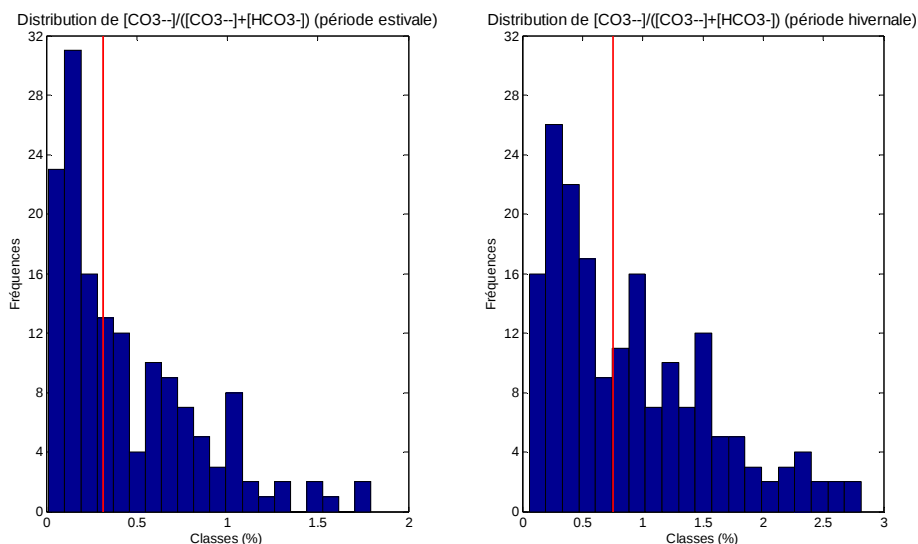


Figure 22 : Distribution du rapport ionique $\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]}$. La valeur médiane est portée sur chaque histogramme (trait rouge).

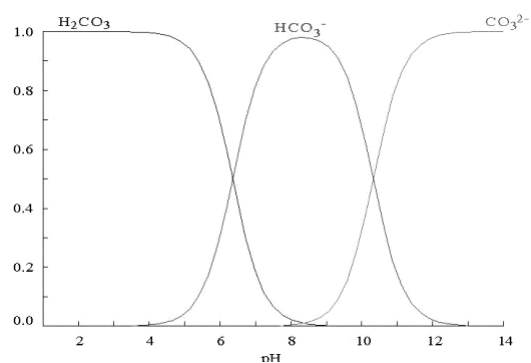


Figure 23 : Diagramme de distribution « théorique » des espèces carbonatées en fonction du pH.

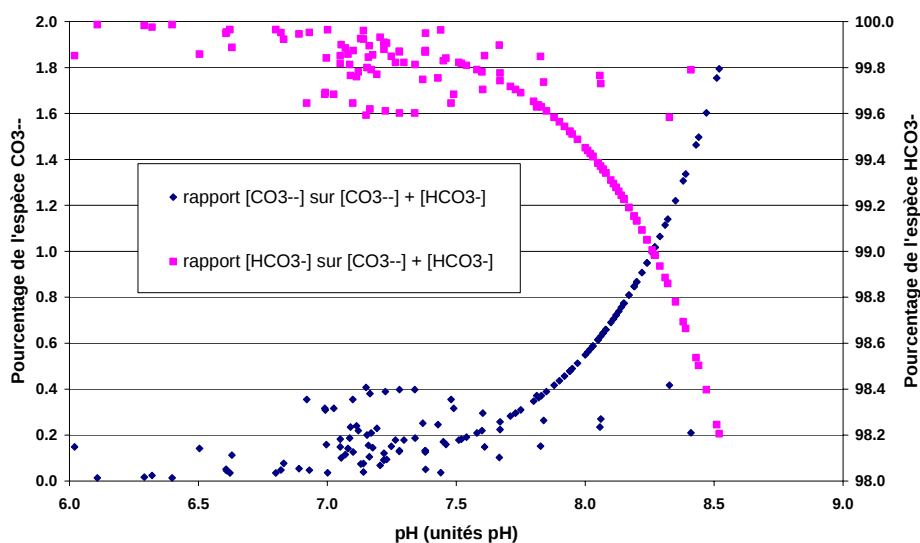
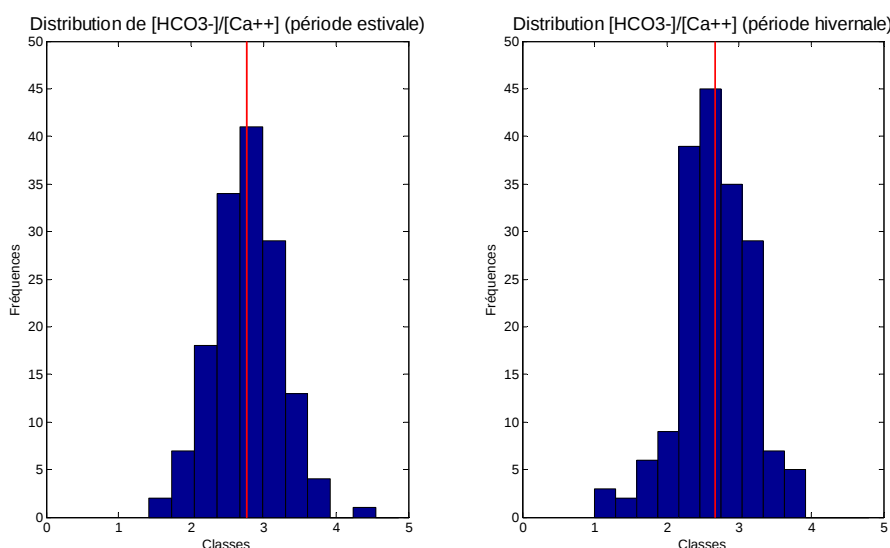


Figure 24 : Diagramme de distribution des espèces carbonatées du jeu « été » en fonction du pH.

- $[HCO_3^-]/[Ca^{++}]$:

Ce rapport permet de caractériser dans une certaine mesure le faciès hydrochimique des eaux souterraines. En effet, les eaux d'aquifères libres calcaires ont généralement comme caractéristique un rapport $[HCO_3^-]$ sur $[Ca^{++}]$ proche de 3.

Sachant que les échantillons ont, pour la plupart, été prélevés au droit d'unités calcaires (si l'on tient compte du fait que le ciment des roches gréseuses est carbonaté), on s'attend tout naturellement à retrouver une valeur médiane du rapport $[HCO_3^-]$ sur $[Ca^{++}]$ proche de 3 comme le montre la Figure 25.



**Figure 25 : Distribution du rapport ionique $[HCO_3^-]$ sur $[Ca^{++}]$.
La valeur médiane est portée sur chaque histogramme (trait rouge).**

5.3.8. Cations et anions principaux

Ce point va nous permettre de voir quel est (ou quels sont) le (ou les) cation(s) et anion(s) principal (principaux) présent(s) dans les eaux souterraines. Pour cela, nous avons porté sur un graphique la concentration en calcium en fonction de la concentration totale en cations (Figure 26) ainsi que la concentration en HCO_3^- en fonction de la concentration totale en anions (Figure 27).

Nous voyons sur la Figure 26 que la teneur totale en cations dans les eaux souterraines des masses d'eaux échantillonnées est principalement due aux teneurs en Ca^{++} tout comme la teneur totale en anions est due aux hydrogénocarbonates (Figure 27). Ces deux constatations nous permettent d'affirmer que les deux principaux paramètres discriminants aux niveaux des teneurs seront la concentration en Ca^{++} pour les cations ou en HCO_3^- pour les anions.

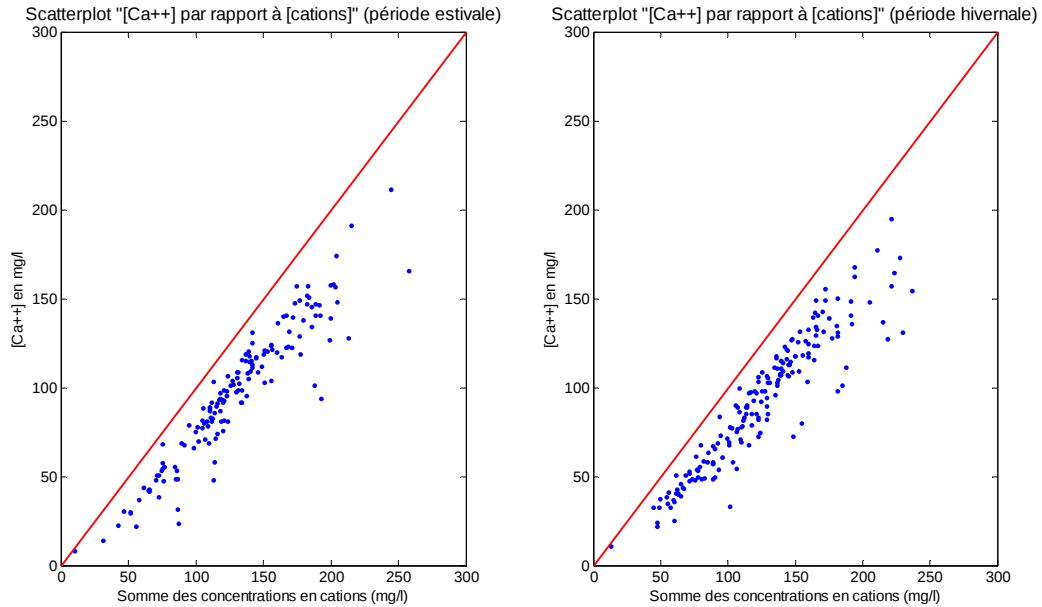


Figure 26 : Scatterplots de la teneur en calcium en fonction de la teneur totale en cations.

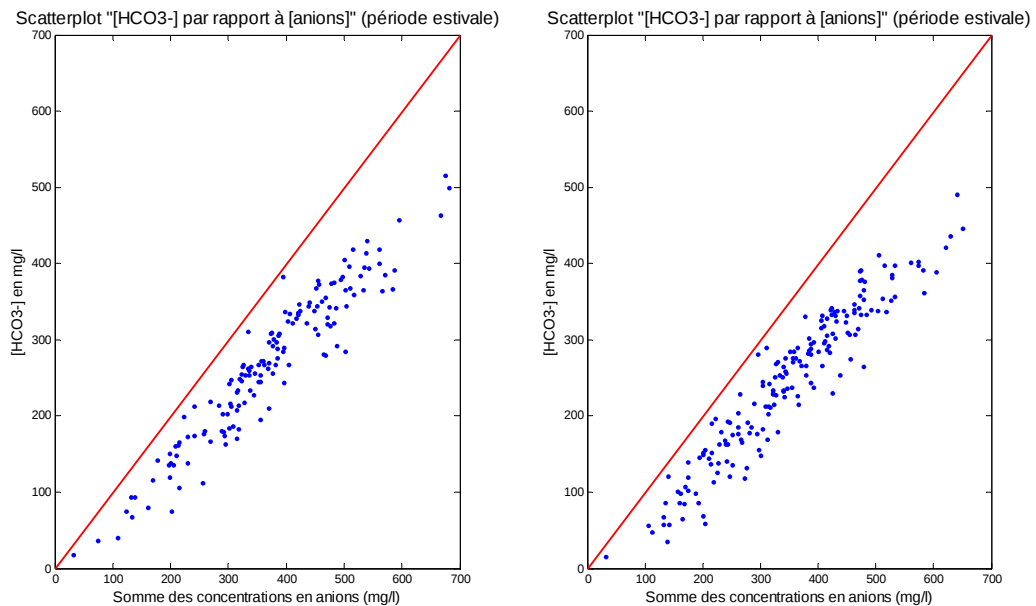


Figure 27 : Scatterplots de la teneur en HCO_3^- en fonction de la teneur totale en anions.

La Figure 28 où une distinction a été faite entre les échantillons provenant d'unités gréseuses (en bleu) et les échantillons provenant d'unités calcaires (en vert), nous montre que la concentration en calcium permet de discriminer les deux types d'unités hydrochimiques. Cependant, on voit également que des points d'eaux gréseuses sont mélangés avec des points d'eaux calcaires. Ces points concernent des lithologies gréseuses pour lesquels le ciment qui entoure les grains est composé de carbonate de calcium. Il est donc logique que les eaux souterraines provenant de cette unité possèdent un faciès bicarbonaté calcique.

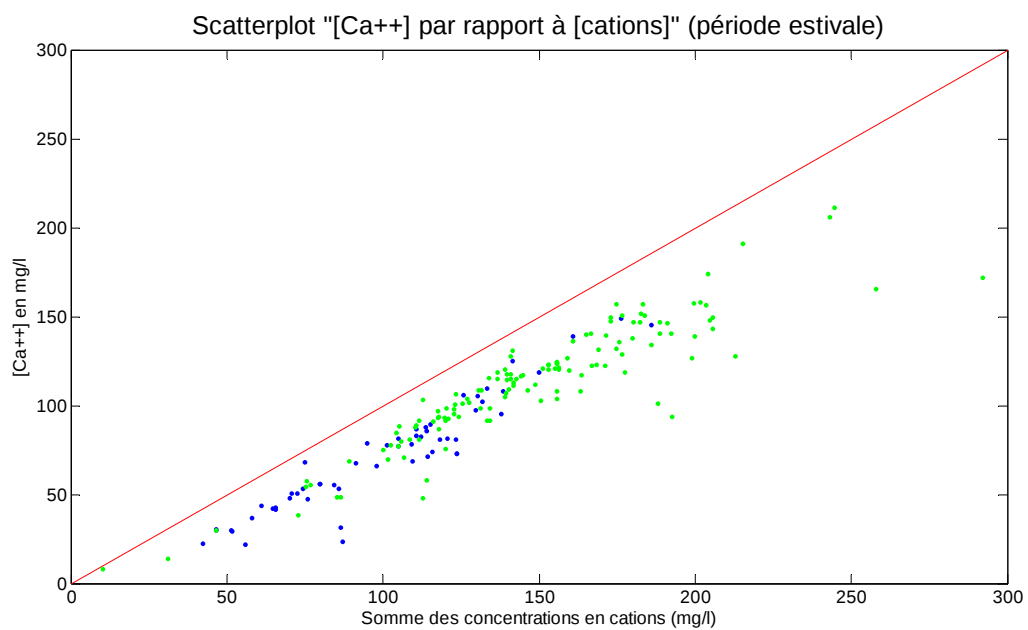


Figure 28 : Scatterplot de la teneur en calcium en fonction de la teneur totale en cations.
En bleu, les échantillons provenant des unités gréseuses.
En vert, les échantillons provenant des unités calcaires.

