

Bulletin sur l'état qualitatif des eaux de la nappe de la Crau

Année 2015



Sommaire

Introduction	3
I. Les ions majeurs	4
II. Les éléments traces métalliques	6
3- Les micropolluants organiques (pesticides).....	10
4- Les micropolluants organiques (hors pesticides).....	13
4.1 Le dichlorométhane (solvant chloré).....	15
4.2 Les trichlorobenzènes.....	16
4.3 Les HAP.....	16
Les micropolluants dans les eaux souterraines :	17
Carte générale des résultats 2015	17
5- Surveillance du biseau salé	18

Table des illustrations

<i>Figure 1: Carte des réseaux de surveillance de l'état chimique de la nappe des cailloutis de la Crau.</i>	3
<i>Figure 2: Représentation des eaux dans un digramme de Piper</i>	5
<i>Figure 3: Somme des éléments traces métalliques totaux <u>par point</u>.....</i>	8
<i>Figure 4: Evolution des teneurs en Fer total</i>	9
<i>Figure 5: Somme, par point et par campagne, des pesticides</i>	11
<i>Figure 6: Indice global de contamination évalué sur plusieurs composés.....</i>	12
<i>Figure 7: Micropolluants organiques quantifiés dans les eaux souterraines en 2015.....</i>	14
<i>Figure 8: Réseau de surveillance des intrusions salées en basse Crau.....</i>	18
<i>Figure 9: Répartition de la salinité à différentes altitudes en <u>Novembre 2015</u>.</i>	19
<i>Figure 10: Diagraphies de la salinité</i>	20
<i>Tableau 1: Moyenne et écart type, par élément majeurs, sur les eaux de la nappe et les eaux de recharge.....</i>	5
<i>Tableau 2: Moyenne et écart type, par élément, sur les eaux de la nappe et les eaux de recharge.....</i>	7
<i>Tableau 3: Taux de salinité observé en 2015 qui dépassent significativement la salinité marine actuelle (35 g/L).....</i>	21

Introduction

En 2015 le SYMCRAU a réalisé deux campagnes d'analyses complètes : l'une en mars 2015 (basses eaux) et l'autre en septembre 2015 (hautes eaux). Les points du réseau, représentatifs de l'état chimique de la masse d'eau, sont répartis de manière homogène sur la nappe, et sur les axes principaux d'écoulements.

Un jeu de données sur les eaux du canal EDF au niveau de Salon de Provence, représentatif de la qualité des eaux de recharge, a été valorisé dans le cadre de ce rapport afin de comparer l'état chimique des eaux avant et après infiltration au travers des prairies de foin.

En 2015 le SYMCRAU a commencé un suivi de l'interface entre les douces continentale et les eaux salées marines. La localisation du biseau salé a ainsi pu être actualisée.

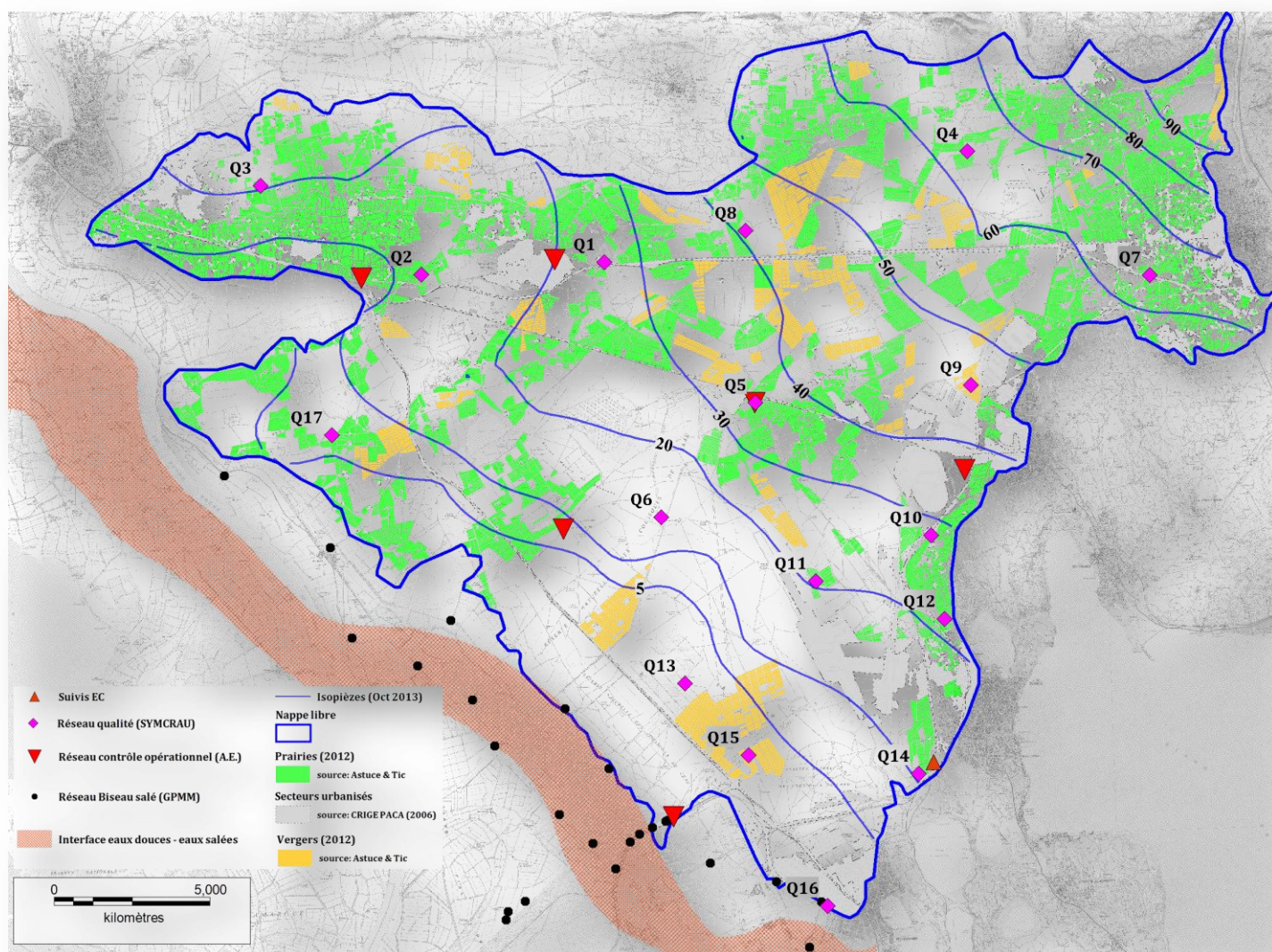


Figure 1: Carte des réseaux de surveillance de l'état chimique de la nappe des cailloutis de la Crau

L'ensemble des données brutes concernant les eaux souterraines (ESOUT) et utilisé dans le cadre de ce rapport est disponible sur la banque nationale de données sur les eaux souterraines¹. Les données concernant les eaux de recharge (ESUP) proviennent des contrôles sanitaires sur eaux brutes réalisées par l'Agence Régionale de Santé (ARS).

I. Les ions majeurs

Le rapport entre les charges positives portées par les cations et les charges négatives portées par les anions doit être comprises entre -10% et +10% pour être tolérable et valider les analyses. Les balances ioniques ont été calculées et permettent la validation des données sur tout les points, y compris sur le point Q7 qui présentent un écart de -8% .

Les teneurs en ions majeurs dans les eaux sont représentées à l'aide d'un diagramme de Piper qui afin de déterminer la typologie des eaux. La figure 2 présente les résultats obtenus sur les deux campagnes ESOUT en 2015, ainsi qu'une série de données ESUP sur la station les Aubes en 2014 -2015 (6 campagnes). Les eaux de recharge et celles contenues dans l'aquifère présentent toutes deux la même typologie : bicarbonaté calcique. La minéralisation totale moyenne sur la nappe en 2015 est de $0,61 \pm 0,08$ g/L, ce qui est plutôt faible, caractéristique de la minéralisation potentielle des eaux bicarbonaté calcique et des eaux récemment infiltrées.