5.4. Distributions des paramètres physico-chimiques (ESU)

De manière générale, le nombre d'échantillons composant le jeu de données des eaux de surface est trop faible que pour construire des histogrammes valables. En effet, nous ne disposons que d'une trentaine de points de prélèvements d'eaux de surface répartis de manière très hétérogène au sein des masses d'eau souterraine échantillonnées.

Dans ce chapitre, nous nous focaliserons uniquement sur quelques paramètres physico-chimiques standards tels que le pH, la conductivité électrique et la dureté totale, qui permettent de caractériser une eau avec beaucoup de rapidité.

- Le pH :

Le pH des eaux de surface échantillonnées possèdent une gamme de variation très étroite ([8 ; 8.5]), la valeur médiane est de 8.2 unités pH en été et de 8.4 en hiver.

- La conductivité électrique :

La valeur médiane de la conductivité électrique est de 530 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour les échantillons d'eaux de surface.

- La dureté totale :

Les valeurs de dureté totale (médiane à 28°fr) montrent que les eaux de surface peuvent être qualifiées d'eau moyennement dure.

- Autres paramètres :

Les autres paramètres comme les différentes concentrations en éléments majeurs montrent tous un phénomène de lissage dû à la dilution des eaux souterraines dans les eaux de surface.

5.5. Interprétations des résultats

Maintenant que les distributions des paramètres physico-chimiques ont été discutées, il convient d'interpréter les nombreux résultats qui ont été mis en évidence lors de ce chapitre. Dans un souci de continuité et de clarté des explications, nous allons reprendre les résultats point par point.

- **Le pH :**

On a pu constater que la distribution du pH des eaux souterraines présentait trois populations différentes ce qui nous amène à penser que le pH est un paramètre discriminant.

La première population qui présente des pH acides correspond à des échantillons d'eau prélevés dans des nappes gréseuses. En général, ces nappes sont peu profondes et par conséquent l'eau souterraine présente encore quelques caractéristiques de l'eau de pluie, comme son acidité.

Les deux autres populations, dont la fréquence est équivalente et bien supérieure au premier groupe, présentent des pH neutres et basiques. Ces dernières correspondent plutôt aux échantillons prélevés dans les unités calcaires où le niveau de la nappe est généralement plus profond. Cependant, certains points relatifs aux grès du Famennien (dont le ciment est carbonaté) viennent s'ajouter à ces deux populations.

- **La conductivité électrique :**

La distribution de ce paramètre montre qu'il existe également plusieurs populations de valeurs de conductivité électrique qui mesure la charge minérale présente en solution. On constate que ces populations sont de nouveau intimement liées à la lithologie (grès – calcaires). Ce paramètre sera donc utile lors de l'analyse discriminante des eaux.

La première population présente une faible charge minérale, ce qui est typique des nappes gréseuses tandis que la deuxième population montre des valeurs de conductivité électrique beaucoup plus importantes (nappes calcaires). Ceci s'explique facilement par la faible mise en solution des roches gréseuses (composées principalement de silice) par rapport aux roches carbonatées très solubles dans l'eau.

La présence des carbonates en solution dans les eaux calcaires explique que le pH soit assez stable vu le caractère tampon de ces derniers. En effet, sans la présence des carbonates dans les eaux souterraines, le pH retomberait rapidement en-dessous du pH neutre.

- **Les différentes dures :**

La dureté totale et la dureté temporaire qui dans notre étude dépendent majoritairement des ions Ca^{++} et Mg^{++} , présentent deux populations qui sont reliées à la lithologie tout comme la conductivité électrique et le pH. Ceci en fait de bons paramètres discriminants.

Les dures faibles correspondent aux eaux dites gréseuses (peu de Ca^{++} et Mg^{++}) tandis que les eaux plus dures sont à mettre en corrélations avec les nappes calcaires ou avec les nappes gréseuses du Famennien dont le ciment est carbonaté.

- ***L'indice de Langelier :***

Cet indice nous montre que les échantillons d'eau peuvent être répartis en deux populations suivant le caractère agressif ou incrustant de l'eau souterraine. Pour rappel, l'indice de Langelier est la différence entre le pH et le pH de saturation qui est fonction de la concentration en carbonate de calcium de l'eau. De manière simplifiée, plus l'eau est chargée en CaCO_3 et plus le pH de saturation est proche du pH. L'eau possède alors un caractère neutre à incrustant. Par contre, les eaux faiblement minéralisées dont le pH est faible sont des eaux fortement agressives (cas des nappes gréseuses de l'Ardennes par exemple).

Les deux populations mises en évidence pour ce paramètre sont encore à mettre en relation avec la lithologie. En effet, les grès du Famennien et les calcaires permettent aux eaux souterraines de se charger en carbonates de calcium ce qui rend le caractère de l'eau moins agressif, et dans notre cas carrément incrustant.

- ***Les éléments majeurs :***

- ♦ ***Calcium et Magnésium :***

Les carbonates de calcium (calcite, aragonite) sont plus solubles dans l'eau que les carbonates de magnésium (magnésite, dolomite). De plus, les formations géologiques qui composent les masses d'eau étudiées sont plus riches en minéraux calciques. Il est donc logique de constater que nos échantillons d'eaux présentent des teneurs en Ca^{++} de trois à six fois plus importantes que les teneurs en Mg^{++} . Cependant, dans certains aquifères dolomitiques wallons, le rapport $\text{Ca}^{++}/\text{Mg}^{++}$ ne varie plus que dans un rapport un à deux avec des concentrations en Mg^{++} qui peuvent atteindre 50 mg/l.

La distribution du calcium montre deux populations distinctes. La première, pauvre en Ca^{++} , est caractéristique des nappes gréseuses. En effet, le calcium (tout comme le magnésium) se retrouve, outre les carbonates, dans des minéraux silicatés (plagioclases par exemple), certes peu solubles dans l'eau mais bien présents dans les formations étudiées. Il est donc logique qu'un groupe composé d'eaux gréseuses présente de plus faibles teneurs en Ca^{++} sauf si le ciment entourant les minéraux est carbonaté (cas des grès du Famennien).

La deuxième population (relative aux nappes calcaires et aux nappes des grès du Famennien) présente de fortes teneurs en calcium.

- ♦ ***Sodium et Potassium :***

Les minéraux solubles contenant du sodium ou du potassium sont peu présents dans le sous-sol wallon (halite, sylbite). Cependant, certains minéraux silicatés comme les feldspaths, les plagioclases, les micas ... que l'on retrouve aussi dans les roches sédimentaires, contiennent ces deux éléments (ils peuvent se substituer l'un l'autre dans les structures cristallines). Ils sont cependant difficilement altérables et donc peu solubles dans les eaux souterraines.

Il est donc logique de constater des faibles teneurs en sodium dans nos échantillons (valeur médiane de 10 mg/l). Le rapport de la teneur en sodium sur la teneur en potassium est de l'ordre de 5 à 1.

Ces deux paramètres ne sont dès lors pas très utiles pour pouvoir discriminer des populations au sein des échantillons de cette étude.

♦ *Carbonates et Hydrogénocarbonates :*

Vu les pH des eaux prélevées, on sait que l'espèce carbonatée principale est l'ion HCO_3^- (à plus de 97%). De plus, la distribution des teneurs en hydrogénocarbonates est quasi identique à la distribution de la concentration en calcium ou encore à la distribution de la dureté totale et temporaire. En effet, ces trois paramètres sont intimement liés. Cela implique qu'il existe les mêmes populations et par conséquent, que ce paramètre est discriminant.

♦ *Chlorures :*

La distribution des teneurs en chlore ne présente pas beaucoup d'information si ce n'est que les concentrations en Cl^- sont bien moins importantes que celles d'autres anions. L'étude statistique a aussi mis en évidence quelques anomalies ponctuelles (teneurs supérieures à 100 mg/l) qui suggèrent une contamination de la nappe.

Le chlore n'est pas beaucoup présent de manière naturelle dans notre sous-sol. En effet, seuls des dépôts évaporitiques (halite ou sylbite) pourraient amener de grandes concentrations en chlorures dans les eaux souterraines mais ils ne sont pas présents dans les formations échantillonnées.

Un autre apport de chlore pourrait venir des précipitations, la distance par rapport à la côte influençant les teneurs que l'on retrouve dans l'eau de pluie et par conséquent dans les eaux souterraines. Cependant, à cette distance de la côte, cette hypothèse est peu probable.

Ce paramètre ne sert finalement qu'à mettre en évidence d'éventuelles pollutions des nappes aquifères.

♦ *Sulfates :*

La distribution de ce paramètre montre deux populations différentes dont les modes sont fixés environ à 30 et à 70 mg/l. Il est cependant difficile de pouvoir corréler ces groupes avec les différentes unités hydrogéologiques.

La présence de sulfates dans les eaux souterraines peut être due à différents processus. Le premier est lié à l'oxydation de minéraux riches en soufre, principalement des sulfures (pyrite, marcassite). Le lessivage de roches évaporitiques comme le gypse peut aussi apporter des sulfates dans les eaux souterraines. Enfin, le troisième phénomène est relié aux pluies acides (oxydations des sulfures dans les précipitations atmosphériques).

Le problème que l'on rencontre ici est que des minéraux comme la pyrite sont présents dans tous les types de roches. Des nodules de gypse peuvent aussi être présents. Il est dès lors difficile d'interpréter les résultats de la distribution des teneurs en SO_4^{2-} . Il serait cependant intéressant de voir s'il existe une corrélation entre la teneur en sulfates et la localisation de grands bassins industriels (sidérurgies ...).

♦ **Nitrates :**

Il existe trois populations dans la distribution des teneurs en nitrates. Celles-ci peuvent s'expliquer facilement en fonction du degré de contamination anthropique des eaux souterraines.

Le premier groupe de valeurs ($[\text{NO}_3^-] < 10 \text{ mg/l}$) peut être considéré comme composé d'eaux ne présentant pas de contaminations anthropiques. Ces teneurs sont dues essentiellement aux pluies et aux interactions avec le sol et la végétation (cycle de l'azote).

Les deux autres groupes présentent des teneurs (supérieures à 10 mg/l) d'origine anthropique. Au sein de ces groupes, on peut distinguer les faibles pollutions (groupe 1 dont la valeur médiane est de 30 mg/l) des pollutions plus importantes (groupe 2 dont les teneurs dépassent la limite de potabilité qui est de 50 mg/l). Les sources de nitrates sont, ici, plutôt dues au lessivage des engrais voire aux rejets domestiques et industriels (agriculture).

♦ **Fer et Manganèse :**

Les concentrations en fer (Fe^{+++} soluble) et en manganèse (Mn^{++} soluble) sont souvent très faibles et inférieures aux normes de potabilité belge.

Les faibles teneurs en ces deux éléments sont à mettre à l'actif des conditions de pH et d'oxydoréduction (Eh) plutôt qu'à la présence de sources naturelles. En effet, les eaux échantillonnées présentent des pH neutres à basiques et sont, en général, bien oxygénées. Cela favorise la précipitation de composés ferriques ou contenant du manganèse. Cela limite par conséquent la concentration de ces deux paramètres.

Certaines nappes gréseuses de cette étude peuvent présenter un milieu plus favorable à la présence de fer et de manganèse. En fait, un milieu réducteur et acide est plus propice pour garder les éléments fer et manganèse en solution. Dans ce cas, la présence de minéraux comme la sidérite, la pyrite et la marcassite sont des sources naturelles de fer tandis que le manganèse se retrouve dans beaucoup de types de roches. En effet, Mn^{++} est un élément diadochique, c'est-à-dire qu'il peut se substituer à de nombreux éléments dans la structure cristalline des minéraux (Ca^{++} , Mg^{++} , Fe^{++}). Il est donc présent un peu partout, que ce soit dans les carbonates ou les roches silicatées.

♦ **Silice :**

La teneur en silice dans les eaux souterraines est assez faible parce que les minéraux silicatés sont peu solubles dans l'eau (car difficilement altérables). Ce paramètre n'est donc pas d'une grande utilité dans la caractérisation des unités hydrochimiques. Cependant, son absence des nappes calcaires est souvent caractéristique de celles-ci.

La distribution de SiO_2 montre deux populations différentes qui peuvent être mises en rapport avec la remarque précédente. En effet, la population principale qui correspond aux eaux calcaires présente de très faibles teneurs en SiO_2 (inférieures à 8 mg/l) tandis que les eaux gréseuses présentent de plus fortes concentrations (supérieures à 15 mg/l).

♦ ***Fluorures, Phosphates, Nitrites et Ammonium :***

La première constatation au niveau des ces éléments est que les teneurs en ions fluor (F^-), en ions ammonium (NH_4^+), en nitrites (NO_2^-) et en phosphates ($H_2PO_4^-$) sont généralement inférieures à la limite de détection.

Pour le fluor, il est logique qu'il soit peu présent de façon naturelle dans les eaux souterraines. En effet, les minéraux contenant du fluor sont la fluorine, la fluorapatite, les micas ... qui sont tous très peu solubles dans l'eau. Le cas des phosphates est pareil. En effet, l'apatite, principale source naturelle de phosphates, est également peu soluble dans l'eau. De plus, ces minéraux sont quasi absents dans les roches qui composent notre zone d'étude.

En ce qui concerne les nitrites et les ions ammonium, leur absence indique que le cycle de l'azote fonctionne correctement. En effet, l'ion nitrate NO_3^- est la forme la plus oxydée de l'azote. Il s'agit aussi de la forme majoritaire dans nos échantillons.