Tout au long de leurs parcours dans les sols et la zone non-saturée, les eaux se chargent progressivement en minéraux qui sont dissous à partir de la matrice de l'aquifère. L'augmentation moyenne des concentration en ions majeurs dissous dans les eaux souterraines par rapport aux eaux de recharge est d'environ 40% (Tableau 1).

L'augmentation la plus importante (+77%) est observée sur les ions nitrates (NO_3^-). L'azote est apporté aux sols, et par conséquent aux aquifère par plusieurs voies : les engrais azotés (la plus importante), les dépôts atmosphériques (combustibles fossiles, élevages) ainsi que par les résidus de récolte. En Crau, les apports d'intrants sur les cultures de foin (majoritaire) sont très faibles. L'origine la plus probable des nitrates dans la nappe est donc (i) soit des dépôts atmosphériques (ii) soit des résidus de récoltes qui restituent l'azote sous forme organique. Ensuite, des réactions de nitrifications dans les sols (en présence de bactérie) entraînent la production d'ions NO_3^- et leurs lessivage vers les eaux souterraines.

Le passage des eaux de recharge dans les sols provoque également une diminution du pH, de l'ordre de 20%. Les modifications de pH sont contrôlées par les réactions d'oxydo-réduction qui s'opèrent dans les sols ainsi que par l'équilibre calco-carbonique. La dissolution de CO_2 dans l'eau d'irrigation entraîne la diminution observée du pH vers la neutralité (Astuce et Tic, 2011).

¹ <http://www.adeseaufrance.fr/>

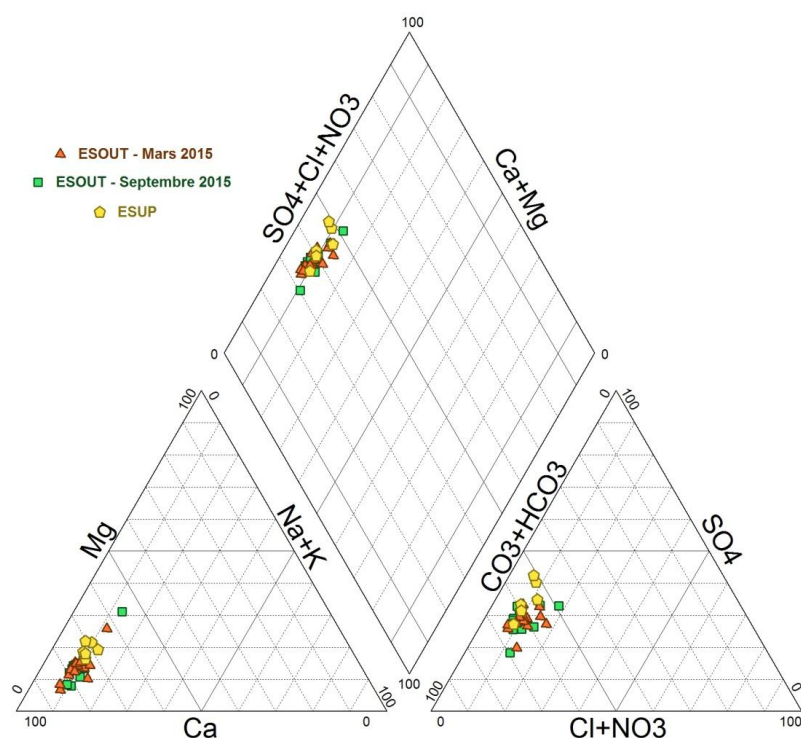


Figure 2: Représentation des eaux de la nappe, et des eaux de recharge par l'irrigation, dans un digramme de Piper