6. Diagrammes de base

6.1. Diagrammes de Piper

6.1.1. Rappel théorique

Les diagrammes de Piper sont composés de deux diagrammes ternaires dans lesquels sont reportés les proportions en cations et en anions. Le troisième diagramme reprend une synthèse des deux précédents et permet de rapidement caractériser l'eau analysée. La figure suivante présente un diagramme de Piper ainsi que les différents types d'eau que l'on peut rencontrer dans la nature.

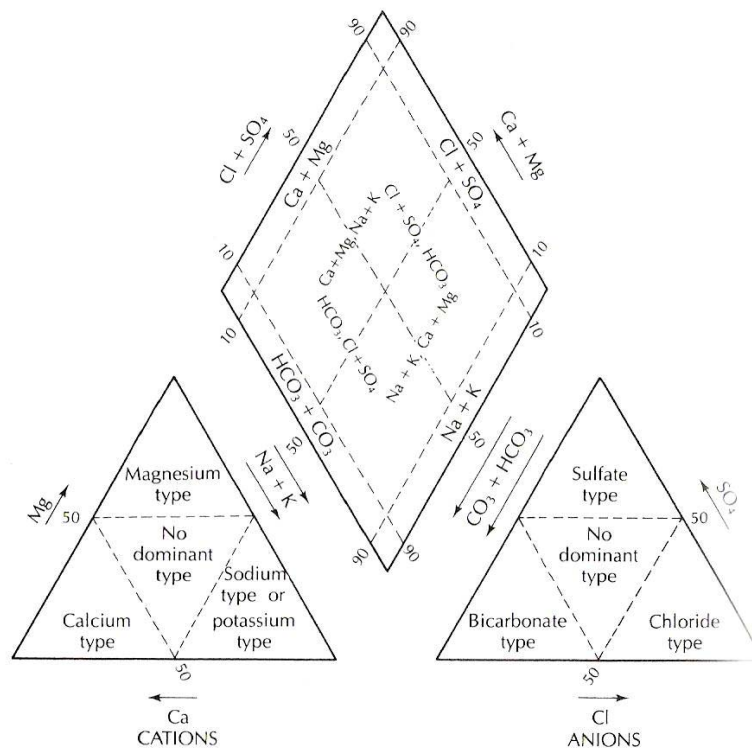


Figure 29 : Diagramme de Piper (Fetter, 2001).

Chaque sommet des triangles représente 100% d'un des trois constituants. Pour les cations, on représente en général Ca^{++} , Mg^{++} et $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ tandis que pour les anions, il s'agit de Cl^- , SO_4^{--} et $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{--}$. Ce type de diagramme sert à caractériser une eau grâce à la proportion des différents éléments majeurs.

Plusieurs diagrammes de Piper ont ainsi été créés, à l'aide du logiciel Aquachem 3.7, dans le but de mettre en évidence les faciès hydrochimiques des différentes eaux analysées. Un diagramme différent a été calculé pour chaque MESO dans le but de mettre en évidence une éventuelle différence de faciès entre les trois masses d'eau considérées. Les points de prélèvement sont distingués selon leur unité hydrogéologique. Le Tableau 2 présente ces unités et les codes « nappe » associés. Une classification ESO/ESU a également été réalisée.

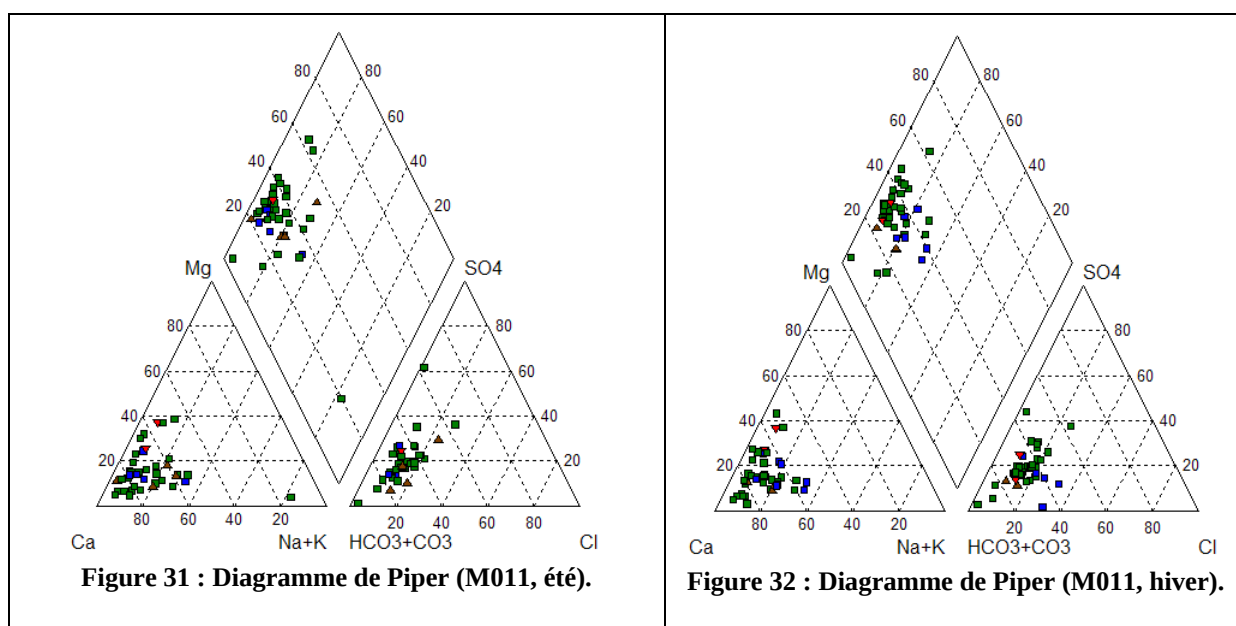
6.1.2. Résultats et interprétations

Avant toute analyse, il faut rappeler que différents « codes nappe » ont été regroupés pour donner une unité hydrogéologique. Le Tableau 2 présente ces différentes unités utilisées dans l'étude des diagrammes de Piper mais aussi dans l'étude des matrices auto organisantes. La Figure 30 affiche la légende de ces unités.



Figure 30 : Légende des diagrammes de Piper.

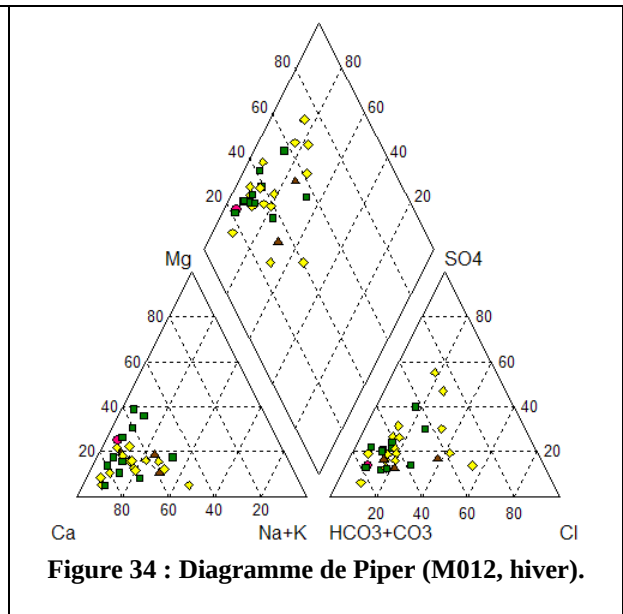
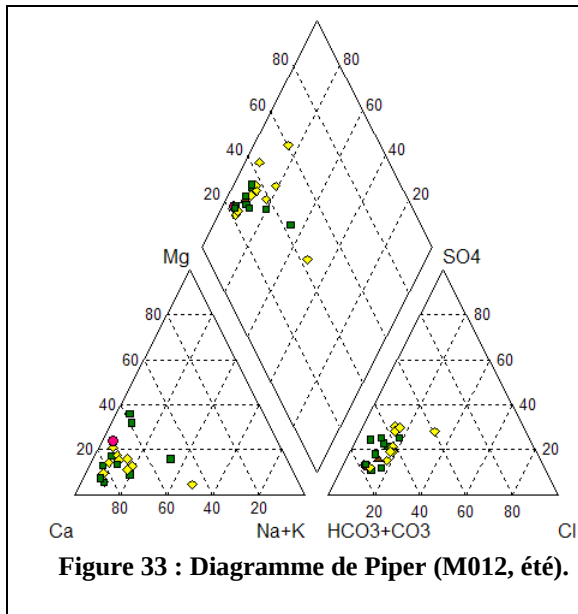
- MESO 11 :



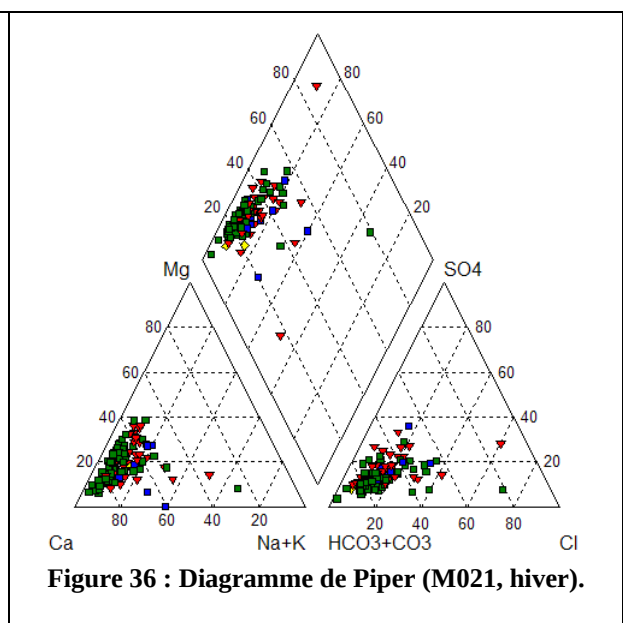
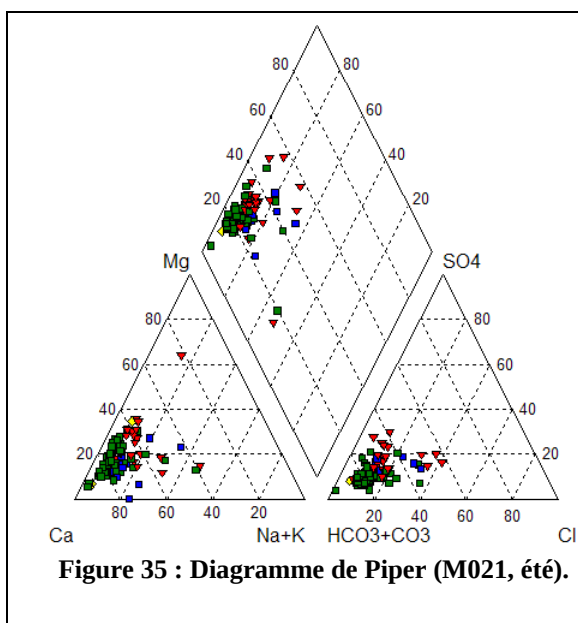
On peut conclure qu'à part quelques points vraisemblablement contaminés par des sources anthropiques qui constituaient nos outliers du chapitre précédent, la majorité des échantillons d'eau prélevés possèdent un faciès « bicarbonaté calcique ». Cela semble logique pour les différentes formations calcaires, tout comme pour les points situés dans les grès du Famennien. Cependant, les autres formations gréseuses ne semblent pas ressortir de ce genre de diagrammes.

Le problème des diagrammes de Piper est qu'ils affichent des proportions relatives. Dès lors, deux points avec des concentrations en éléments majeurs fortement différentes peuvent occuper la même place dans le graphique du moment que les proportions soient les mêmes, ce qui semble être le cas ici. Ce problème nous a amené à rechercher d'autres méthodes d'interprétation comme l'ACP (analyse en composantes principales) ou les SOMs (matrices auto organisantes) qui seront abordés dans les prochains chapitres.

- MESO 12 :



- MESO 21 :



6.2. Diagrammes de Stiff

Les diagrammes de Stiff (Figure 37) sont des graphiques individuels qui permettent de rapidement caractériser la chimie d'une eau suivant la concentration en certains éléments majeurs. La position de chaque sommet du polygone par rapport à l'axe central (concentration nulle) est proportionnelle à la teneur de l'élément correspondant. Un exemple est donné ci-après.

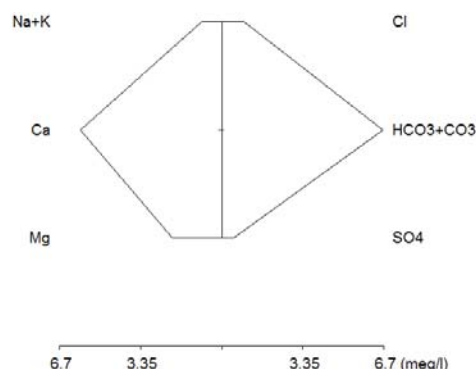


Figure 37 : Diagramme de Stiff pour l'échantillon "PZ4 - Petit Avin" (ULGGEO00_18012).

Cet exemple du « PZ4 – Petit Avin » (cf. chapitre 5.2.6.) montre bien que l'eau souterraine est caractérisée par une forte teneur en bicarbonates de calcium.

6.3. Diagrammes de Schoeller

Les diagrammes de Schoeller sont des graphiques en colonnes ou en traces (une par paramètre) où les concentrations sont portées en ordonnées (échelle logarithmique). Ils permettent de voir la variabilité des eaux selon les différents paramètres que l'on décide de présenter.

Nous avons choisi de présenter les concentrations en éléments majeurs sur le diagramme de la Figure 38. Nous y avons également porté en graphique les tendances moyennes de chaque unité hydrochimique (Tableau 3). Les codes sont explicités au Tableau 2.

Tableau 3 : Tendance moyenne des concentrations en éléments majeurs.

Code	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	HCO ₃ ⁻ + CO ₃ ²⁻	Na ⁺ + K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	CO ₂	SiO ₂
C₀	98.0	13.3	303.3	20.1	37.0	38.2	23.7	5.2	10.0
C₁	112.4	14.6	312.7	13.6	27.9	33.6	30.9	2.7	8.7
G₀	81.7	5.9	213.1	16.9	35.5	24.1	25.0	6.4	10.6
G₁	66.1	13.6	180.3	12.2	22.5	34.9	25.1	2.3	13.1
G₂	82.1	9.0	197.1	14.2	32.1	43.0	21.8	3.7	9.6
H₀	109.3	22.2	322.4	8.7	25.1	42.6	46.2	5.9	10.4

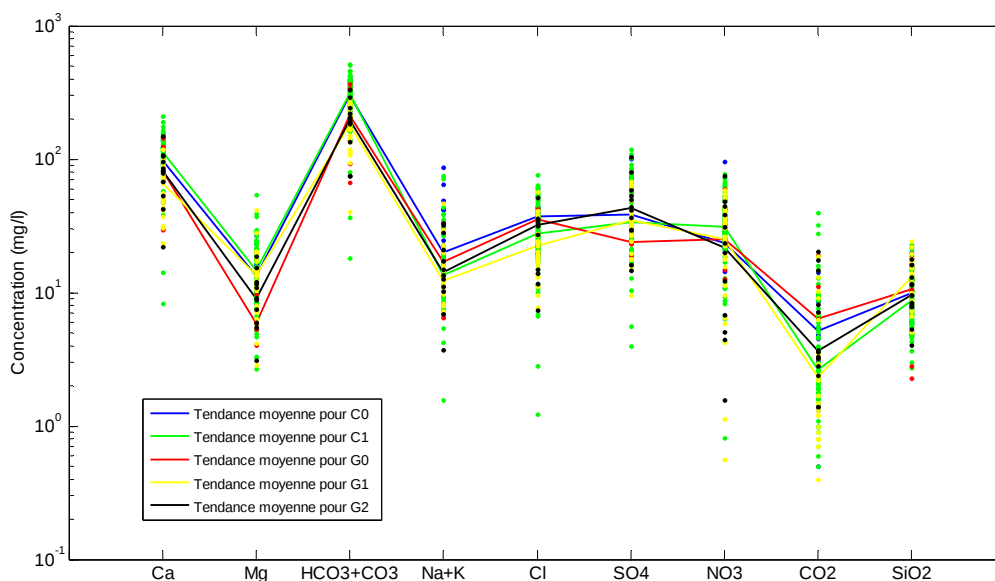


Figure 38 : Diagramme de Schoeller des éléments majeurs des eaux souterraines (été).

On constate que la seule différence entre les unités gréseuses et calcaires considérées dans cette étude est la teneur en carbonates qui est moindre dans les aquifères gréseux (Tableau 3). Les concentrations en calcium et magnésium sont également légèrement supérieures dans les unités calcaires. Par contre, la concentration moyenne en silice (SiO₂) est quasi identique pour les deux types d'unités hydrogéologiques alors que l'on pouvait s'attendre à une teneur plus importante dans les grès.

Les différences constatées ici sont biaisées. En fait, la tendance moyenne (valeur médiane) est calculée élément par élément sans tenir compte de la relation entre ceux-ci. Cela fausse donc les interprétations. A titre d'exemple, les différences au niveau des teneurs en silice sont beaucoup plus marquées dans la réalité.

Les diagrammes de Schoeller sont donc utiles pour mesurer la variabilité des teneurs en éléments majeurs et mineurs mais ne permettent pas grand chose de plus dans le cadre de cette étude. De nouveau, l'utilisation de méthodes comme l'ACP et les SOMs permettrait de mieux définir les tendances moyennes voire une composition chimique « type » d'une unité hydrogéologique.

7. Matrices de corrélation simple

7.1. Traitement des données

Les matrices de corrélation ont été calculées sur les données estivales et hivernales. Les résultats étant identiques en tout point, nous ne présentons que les résultats du set de données estivales. Les valeurs extrêmes mises en évidence lors du traitement statistique du chapitre 5 ont été enlevées du jeu de données afin de ne pas fausser les coefficients de corrélation.

Les coefficients de corrélation sont calculés à partir de valeurs de covariance qui sont fort sensibles aux outliers.

$$R(i, j) = \frac{C(i, j)}{\sqrt{C(i, i) \cdot C(j, j)}}$$

Où C est la matrice de covariance et R, la matrice de corrélation.

7.2. Résultats

Les résultats sont donnés au Tableau 4 et au Tableau 5 ci-dessous. Les valeurs en jaune présentent des coefficients de corrélation supérieurs à 50 % (limite de coupure choisie pour la représentativité des corrélations).

Les séries attendues de corrélation (cf. chapitre 3) sont bien présentes. Elles sont listées ci-dessous (le signe dans la parenthèse indiquant s'il s'agit d'une corrélation positive ou négative) :

- ♦ Conductivité et résistivité électrique (-),
- ♦ pH, $[H^+]$ (+) et $[CO_2 \text{ libre}]$ (-),
- ♦ TA et son équivalent $[CO_3^{2-}]$ (+),
- ♦ TAC ou dureté temporaire et son équivalent $[HCO_3^-]$ (+),
- ♦ pHs et indice de Langelier (-),
- ♦ pH et indice de Langelier (-).

Parmi ces séries, nous avons fait le choix de ne plus utiliser la résistivité électrique, le TA, le TAC, la dureté temporaire, l'indice de Langelier et $[CO_2 \text{ libre}]$ vu qu'ils sont reliés directement à d'autres paramètres. Par ailleurs, pour alléger les figures, les paramètres suivants ont également été supprimés des matrices de corrélation : $[NH_4^+]$, $[F^-]$, $[H_2PO_4^-]$ et $[NO_2^-]$. En effet, ces derniers sont peu présents dans les eaux souterraines et ne présentent aucune corrélation, même minime, entre eux ou avec d'autres paramètres. Une matrice de corrélation allégée est présentée au Tableau 5.

Les autres séries de corrélation sont (par ordre d'importance) :

- ♦ Conductivité électrique, dureté totale (+), $[Ca^{++}]$ (+), $[HCO_3^-]$ (+) et pHs (-),
- ♦ Conductivité électrique, dureté permanente (+), $[Cl^-]$ (+), $[SO_4^{2-}]$ (+) et $[NO_3^-]$ (+),
- ♦ pH et $[CO_3^{2-}]$ (+),

- ♦ $[\text{Mg}^{+}]$, $[\text{HCO}_3^{-}]$ (+) et dureté totale (+),
- ♦ $[\text{Na}^{+}]$ et $[\text{K}^{+}]$ (+),
- ♦ $[\text{NO}_3^{-}]$, $[\text{SO}_4^{-}]$ (+) et $[\text{Cl}^{-}]$ (+),
- ♦ $[\text{Fe}^{+++} \text{ soluble}]$ et $[\text{Mn}^{++} \text{ soluble}]$ (+),
- ♦ $[\text{Fer total}]$ et $[\text{Mn}^{++} \text{ total}]$ (+).

7.3. Interprétations

La relation qui existe entre la conductivité électrique et les concentrations des différents éléments majeurs est logique puisque ce paramètre est fonction de la charge minérale dissoute dans l'eau. Par ailleurs, la force du coefficient de corrélation peut être considéré comme proportionnelle à la quantité de l'espèce dissoute. Prenons l'exemple du calcium et du magnésium pour illustrer ce propos. Le coefficient de corrélation avec le calcium est de 94 % tandis que celui avec le magnésium est seulement de 43 %. Cela montre, de façon indirecte, que la principale espèce dissoute dans l'eau est le calcium.

La relation entre le pH et la concentration en CO_3^{--} est logique aussi (cf. Figure 24). De même, la corrélation plus faible entre la concentration en magnésium, la concentration en hydrogénocarbonates et la dureté totale montre que les eaux souterraines sont plus riches en calcium.

La relation entre $[\text{Na}^{+}]$ et $[\text{K}^{+}]$ était prévisible dans le sens où ces deux éléments peuvent occuper la même place dans la structure cristalline. Cependant, elle est assez faible tout comme la corrélation entre $[\text{Na}^{+}]$ et $[\text{Cl}^{-}]$ ou entre $[\text{K}^{+}]$ et $[\text{Cl}^{-}]$. Cette dernière, lorsqu'elle est importante, indique une contamination anthropique des eaux souterraines (pour les masses d'eau considérées, sinon la présence d'halite ou de sylbite permet également de l'expliquer).

Enfin, la dernière corrélation relie le fer ou manganèse à travers les concentrations totale et soluble. Cette relation est assez faible.

Les matrices de corrélation sont pratiques pour visualiser rapidement des relations linéaires entre différents paramètres. Elles sont donc très utiles pour donner une idée générale sur les relations existant entre les variables. Cependant, il peut être utile de les affiner en utilisant par exemple les matrices auto organisantes (cf. chapitre 10) où aucune hypothèse n'est posée sur le type de relation (linéarité par exemple).

Tableau 4 : Matrice de corrélation pour tous les paramètres mesurés.
Les valeurs extrêmes ont été retirées du set de données ESO ETE 2007 afin de ne pas fausser les corrélations.
En jaune, les coefficients de corrélation supérieurs à 50%.

	pH	H	Cond	Res	pHs	Lang	D tot	D p	D tmp	TA	TAC	Ca	Mg	Na	K	Fe sol	Fe tot	Mn sol	Mn tot	NH4	Cl	SO4	NO2	NO3	F	H2PO4	CO3	HCO3	CO2	SiO2
pH	100	-78	17	-23	-32	82	23	1	29	80	29	19	19	-15	-12	-5	-8	-15	-10	-9	-4	-17	-7	-3	-12	-9	80	27	-77	-12
H		100	-30	28	43	-74	-34	-12	-38	-43	-38	-30	-24	6	5	-2	-3	7	0	6	-7	0	1	-3	3	3	-44	-38	63	22
Cond			100	-63	-89	63	96	71	90	30	89	94	43	39	18	-13	-15	-11	7	7	69	57	6	58	-7	-7	32	90	14	-4
Res				100	76	-59	-60	-42	-57	-22	-57	-56	-33	-23	-7	4	4	3	-4	-2	-41	-33	-3	-31	3	0	-23	-57	-7	-6
pHs					100	-79	-92	-55	-92	-37	-92	-91	-38	-19	-1	9	9	5	-4	-5	-49	-39	-1	-36	8	6	-39	-92	-5	9
Lang						100	68	33	73	74	72	65	35	2	-7	-9	-11	-12	-4	-3	27	11	-3	19	-11	-9	75	71	-48	-12
D tot							100	73	94	35	94	95	52	20	0	-13	-13	-10	2	7	59	50	1	52	-10	-12	37	94	9	-5
D p								100	46	9	45	71	34	7	-15	-18	-9	-20	-5	3	68	68	3	64	-21	-13	10	45	13	17
D tmp									100	41	100	89	51	22	7	-8	-13	-4	4	7	43	32	0	36	-2	-9	43	100	5	-16
TA										100	41	32	21	-9	-6	-12	-17	-14	-15	-11	5	-17	-6	13	-9	-9	97	39	-53	-3
TAC											100	89	51	24	7	-9	-13	-4	4	7	43	31	0	36	-3	-9	43	100	5	-16
Ca												100	24	21	3	-14	-10	-9	4	5	62	50	4	48	-8	-9	34	89	10	-2
Mg													100	4	-10	-3	-14	-7	-7	9	15	18	-8	34	-9	-13	23	51	1	-11
Na														100	47	-4	-11	-6	29	0	50	41	14	20	10	12	-7	25	31	7
K															100	0	-1	4	1	1	15	26	11	15	25	18	-5	7	12	-5
Fe sol																100	24	31	18	18	-12	-10	0	-18	-6	5	-10	-8	-4	0
Fe tot																	100	35	23	-1	-13	-2	-6	-13	3	-3	-16	-13	-3	1
Mn sol																		100	37	15	-14	-1	-2	-33	10	-5	-13	-3	6	14
Mn tot																			100	3	13	16	-2	-18	1	4	-12	5	9	1
NH4																				100	-3	2	0	17	-3	-3	-8	7	8	-4
Cl																					100	46	13	44	-13	-1	7	43	19	14
SO4																						100	5	27	3	-8	-15	32	30	17
NO2																							100	6	11	48	-7	0	6	19
NO3																								100	-16	2	14	36	16	3
F																									100	19	-9	-2	10	-2
H2PO4																										100	-8	-9	6	6
CO3																											100	41	-52	-3
HCO3																												100	7	-16
CO2																													100	15
SiO2																														100

Tableau 5 : Matrice de corrélation allégée.
Les valeurs extrêmes ont été retirées du set de données ESO ETE 2007 afin de ne pas fausser les corrélations.
Le choix des variables retirées est explicité dans le texte.
En jaune, les coefficients de corrélation supérieurs à 50%.

	pH	Cond	pHs	D tot	D p	Ca	Mg	Na	K	Fe sol	Fe tot	Mn sol	Mn tot	Cl	SO4	NO3	CO3	HCO3	SiO2
pH	100	17	-32	23	1	19	19	-15	-12	-5	-8	-15	-10	-4	-17	-3	80	27	-12
Cond		100	-89	96	71	94	43	39	18	-13	-15	-11	7	69	57	58	32	90	-4
pHs			100	-92	-55	-91	-38	-19	-1	9	9	5	-4	-49	-39	-36	-39	-92	9
D tot				100	73	95	52	20	0	-13	-13	-10	2	59	50	52	37	94	-5
D p					100	71	34	7	-15	-18	-9	-20	-5	68	68	64	10	45	17
Ca						100	24	21	3	-14	-10	-9	4	62	50	48	34	89	-2
Mg							100	4	-10	-3	-14	-7	-7	15	18	34	23	51	-11
Na								100	47	-4	-11	-6	29	50	41	20	-7	25	7
K									100	0	-1	4	1	15	26	15	-5	7	-5
Fe sol										100	24	31	18	-12	-10	-18	-10	-8	0
Fe tot											100	35	23	-13	-2	-13	-16	-13	1
Mn sol												100	37	-14	-1	-33	-13	-3	14
Mn tot													100	13	16	-18	-12	5	1
Cl														100	46	44	7	43	14
SO4															100	27	-15	32	17
NO3																100	14	36	3
CO3																	100	41	-3
HCO3																		100	-16
SiO2																			100

8. Aspects cartographiques

Toutes les cartes reprenant les classes des différents paramètres analysés (pH, conductivité électrique, concentrations en éléments majeurs ...) sont reprises en annexe. Chaque paramètre cartographié est commenté individuellement ci-dessous.