Date	ESUP		ESOUT		Ecart en % [ESOUT – ESUP]
	Moyenne 2014-2015 ¹	Ecart type 2014-2015 ¹	Moyenne 2015 ²	Ecart type 2015 ²	
NO ₃ ⁻	2,2	4,1	9,6	0,5	+ 77%
SiO ₂	3,8	2	10,6	1,5	+ 65%
K ⁺	1,2	1,8	2,1	0,1	+ 43%
Cl ⁻	14,6	11,5	24,9	3,2	+ 41%
HCO ₃ ⁻	181	38,7	303,8	20,4	+ 40%
Ca ⁺⁺	72,9	14,7	119,7	4,7	+ 39%
Na ⁺	10,9	4	16,6	1,8	+ 34%
F ⁻	0,08	0,1	0,12	0,01	+ 33%
SO ₄ ⁻	87,7	26,2	111,2	14,3	+ 21%
Mg ⁺⁺	11,9	6,6	13,6	1,2	+ 12%
EC 25°C	480,5	25,8	730,6	108,5	+ 34%
pH	8,2	0,04	6,8	0,4	-20%

¹ Moyenne (n=6) ² Moyenne (n=34)

Tableau 1: Moyenne et écart type, par élément majeurs, sur les eaux de la nappe et les eaux de recharge

II. Les éléments traces métalliques

Les éléments traces métalliques², parmi lesquels on retrouve les métaux lourds, sont naturellement présents dans les eaux souterraines à des concentrations faibles (Tableau 2). Au sein de la nappe de la Crau, les teneurs moyennes relevés depuis 2011 sont généralement de l'ordre de quelques dizaine de microgramme par litres. Cet ordre de grandeur est représentatif du fond géochimique dans l'aquifère. Tout écart significatif par rapport à cet ordre de grandeur est considéré comme anormal par rapport aux teneurs naturelles des eaux souterraines.

- Sur la campagne de Mars 2015, 76% des échantillons a une concentration moyenne en éléments traces métalliques totaux inférieure à 100 µg/L. En moyenne, la somme des **éléments traces métalliques totaux** est de **341 µg/L (± 44,3 µg/L)**. Sur les paramètres considérés individuellement, la référence de qualité pour les teneurs en fer total est dépassée sur le point Q2 (figure 3). On note également l'absence d'éléments métalliques dans l'échantillon Q9. L'élément le plus représenté en terme de fréquence de quantification sur cette campagne est le bore, présent dans 88% des échantillons.
- Sur la campagne de Septembre 2015, 71% des échantillons a une concentration moyenne en éléments traces métalliques totaux inférieure à 100 µg/L. En moyenne, la somme des **éléments traces métalliques totaux** est de **792,7 µg/L (± 159 µg/L)**. L'importance de la moyenne, et de l'écart type, observés est dû aux concentrations très importantes en fer total et en manganèse total (respectivement 770 µg/L et 430 µg/L) retrouvé sur le point Q5. Sur ce point, les références de qualité sont dépassées. Comme en Mars 2015, l'élément le plus représenté en terme de fréquence de quantification sur cette campagne est le bore, présent dans 100% des échantillons.
- Les analyses portant sur les eaux de recharge de la station des Aubes permettent de révéler la présence chronique dans les eaux d'Aluminium et de Bore. Le Manganèse est également présent sur 66% (4/6) des échantillons. On relève aussi la présence ponctuelle de Cuivre, de Nickel, de Plomb et de Zinc. En moyenne, la somme des **éléments traces métalliques totaux** sur les eaux de recharge est de **266 µg/L (± 41,8 µg/L)**. Cette valeur est inférieure aux teneurs généralement observé dans les eaux de la nappe.

Les concentrations moyennes en Aluminium diminuent lors du passage des eaux vers l'aquifère. Les concentrations en Bore, en Cuivre et en Zinc augmentent dans les eaux souterraines. Le Fer, non quantifié dans les eaux de recharge, apparaît dans les eaux souterraines.