8.1. Le pH

Les valeurs de pH sont plus importantes en hiver qu'en été. Assez logiquement, ce paramètre est également plus élevé dans les eaux provenant de zones calcaires que dans les eaux prélevées au droit des formations gréseuses.

8.2. La conductivité électrique

Il n'y a pas beaucoup de différences entre les analyses réalisées en été et celles réalisées en hiver. Certains points, dans la partie ouest des masses d'eau, ont une conductivité électrique faible (inférieur à 160 voire 60 $\mu\text{S}/\text{cm}$) (Figure 39).

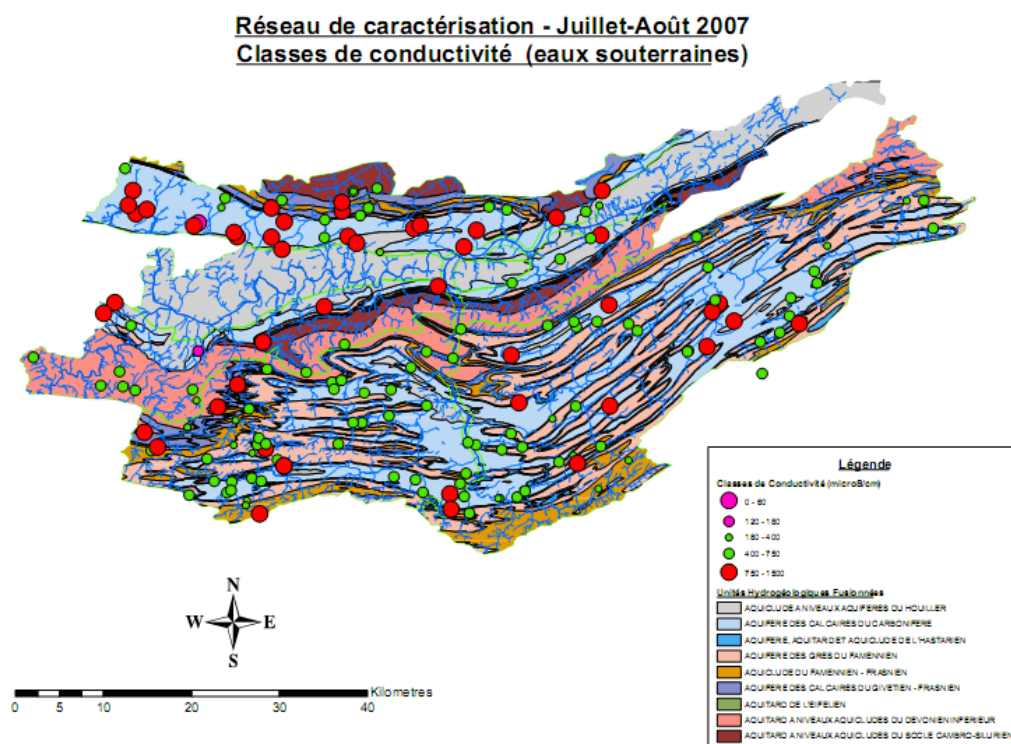


Figure 39 : Exemple de carte de classes pour la conductivité électrique (été et ESO).

Les valeurs de conductivité sont plus importantes dans le nord de la zone étudiée (masses d'eau RWM011 et RWM012) que dans le sud (masse RWM021). De même, la conductivité électrique est plus forte à l'ouest qu'à l'est. Ces caractéristiques sont plus marquées pour les eaux souterraines que pour les eaux de surface.

Assez logiquement, ce paramètre est plus important pour les eaux souterraines que pour les eaux de surface tout comme il est logique de constater que les conductivités les plus importantes se retrouvent au niveau des formations calcaires.

8.3. La dureté totale

La dureté totale de l'eau est sensiblement supérieure en novembre qu'en juillet-août. Cette différence se marque plus nettement pour les eaux souterraines que pour les eaux de surface.

Même si certains prélèvements en eau de surface présentent une dureté importante (de 32 à 50°fr.), la majorité des eaux échantillonnées dans les rivières sont plus douces que les eaux souterraines.

8.4. $[Ca^{++}]$

Il n'y a pas de grosse différence entre les analyses de juillet-août et celles de novembre. Cependant, au sein de la même période, une différence de concentration en calcium se marque d'une part entre les anticlinaux gréseux et les synclinaux calcaires et d'autre part entre les eaux de surface et les eaux souterraines. Assez logiquement, la concentration en calcium est plus importante dans les eaux souterraines et dans les synclinaux calcaires que dans les eaux de surface et les anticlinaux gréseux.

8.5. $[Mg^{++}]$

Certains points présentent une concentration relativement faible en magnésium (inférieure à 10 mg/l). Ces derniers présentent cependant une concentration sensiblement plus importante en hiver qu'en été. Notons également que les plus fortes concentrations en magnésium se retrouvent au nord de la zone étudiée, c'est-à-dire dans la RWM011.

8.6. $[Na^+]$

Il existe peu de différences entre les concentrations en sodium même si elles semblent un peu plus importantes en hiver qu'en été et plus importantes dans le cas d'eaux souterraines (par rapport aux eaux de surface).

8.7. $[K^+]$

La concentration en potassium est plus importante dans les eaux souterraines que dans les eaux de surface. Pour les eaux souterraines, la teneur en potassium est plus importante au nord et à l'ouest de la zone étudiée qu'au sud et à l'est.

8.8. $[Fe\ total]$

On retrouve des concentrations en fer plus importantes en hiver qu'en été, particulièrement pour les eaux souterraines. Les prélèvements réalisés pour les eaux souterraines présentent légèrement plus (proportionnellement) de basses concentrations en fer total que les eaux de surface. On ne peut cependant pas affirmer que la teneur en fer des eaux de surface est plus importante que celle des eaux souterraines.

8.9. $[Mn^{++}\ total]$

La seule particularité relevée pour les deux campagnes d'analyses chimiques, pour ce qui est des concentrations en manganèse, est le fait que les eaux de la zone de la Haute-Meuse sont sensiblement plus riches en été qu'en hiver.

8.10. $[HCO_3^-]$

Les échantillons prélevés au sein des grès présentent assez logiquement des concentrations plus basses en hydrogénocarbonates que les eaux provenant des calcaires.

8.11. $[Cl^-]$

Plusieurs points présentent des concentrations anormalement élevées (supérieures à 120 mg/l), ce qui est le fait d'une contamination anthropique. Les points correspondants ont été retirés des tableaux utilisés pour certaines études statistiques (cf. chapitre 5).

8.12. $[F^-]$

On trouve plus de fortes concentrations en fluorures (plus de 0.3 mg/l) en hiver qu'en été pour les eaux souterraines. Il est à noter que ce paramètre est, la plupart du temps, inférieur à la limite de détection.

Un point de prélèvement en eau souterraine présente une très forte concentration en fluorures en juillet-août, plus de 1.5 mg/l. Cette forte concentration provient probablement d'une contamination ponctuelle du puits ou de l'échantillon.

8.13. $[NO_3^-]$

Les concentrations en nitrates sont sensiblement plus importantes en hiver et dans les eaux souterraines qu'en été et dans les eaux de surface. Aucune zonation particulière n'a pu être décelée par rapport à la géologie des masses d'eaux étudiées ni entre les MESO.

Cela semble logique vu que ce paramètre est plus sensible aux pressions anthropiques qu'à la lithologie.

8.14. $[SO_4^{2-}]$

Les concentrations en sulfates sont analogues en hiver et en été. A première vue, il semble qu'elles soient plus importantes au nord et à l'ouest qu'au sud et à l'est. On peut penser qu'il s'agit d'une conséquence de l'implantation de grandes zones industrielles (sidérurgie ...).

8.15. $[SiO_2]$

Il n'y a pas de différence notable de concentration en silice entre les échantillons prélevés en juillet et en août 2007 de ceux prélevés en novembre de la même année.

Aucune zonation particulière n'a été décelée. Cela semble logique vu que ce paramètre ne montre pas de variations importantes au niveau de notre jeu de données (cf. chapitre 5 et 10). En effet, les eaux calcaires présentent des concentrations en silice de l'ordre de 8 mg/l alors que pour les eaux gréseuses, la teneur est de 12 mg/l. La différence entre les deux types de formations est dès lors beaucoup trop faible que pour pouvoir être perceptible via des cartes de concentrations.

9. Analyse en composantes principales (ACP)

9.1. Principe

L'analyse en composantes principales (ACP) est un traitement mathématique permettant une étude exploratoire de données multivariées. Elle permet de traiter un tableau de N échantillons dépendant de X variables, où N et X sont des nombres parfois conséquents. Sans des techniques comme l'ACP (voir également chapitre 10 : matrices auto organisantes), une telle matrice de données ne pourrait être traitée facilement. Globalement, l'analyse en composantes principales tend à mettre en évidence des corrélations entre deux éléments (sur bases de relations linéaires) et de regrouper des échantillons suivant des axes d'inertie portant un maximum d'informations.

La méthode peut être résumée comme suit : les échantillons sont représentés par des points dans un espace à X dimensions. Dans ce dernier, l'ACP recherche des directions privilégiées, les axes d'inertie, qui correspondent aux directions d'allongement maximum du nuage de points. Ces axes sont des fonctions linéaires des variables chimiques et indiquent des tendances dans le comportement des échantillons. L'ACP donne une représentation graphique qui est la projection selon deux axes d'inertie (ou axes « principaux ») du nuage de points. A l'aide de celle-ci, il est possible de distinguer diverses tendances dans le comportement des échantillons.

La première étape consiste à calculer les corrélations entre les différents éléments chimiques. Il est possible de calculer une matrice de corrélation pour un nombre spécifique de paramètres communs à toutes les eaux. Une telle matrice est obtenue au départ de la matrice de données centrée et réduite. Une régression linéaire permet enfin de calculer le coefficient de régression R.

Les axes d'inertie sont ensuite calculés et il est alors aisé de voir autour de quels axes se regroupent la majorité des points. Ces axes déterminent une tendance vis-à-vis des éléments chimiques que suivent la plupart des échantillons.

9.2. Résultats

Analyse graphique sur les échantillons d'eau prélevés en été

Dans l'analyse réalisée sur les échantillons d'été, le premier axe d'inertie qui est appelé « Facteur 1 » dans la suite de ce chapitre, est inversement proportionnel à la teneur en Ca^{++} et en HCO_3^- , à la conductivité électrique, à la dureté totale et temporaire, au TAC et proportionnel au pH de saturation. Le second axe d'inertie appelé « Facteur 2 » est proportionnel à la teneur en CO_2 libre et inversement proportionnel au pH mesuré au laboratoire, au TAC, à la teneur en CO_3^{--} et à l'indice de LANGELETT.

Le facteur 1 porte 35.03% de l'information tandis que le facteur 2 en représente 13,88%, ce qui veut dire que quoiqu'ils soient les plus représentatifs, ils ne portent qu'une partie de l'information (Figure 40).

L'ACP donne une représentation graphique qui est la projection selon les deux axes d'inertie du nuage de points. A l'aide de celle-ci, il est possible de distinguer diverses tendances dans le comportement des échantillons.

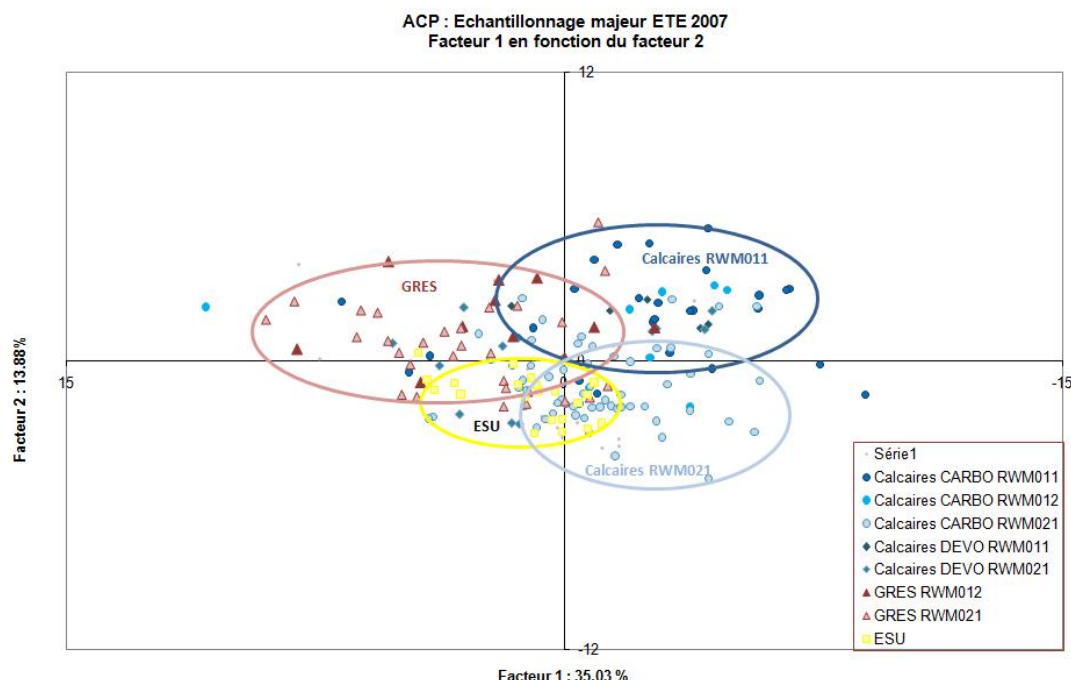


Figure 40 : ACP sur les résultats d'analyse de l'échantillonnage majeur réalisé en été 2007.

Sur la Figure 40 sont représentés les résultats de l'ACP pour la campagne de prélèvements réalisée en été 2007. Sont repris en bleu les analyses d'eau calcaire (bleu foncé pour la RWM011, bleu ciel pour la RWM012 et bleu clair pour la RWM021), en rose les analyses d'eau gréseuse (rose foncé pour la RWM012 et rose clair pour la RWM021). Les points relatifs aux eaux de surface sont repris en jaune.

Un « groupe » de point bleus se forme dans la partie droite du graphique (Figure 40), il s'agit de la majorité des échantillons provenant de l'eau des calcaires. Dans la partie gauche du graphique, se forme un autre « groupe » (points roses), celui-ci reprend la majorité des échantillons provenant de l'eau des formations gréseuses.

Les eaux de surface, représentée en jaune sur le graphique (ESU) semblent également former un groupe mais il est noyé dans les deux groupes « calcaires » et « grès ». Ceci peut s'expliquer par le fait que cette eau constitue un mélange des diverses eaux souterraines.

Par contre, au sein de ces groupes « calcaires » et « grès », l'appartenance à l'une ou l'autre masse d'eau n'apparaît pas comme un facteur discriminant. Seul l'eau des calcaires de la RWM011 semblent plus propices à faire l'objet d'un groupe (Figure 41). Sur cette dernière figure, les eaux calcaires de la RWM011 sont représentées en bleu tandis que l'ensemble des autres données sont représentées en gris léger. Néanmoins, ce groupe est encore trop dispersé pour pouvoir définir une eau type.

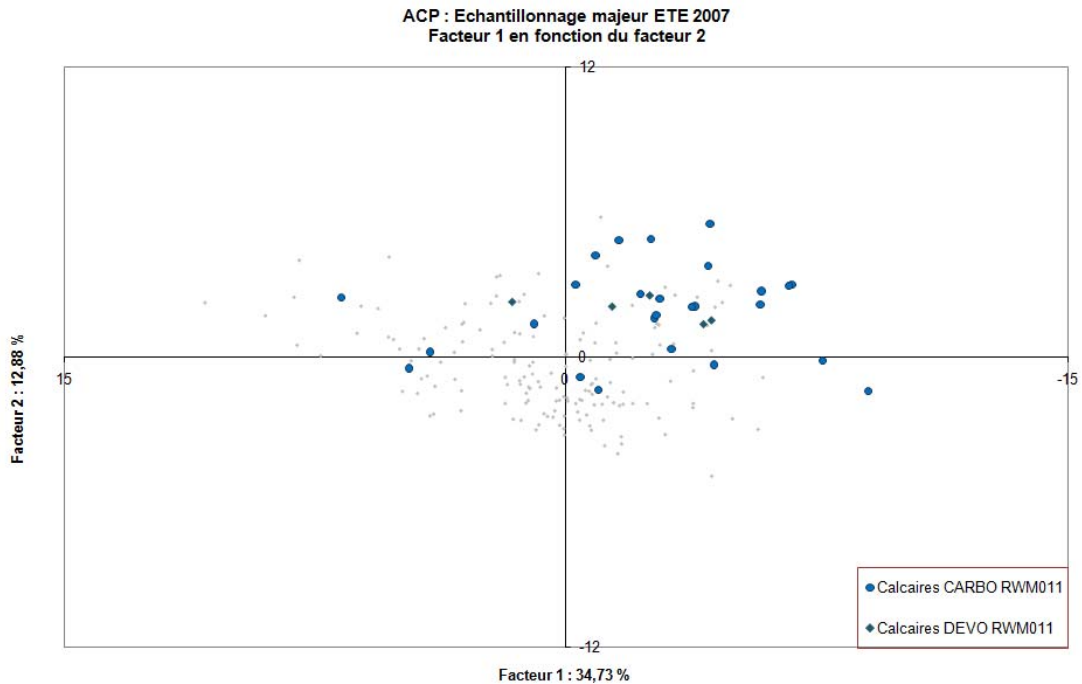


Figure 41 : Mise en évidence de la masse d'eau RWM011 dans les résultats de l'ACP (été).

Analyse graphique sur les échantillons prélevés en hiver

L'ACP réalisée sur les échantillons prélevés en hiver est semblable à celle d'été (Figure 42) et les conclusions sont identiques.

Comme en été, seul l'eau des calcaires de la RWM011 semblent plus propices à faire l'objet d'un groupe, comme le montre la Figure 43. Mais ce groupe est toujours trop dispersé que pour pouvoir en tirer des conclusions.

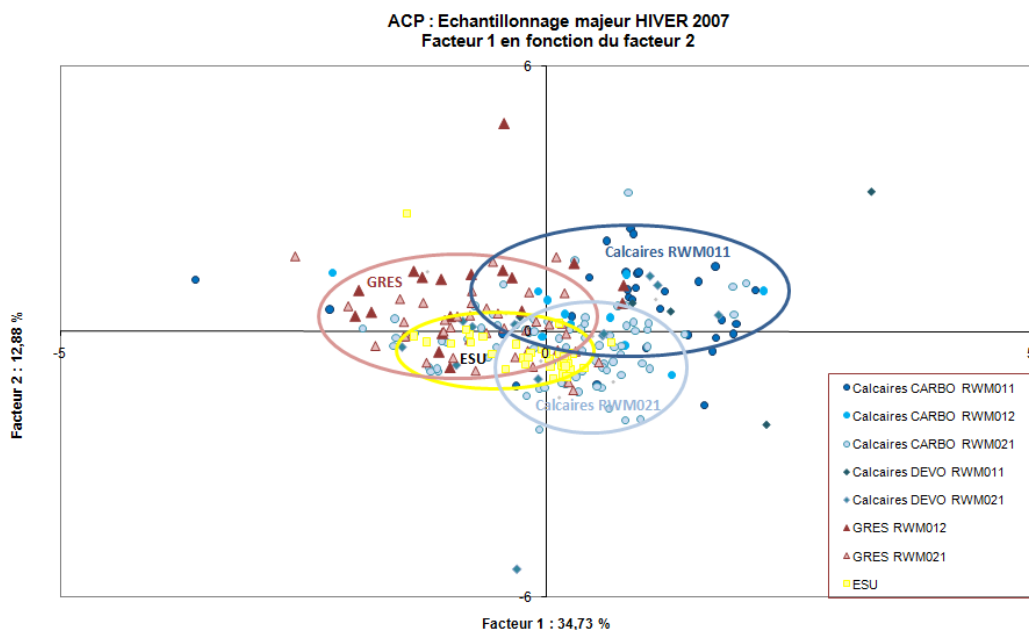


Figure 42 : ACP sur les résultats d'analyse de l'échantillonnage majeur réalisé en hiver 2007.

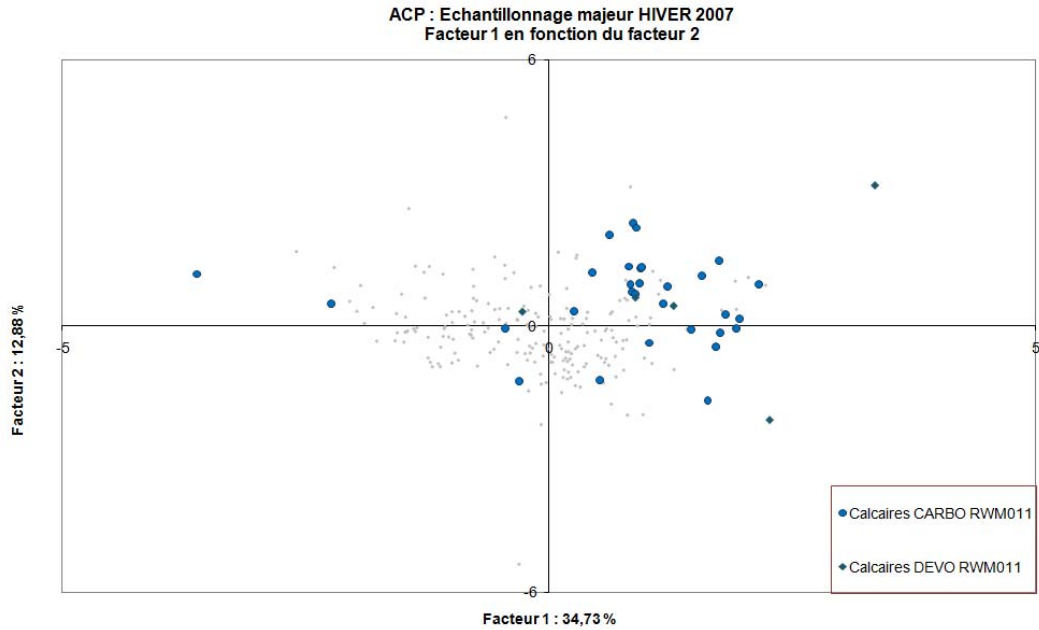


Figure 43 : Mise en évidence de la masse d'eau RWM011 dans les résultats de l'ACP (hiver).

Analyse graphique d'ensemble sur les échantillons ETE HIVER 2007

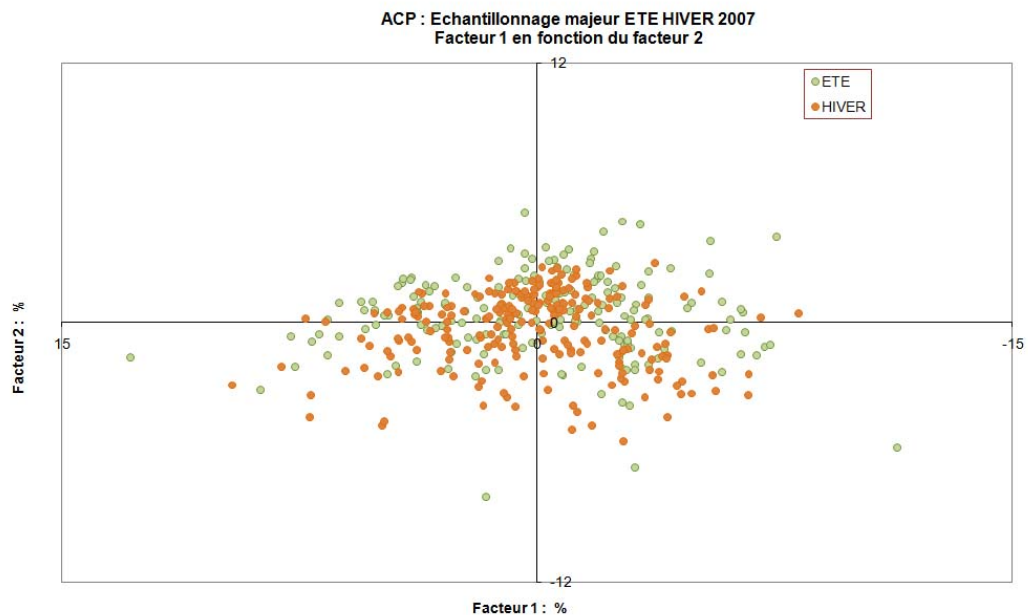


Figure 44 : Représentation par campagne (été – hiver) de l'ACP.

La Figure 44 reprend les résultats de l'ACP sur les deux campagnes (été et hiver). Les résultats sont représentés par campagne, celle d'été en vert et celle d'hiver en orange. Nous pouvons remarquer que les échantillons correspondant à la période hivernale se mélangent assez bien aux échantillons de la période estivale. Il n'y a donc pas de grandes différences au niveau de la qualité des eaux souterraines. Ceci avait déjà été mis en évidence au chapitre 5.2.

9.3. Conclusions

L'intérêt de la formation de différentes populations d'eau est de sortir des caractéristiques propres à chaque groupe. Les différents graphiques montrent que des tendances sont perceptibles mais qu'elles ne sont pas nettes. Il est dès lors difficile de pouvoir tirer une « analyse type » d'un des groupes d'eau (par rapport aux MESO).

Les eaux des calcaires de la RWM011 semblent cependant ressortir plus fortement. Néanmoins, comme l'étalement de ce groupe est important, aucune caractéristique ne peut être clairement définie pour ce groupe.

De même, les eaux de surface semblent former un groupe différent des autres mais il est noyé dans les deux groupes « calcaires » et « grès ». Ceci peut s'expliquer par le fait que cette eau provient en partie de l'eau des nappes « calcaires » et « gréseuses ».

Nous avons utilisé la méthode de l'analyse en composantes principales pour essayer de visualiser d'éventuelles caractéristiques au sein des MESO. Il s'avère, après résultats, que les MESO ne sont pas un facteur discriminant. Par contre, les unités hydrogéologiques qui regroupent des formations ayant des propriétés semblables doivent être discriminantes. C'est pourquoi, nous les utiliserons dans l'étude des SOMs sans faire de distinction pour les MESO.

Au niveau des corrélations entre les éléments, il s'agit exactement des mêmes que celles mises en évidence par les matrices de corrélation. En effet, l'ACP est une technique basée sur des relations linéaires tout comme les coefficients de corrélation.

10. Matrices auto organisantes (SOMs)

10.1. Présentation de la méthode

Les matrices auto organisantes (Self-Organizing Maps, SOMs) sont une méthode de visualisation de sets de données multivariées. Le problème que ces techniques essaient de résoudre est que l'homme est simplement incapable de visualiser des données de grandes dimensions. Les SOMs permettent de réduire les dimensions des données à travers un réseau neural auto organisant qui produit in fine une image résultante (généralement en deux dimensions) regroupant les échantillons similaires entre eux. Les SOMs accomplissent donc deux choses, elles réduisent les dimensions des données et elles affichent les similarités.

- **Exemple :**

Un exemple d'image (souvent appelée « matrice U ») est présenté à la Figure 45. Cette image provient d'un set de données aléatoires de code couleur. Une couleur est fixée par trois variables R, G et B, c'est-à-dire rouge, vert, bleu (Red, Green, Blue). Par exemple, la couleur possédant les coordonnées RGB « 0-1-0 » est le vert.

Dans cet exemple, un set de données composé de code couleur a été créé aléatoirement puis introduit dans l'algorithme SOMs. On constate qu'après traitement, les différentes couleurs sont regroupées dans l'image en deux dimensions de la Figure 45.



Figure 45 : Exemple de matrice U (Germano, 1999).

Les matrices U (images résultantes) peuvent être décomposées en image par variable, c'est-à-dire qu'à un paramètre est associé une image. L'analyse de ces dernières permet de mettre en évidence des corrélations plus ou moins complexes entre les variables considérées.