² Al ; Sb ; As ; B ; Cd ; Cr ; Cu ; Fe ; Mn ; Hg ; Ni ; Pb ; Se ; Zn

		ESUP		ESOUT					
		2014 -2015	2014-2015	Mars 2015		Septembre 2015		2015	
Date		Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type
Aluminium total	µg/l Al	127,2 _(n=5) ¹	80,7	67 _(n=1)		49 _(n=11)	19,6	50,5 _(n=12)	19,4
Antimoine total	µg/l Sb								
Arsenic total	µg/l As								
Bore total	µg/l B	20,3 _(n=6)	5,8	38,3 _(n=15)	14,1	39,9 _(n=17)	17,2	39,1 _(n=32)	15,6
Cadmium total	µg/l Cd								
Chrome total	µg/l Cr								
Cuivre total	µg/l Cu	28,5 _(n=2)	23,3	47 _(n=3)	38,2			47 _(n=3)	38,2
Fer total	µg/l Fe			141 _(n=3)	110	150,8 _(n=6)	303,4	147,6 _(n=9)	246,1
Manganèse total	µg/l Mn	50,25 _(n=4)	54,5			430 _(n=1)		430 _(n=1)	
Mercure total	µg/l Hg								
Nickel total	µg/l Ni	10 _(n=1)							
Plomb total	µg/l Pb	7 _(n=1)							
Sélénium total	µg/l Se								
Zinc total	µg/l Zn	23 _(n=1)		47,7 _(n=5)	35,5	123 _(n=3)	9,9	64,4 _(n=9)	45,4
Somme	µg/l	266,2	41,8	341	44,3	792,7	159	778,6	152,4

¹ Une valeur anormale n'a pas été retenu pour les calculs (4073 µg/L le 19-11-2014 sur le point Q5)

Tableau 2: Moyenne et écart type, par élément, sur les eaux de la nappe et les eaux de recharge