- **Théorie :**

Il existe deux composantes dans les SOMs. La première reprend les vecteurs de données et la seconde des vecteurs dits d'entraînement. Ces derniers sont constitués de deux éléments, leurs données et leur position x, y dans l'image. En fait, à chaque point de l'image est associé un vecteur d'entraînement.

L'algorithme utilisé pour la création de ces images suit une structure assez simple :

1. Initialisation aléatoire de l'image.
2. Processus itératif :

- a. Sélection aléatoire d'un échantillon dans le set de données.
- b. Recherche du vecteur d'entraînement le plus proche dans la matrice U.
- c. Réorganisation des pixels voisins.
- d. Retour au point « a ».

3. Affichage de l'image résultante.

Après initialisation de l'image et sélection aléatoire de l'échantillon, l'algorithme recherche le vecteur d'entraînement le plus proche (BMU pour « Best Matching Unit ») puis modifie son entourage en le rendant un peu plus similaire à l'échantillon sélectionné. Cette étape est, en général, répétée un grand nombre de fois pour que le processus converge vers une solution.

Trouver le BMU est une étape assez simple de l'algorithme. Elle consiste à rechercher le vecteur d'entraînement qui possède la distance la plus faible par rapport à l'échantillon sélectionné. La distance euclidienne entre deux vecteurs est souvent utilisée. Elle est calculée par la formule suivante :

$$d_i = \sqrt{\sum (x - x_i)^2}$$

Où x est la variable « x » de l'échantillon choisi aléatoirement et x_i la variable « x » du vecteur d'entraînement « i ».

La notion de distance est cependant relative. En effet, il faut d'abord s'assurer que chaque variable possède le même poids dans le calcul de la distance en normalisant par exemple chaque paramètre entre zéro et un. Si tel n'était pas le cas, des variables comme la conductivité/résistivité électrique ou encore des teneurs en calcium, qui possèdent toutes des gammes de valeurs très larges, occuperaient beaucoup plus d'importance que d'autres paramètres comme le pH qui a un intervalle de valeurs extrêmement limité. La normalisation sert donc à apporter à chaque variable le même poids statistique.

Une fois le BMU trouvé, l'algorithme passe par une phase d'apprentissage qui consiste à modifier son voisinage pour le rendre plus proche de l'échantillon sélectionné. Il faut pour cela définir le voisinage (sa taille) et attribuer une valeur à un coefficient d'apprentissage (α) qui sera associé à ce voisinage. Plus α est proche de l'unité, plus le voisinage sera modifié pour ressembler à l'échantillon considéré. Le voisinage et le facteur α sont diminués au fur et à mesure du processus itératif pour assurer la convergence de la routine.

• Avantages et désavantages :

L'avantage des SOMs est que la méthode est facile à interpréter. En effet, il suffit d'analyser une série d'images en deux dimensions pour voir les similarités entre les échantillons. Il s'agit donc d'une bonne méthode pour capturer des relations entre les différents paramètres, en ce compris les relations non linéaires (contrairement à l'analyse en composantes principales ou l'utilisation de matrices de corrélation simple qui se bornent aux relations strictement linéaires).

Un autre avantage est que les SOMs autorisent les données manquantes. En effet, la variable relative à la donnée manquante est retirée du calcul de la distance euclidienne lors de la recherche du BMU.

Le désavantage principal de cette méthode est le problème de non unicité des images résultantes. Suivant les échantillons sélectionnés au début du processus itératif, les différents groupes créés par les SOMs peuvent être situés en différents endroits après deux phases de calculs.

Cette technique devient également très lourde à utiliser avec la croissance du nombre de données ou du nombre de vecteurs d'entraînement. Par exemple, pour un jeu de données de 30 variables comme celui de cette étude (200 vecteurs de données) et pour une image de 50 x 40 pixels (soit 2000 vecteurs d'entraînement), il faut déjà compter une heure de temps de calcul.

10.2. Traitement des jeux de données

Le traitement des jeux de données à consister à calculer une matrice U pour chacun des deux jeux de données pour lesquels ont été retirées les valeurs extrêmes (cf. chapitre 5). Le premier set de données est celui composé par les points de prélèvements de l'ISSeP et des équipes du projet pour la période été 2007 tandis que le deuxième fait référence aux échantillons des différentes équipes concernant l'hiver 2007. Chaque matrice de données regroupe environ 200 échantillons et 30 variables.

Le traitement a été fait uniquement sur les échantillons d'eaux souterraines (en plus grand nombre). Le même regroupement qu'au chapitre 6.1. (Diagrammes de Piper) a été effectué. Le Tableau 2**Erreur ! Source du renvoi introuvable.** donne les différentes unités hydrogéologiques et les labels associés qui sont utilisés dans ce chapitre.

Bien que l'on puisse visualiser facilement les similarités entre les différentes variables sur chacune des deux périodes d'échantillonnage, il n'est pas possible de comparer une variable d'une période à l'autre. En effet, la non unicité de l'image résultante ne nous le permet pas (cf. Théorie ci-dessus). Pour cette raison, nous ne présenterons que les résultats de la période estivale (Figure 46).

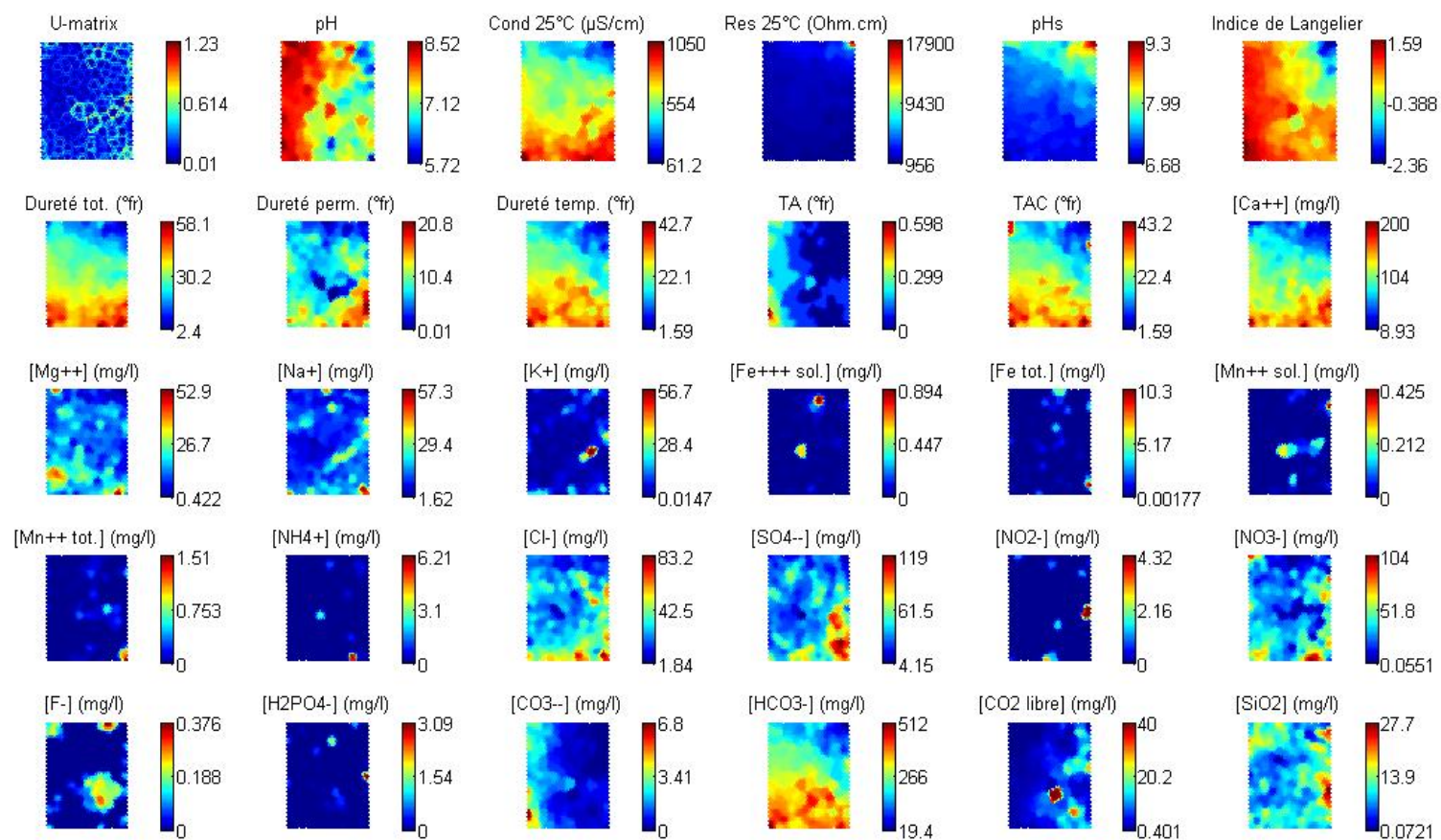


Figure 46 : SOMs (ESO, été).

10.3. Interprétations

Les SOMs permettent d'afficher les similarités qui existent entre différentes variables, mais pas seulement. En effet, cette technique permet aussi de montrer des corrélations entre différentes variables mais qui ne concernerait qu'une partie des échantillons composant le jeu de données.

Ainsi les différentes corrélations mises en évidence suite à l'analyse des matrices de corrélation sont toujours valables ici, mais elles peuvent être affinées. Pour rappel, voici les corrélations définies au chapitre 7 (par ordre d'importance) :

- ♦ Conductivité et résistivité électrique (-),
- ♦ pH, $[H^+]$ (+) et $[CO_2 \text{ libre}]$ (-),
- ♦ TA et son équivalent $[CO_3^{--}]$ (+),
- ♦ TAC ou dureté temporaire et son équivalent $[HCO_3^-]$ (+),
- ♦ pHs et indice de Langelier (-),
- ♦ pH et indice de Langelier (-).

Ainsi que :

- ♦ Conductivité électrique, dureté totale (+), $[Ca^{++}]$ (+), $[HCO_3^-]$ (+) et pHs (-),
- ♦ Conductivité électrique, dureté permanente (+), $[Cl^-]$ (+), $[SO_4^{--}]$ (+) et $[NO_3^-]$ (+),
- ♦ pH et $[CO_3^{--}]$ (+),
- ♦ $[Mg^{++}]$, $[HCO_3^-]$ (+) et dureté totale (+),
- ♦ $[Na^+]$ et $[K^+]$ (+),
- ♦ $[NO_3^-]$, $[SO_4^{--}]$ (+) et $[Cl^-]$ (+),
- ♦ $[Fe^{+++} \text{ soluble}]$ et $[Mn^{++} \text{ soluble}]$ (+),
- ♦ $[Fe \text{ total}]$ et $[Mn^{++} \text{ total}]$ (+).

Les SOMs permettent de préciser que les très fortes résistivités (ou très faibles conductivités) électriques sont reliées aux très fortes valeurs du pH de saturation et pour la plupart des points à des faibles indices de Langelier (caractère agressif).

Les valeurs positives de l'indice de Langelier (caractère incrustant) sont corrélées aux pH et aux TA élevés ainsi qu'aux grandes concentrations en CO_3^{--} .

La corrélation entre la dureté totale, la dureté temporaire, le TAC, la concentration en calcium et en hydrogénocarbonates est quasi parfaite. En effet, les images sont quasi identiques. De plus, on constate également une forte corrélation avec la conductivité électrique (et donc une corrélation négative avec la résistivité électrique). Toutes les images concernant ces paramètres montrent trois populations différentes dans les valeurs alors que les distributions du chapitre 5 n'en affichaient que deux au maximum.

La corrélation positive qui existe entre $[Na^+]$ et $[K^+]$ est légère. En fait, l'analyse des images correspondantes nous montre que la corrélation est très forte pour certains points mais aussi quasi nulle pour d'autres. De même, la relation entre $[Fe \text{ total}]$ et $[Mn^{++} \text{ total}]$ n'est pas évidente sur les images résultantes.

L'analyse des images de la concentration en chlore et en nitrates permettent de mettre en évidence des corrélations entre certaines populations d'échantillons bien que cela reste léger.

Les SOMs ont donc montrés leur utilité pour mettre en évidence des corrélations très fines entre paramètres ou encore pour regrouper les échantillons en populations similaires. Ce dernier point mérite d'être creusé d'avantage, ce qui est l'objet du sous-chapitre suivant.

10.4. Agrégation

Une possibilité de traitement de la matrice U est de réaliser une agrégation en plusieurs groupes des différents points de l'image. Pour cela on peut utiliser l'algorithme du KMEAN qui consiste à reclasser les vecteurs d'entraînements suivant un processus itératif dans lequel on définit à l'avance le nombre de groupes désiré. Le principe est le suivant :

1. Choix du nombre de groupes désiré.
2. Calcul des coordonnées des centroïdes de chaque groupe.
3. Calcul de la distance de chaque point au centroïde.
4. Groupement des points suivant la distance minimale.

Le processus itératif s'arrête lorsque plus aucun élément ne change de groupe.

Un exemple d'agrégation par le principe du KMEAN est présenté à la Figure 47. En observant la frontière entre les deux groupes, on constate qu'elle est similaire à celle existante sur les images composantes de la conductivité électrique, de la dureté totale, de la dureté temporaire, du titre alcalimétrique complet et des concentrations en Ca^{++} et HCO_3^- . Donc l'algorithme classe les échantillons suivant deux groupes :

1. Eau de dureté élevée, très conductrice, de grande concentration en calcium et bicarbonates (en orange sur la figure suivante).
2. Eau de dureté moyenne à faible, moins conductrice, de moins grande concentration en calcium et bicarbonates (en bleu clair sur la figure suivante).

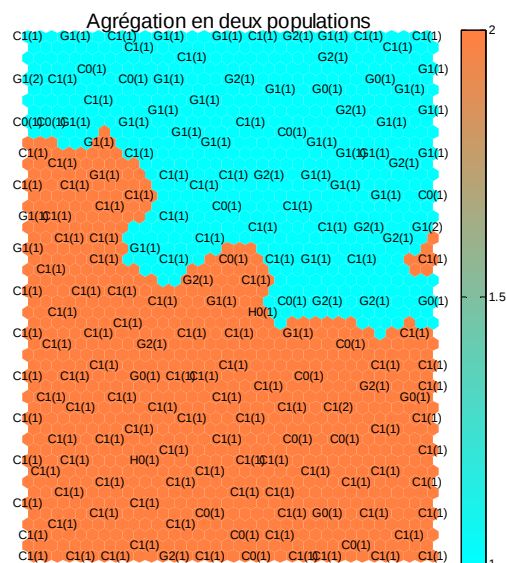


Figure 47 : Agrégation en deux groupes par l'algorithme du KMEAN des points de la matrice U.

Il est intéressant de compter le pourcentage d'échantillons correspondant à une unité hydrogéologique (conversion des labels via le Tableau 2 **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) classés dans chacun des deux groupes (Tableau 6). Pour cela, un post-processing des résultats est nécessaire.

Tableau 6 : Classement des échantillons dans les deux groupes.

Code	Groupe 1	Groupe 2
H0	2 (100%)	0 (0%)
G0	3 (50%)	3 (50%)
G1	6 (17%)	29 (83%)
G2	4 (29%)	10 (71%)
C0	9 (53%)	8 (47%)
C1	89 (79%)	23 (21%)

Le même exercice a été réalisé en demandant à l'algorithme de nous fournir 3 groupes différents (Tableau 7 et Figure 48) :

1. Eau de dureté élevée, très conductrice, de grande concentration en calcium et bicarbonates (en orange sur la figure suivante).
2. Eau de dureté moyenne, moins conductrice, de moins grande concentration en calcium et bicarbonates (en bleu clair sur la figure suivante).
3. Eau de dureté très faible (faible teneur en calcium et bicarbonates) et dès lors peu conductrice (en violet sur la figure suivante).

Il est intéressant de voir que ce troisième groupe coïncide avec des eaux à caractère agressif (cf. indice de Langelier).



Figure 48 : Agrégation en trois groupes par l'algorithme du KMEAN des points de la matrice U.

Tableau 7 : Classement des échantillons dans les trois groupes.

Code	Groupe 1	Groupe 2	Groupe 3
H0	2 (100%)	0 (0%)	0 (0%)
G0	1 (17%)	3 (50%)	2 (33%)
G1	13 (38%)	20 (59%)	1 (3%)
G2	2 (14%)	10 (71%)	2 (14%)
C0	5 (29%)	4 (24%)	8 (47%)
C1	54 (48%)	15 (13%)	43 (38%)

Un avantage du principe du KMEAN est qu'il calcule un centroïde pour chaque groupe. Ce centroïde correspond au centre de gravité du nuage de points (échantillons) dans l'espace à N dimensions où N est le nombre de variables. Ce centroïde peut être considéré comme la tendance générale des variables. Cette façon de procéder est plus robuste que de simplement prendre une moyenne variable par variable du set de données puisqu'elle tient compte des relations existant entre les paramètres.

Ce point peut donc servir à se représenter une composition chimique « type » d'une unité hydrogéologique puis de comparer les différentes unités wallonnes entre elles. Pour ce faire, il suffit de traiter les données relatives à une unité hydrogéologique par la méthode des SOMs puis de demander au KMEAN de nous fournir le centroïde du groupe. Cela a été testé pour les masses d'eau étudiées. Les résultats sont présentés au Tableau 9.

Les centroïdes des deux groupes de la Figure 47 sont présentés au Tableau 8. Ces groupes ne représentent pas une unité hydrogéologique précise mais on peut souligner la ressemblance des valeurs avec les unités hydrogéologiques définies au Tableau 2 dont les centroïdes sont affichés au Tableau 9 (Groupe 1 avec C0 et C1 ou Groupe 2 avec G1).

Tableau 8 : Coordonnées des deux centroïdes créés par l'algorithme du KMEAN.

	Groupe 1	Groupe 2	Unités
pH	7.57	7.28	unités pH
Conductivité	652	306	$\mu\text{S/cm}$ à 25°C
pHs	7.21	8.00	unités pH
LANGELIER	0.49	-0.61	unités pH
Dureté totale	32.94	13.24	°fr
Dureté permanente	8.65	3.41	°fr
Dureté temporaire	24.12	9.86	°fr
TAC	24.27	10.29	°fr
Ca⁺⁺	105.92	41.25	mg/L
Mg⁺⁺	15.72	7.12	mg/L
Na⁺	13.65	9.39	mg/L
K⁺	4.63	4.37	mg/L
Fe⁺⁺⁺ soluble	0.027	0.089	mg/L
Fer total	0.300	0.560	mg/L
Mn⁺⁺ soluble	0.019	0.030	mg/L
Mn⁺⁺ total	0.057	0.054	mg/L
NH₄⁺	0.08	0.17	mg/L
Cl⁻	31.32	13.46	mg/L
SO₄⁻⁻	44.57	25.06	mg/L
NO₂⁻	0.11	0.15	mg/L
NO₃⁻	32.37	15.02	mg/L
F⁻	0.04	0.04	mg/L
H₂PO₄⁻	0.06	0.04	mg/L
CO₃⁻⁻	1.22	0.40	mg/L
HCO₃⁻	294.55	120.88	mg/L
CO₂ libre	6.32	5.28	mg/L
SiO₂	10.26	10.84	mg/L

On constate que les paramètres discriminants entre ces deux groupes sont : la conductivité électrique, les trois types de dureté, le titre alcalimétrique complet, l'indice de Langelier, les teneurs en Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, HCO₃⁻, CO₃⁻⁻. Les teneurs en Cl⁻, SO₄⁻⁻ et NO₃⁻ sont aussi fortement différentes d'un groupe à l'autre.

Si l'on tient compte des corrélations qu'il existe entre ces paramètres, seules les variables suivantes peuvent être utilisées pour discriminer les deux groupes (ce qui a été fait avec les centroïdes relatifs aux unités hydrogéologiques des MESO étudiées, cf. Tableau 9) :

- ♦ Conductivité électrique,
- ♦ Indice de Langelier,
- ♦ Dureté totale,
- ♦ Dureté permanente,
- ♦ Concentrations en Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, HCO₃⁻, CO₃⁻⁻, Cl⁻, SO₄⁻⁻ et NO₃⁻.

Il peut être intéressant de comparer les centroïdes calculés par le KMEAN aux tendances moyennes (médianes). Nous devons cependant étendre la sélection à tous les paramètres pris en compte lors du calcul des SOMs. Nous avons bien sûr utilisé le même jeu de données afin de pouvoir comparer ces résultats entre eux Tableau 9.

Les variations entre les tendances sont parfois assez significatives. Prenons le cas du fer et du manganèse soluble. La différence entre les deux « tendances moyennes » va du simple au double. L'indice de Langelier montre quant à lui, des eaux avec un caractère encore plus agressif pour les nappes gréseuses et inversement, moins incrustante pour les nappes calcaires.

Nous pouvons donc affirmer que les deux méthodes ne donnent pas des résultats semblables et qu'il convient de ne pas tenir nécessairement pour vrai des tendances moyennes (même en utilisant la médiane) calculées variable par variable.

Tableau 9 : Tendances moyenne de chaque unité hydrochimique.
 Ces tendances fournissent une valeur moyenne des paramètres chimiques de l'unité hydrogéologique considérée.
 A gauche, les valeurs des centroides de chaque unité.
 A droite, les valeurs médianes calculées variable par variable.

	C0		C1		G0		G1		G2		
	KMEAN	MEDIANE	KMEAN	MEDIANE	KMEAN	MEDIANE	KMEAN	MEDIANE	KMEAN	MEDIANE	
pH	7.57	7.58	7.52	7.91	7.21	7.37	7.02	7.63	7.10	7.60	Unités pH
Conductivité	695	589	674	650	531	550	442	473	535	537	µS/cm
pHs	7.20	7.20	7.17	7.10	7.57	7.41	7.68	7.64	7.45	7.43	Unités pH
Langelier	0.37	0.55	0.35	0.78	-0.36	-0.04	-0.65	0.06	-0.35	-0.18	Unités pH
Dureté totale	33.5	28.7	34.5	35.1	27.7	29.0	20.8	22.0	26.4	25.9	°fr
Dureté permanente	8.8	6.8	8.9	7.9	7.1	5.3	6.3	6.9	9.2	8.9	°fr
Ca⁺⁺	104.3	92.8	112.6	115.2	97.0	103.4	60.2	66.1	88.7	84.5	mg/L
Mg⁺⁺	18.0	14.4	15.5	14.6	8.5	5.8	14.1	13.2	10.3	10.0	mg/L
Na⁺	16.6	15.0	13.5	10.8	12.3	15.4	11.6	10.4	12.4	10.8	mg/L
K⁺	7.0	3.0	3.8	2.0	5.3	2.8	2.9	1.7	3.7	2.8	mg/L
Fe⁺⁺⁺ soluble	29.7	12.0	18.7	10.0	10.6	5.0	41.4	8.0	28.1	15.5	µg/L
Mn⁺⁺ soluble	7.2	6.0	11.0	3.0	5.0	4.0	20.1	5.0	25.7	3.5	µg/L
Cl⁻	32.3	32.3	31.9	28.6	30.0	35.6	23.2	22.5	30.9	31.4	mg/L
SO₄⁻⁻	46.0	38.0	42.4	34.8	46.6	28.6	34.1	34.9	48.9	40.4	mg/L
NO₃⁻	42.7	23.7	32.6	30.9	37.5	28.8	27.3	30.4	28.1	21.8	mg/L
CO₃⁻⁻	1.6	0.7	1.5	1.4	0.5	0.3	0.8	0.5	0.5	0.2	mg/L
HCO₃⁻	297.8	297.4	308.2	312.7	221.5	212.8	185.9	179.9	206.8	196.8	mg/L
SiO₂	8.0	10.0	9.5	8.6	13.8	13.6	13.2	12.1	10.8	9.6	mg/L

11. Conclusions

Le but de ce travail était de (1) : caractériser l'hydrochimie des trois masses d'eaux souterraines RWM011, RWM012 et RWM021 à travers les unités hydrogéologiques qui les composent ; (2) identifier les variations saisonnières de la chimie des eaux souterraines et (3) identifier d'éventuelles pollutions dans les eaux souterraines.

Différentes approches ont été utilisées pour parvenir à notre but. Ainsi, une étude statistique complète reprenant l'étude des histogrammes, des matrices de corrélations ou encore des diagrammes de dispersion été – hiver de chaque paramètre a été effectuée. Les résultats obtenus ont été confirmés voire affinés grâce à l'utilisation de deux techniques différentes, l'analyse en composantes principales (ACP) et les matrices auto organisantes (SOMs). Enfin, une analyse cartographique complète ainsi que l'analyse de diagrammes de base ont également été réalisées.

Cette approche multi-méthodes nous a montré son efficacité pour le traitement de données hydrochimiques. Les distributions et les matrices organisantes nous permettent de faire ressortir des populations différentes dans le jeu de données. Par contre, l'utilisation des diagrammes de base ont montré leurs limitations pour des données où les différences entre paramètre ne sont pas toujours très nettes.

L'étude statistique a permis de montrer que les eaux souterraines des unités hydrogéologiques composant les MESO étudiées sont globalement de même caractère. Les eaux de formations calcaires sont proches des eaux des formations gréseuses du Famennien tandis que les eaux des formations gréseuses du Dévonien et du socle Cambro-silurien du Massif de Brabant sont moins minéralisées. La différence principale entre ces deux groupes est la concentration en calcium logiquement plus importante pour les unités calcaires par rapport aux eaux des unités gréseuses.

Les diagrammes de dispersion été – hiver ont mis en évidence qu'il n'y avait pas de variations temporelles importantes dans la qualité des eaux souterraines.

L'analyse cartographique n'a pas réellement permis de montrer une variation spatiale de la qualité des eaux souterraines à travers les différentes MESO. Cependant, une légère variation a pu être détectée grâce à l'analyse en composantes principales. En effet, il semblerait que seule la MESO RWM011 ressorte légèrement par rapport aux deux autres masses d'eau étudiées.

Peu de pollutions ont été détectées. Il s'agit la plupart du temps de valeurs extrêmes qui ont été retirées du set de données afin de ne pas fausser les corrélations entre paramètres. Par ailleurs, ces dernières ne nous montrent que des relations attendues.

Enfin, les matrices auto organisantes nous ont permis de définir une composition chimique « type » de chaque unité hydrogéologique étudiée dans ce livrable.

12. Perspectives

Une des perspectives de cette étude consisterait en l'utilisation plus fréquente de techniques comme l'analyse en composantes principales et/ou les matrices auto organisantes. En effet, ces dernières nous ont montré leur efficacité à faire ressortir des similarités dans des jeux de données multivariées où peu de différences sont attendues à priori. Ces techniques permettent également de sortir une composition chimique « type » d'une population définie et ce, de façon beaucoup plus robuste que la simple utilisation de moyennes. Cette approche multi-méthodes pourrait, ainsi, être utilisée sur l'ensemble des masses d'eaux souterraines de la Région Wallonne.

Les variations saisonnières de la chimie des eaux souterraines méritent que l'on s'y attarde plus en détail. Certes peu de variations nettes ont été mises en évidence mais il subsiste quelques points pour lesquels elles sont importantes. Une façon de procéder serait d'essayer de corréler le suivi temporel des paramètres hydrochimiques (grâce au réseau patrimonial de surveillance qualitative des eaux souterraines) comme la hauteur piézométrique ou la profondeur du puits/piézomètre par exemple.

13. Ouvrages de références

- ♦ Chery L., 2006. Guide technique. *Qualité naturelle des eaux souterraines. Méthode de caractérisation des états de référence des aquifères français*. BRGM Editions, France.
- ♦ Fetter C.W., 2001. *Applied Hydrogeology*. Prentice-Hall Inc., Upper Saddle River, New Jersey, 598 p.
- ♦ Germano T., 1999. *Self Organizing Maps*. <http://davis.wpi.edu/~matt/courses/soms/>
- ♦ 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*. Hydrol. Earth Syst. Sci., 11, 1309–1321.

14. Annexes