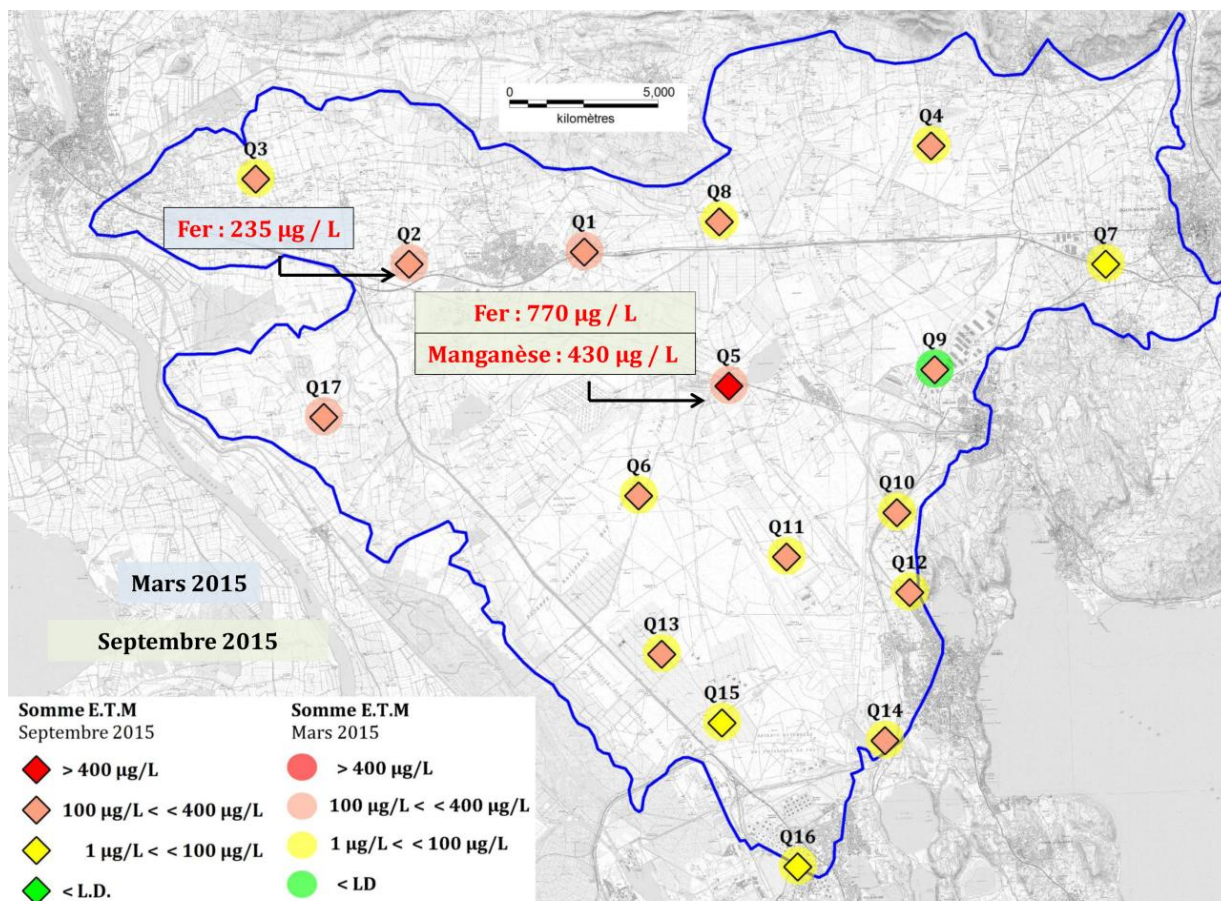


Figure 3: Somme des éléments traces métalliques totaux par point pour les campagnes de Mars 2015 et Septembre 2015

Concernant les éléments traces métalliques, les résultats obtenus en 2015 mettent en évidence une très probable pollution anthropique des eaux souterraines sur l'échantillons Q5 (aval Entressen) en Septembre (figure 3). Deux hypothèses peuvent être avancées pour en expliquer l'origine :

- 1- Contamination de la nappe par les eaux de surface de l'étang d'Entressen, en connexion hydraulique avec l'aquifère sous-jacent,
- 2- La contamination de la nappe par la décharge d'Entressen (CSD la Crau) est le résultat, en période de hautes eaux, du contact entre la nappe et des déchets organiques entraînant une modification des conditions d'oxydo-réduction.

Le programme de surveillance de l'étang d'Entressen (données 2010) montre la présence de nombreux micropolluants minéraux (Aluminium, Arsenic, Baryum, Bore, Cuivre, Fer, Manganèse, Molybdène, Nickel, Titane, Uranium, Vanadium) dans les eaux et les sédiments. Les teneurs les plus importantes relevées dans les eaux concernent le Baryum, le Bore et le Manganèse. Les teneurs les plus importantes relevées dans les sédiments concernent l'Aluminium, le Fer, Baryum, Manganèse et Titane. Par ailleurs, les eaux souterraines au droit du CSD la Crau révèlent également la présence de Fer, de Bore et de Manganèse.(données 2013).

Les investigations du SYMCRAU sur la nappe depuis 2011, ainsi que la surveillance réglementaire de la qualité des eaux souterraines au droit du site (Marseille Provence

Metropole) et la qualité des eaux de surface de l'étang d'entressen (Agence de l'eau RMC) ne permettent pas la validation de l'une des hypothèses.

Bien que les enjeux de prélèvements à l'aval soient limités, des investigations hydrogéologiques ciblées permettraient de mieux discriminer la ou les sources de pollution, leurs impacts relatifs sur les eaux souterraines ainsi que les mesures de gestion adéquates.

Concernant le Fer, il est important de préciser que les sols fersiallitiques de la Crau (plus ou moins limoneux), riches en oxydes de fer, sont susceptibles d'être à l'origine du fond géochimique naturel ($26 \pm 5 \mu\text{g/L}$) observé sur les eaux souterraines (et absent des eaux de recharge).

En Mars 2015, les teneurs en Fer total (sous forme Fe^{2+}) sur le point Q2, proche de l'exutoire du sillon d'Arles, dépassent encore légèrement les références de qualité ($200 \mu\text{g/L}$). La courbe d'évolution des concentrations depuis 2011 (figure 4) sur ce point présente une forme qui suggère l'atténuation naturelle d'une contamination apparue en 2013, dont l'origine est probablement située à l'aval hydraulique du point Q1 (figure 4). Les fréquences de quantification en Fer sur le captage AEP de Saint-Hippolyte (situé en aval hydraulique du point Q2) sont de l'ordre de 5% (2/35) avec une moyenne de $147,5 \mu\text{g/L}$. Ces éléments de compréhension sont témoins d'une contamination limitée en intensité et très localisée dans l'espace et dans le temps.

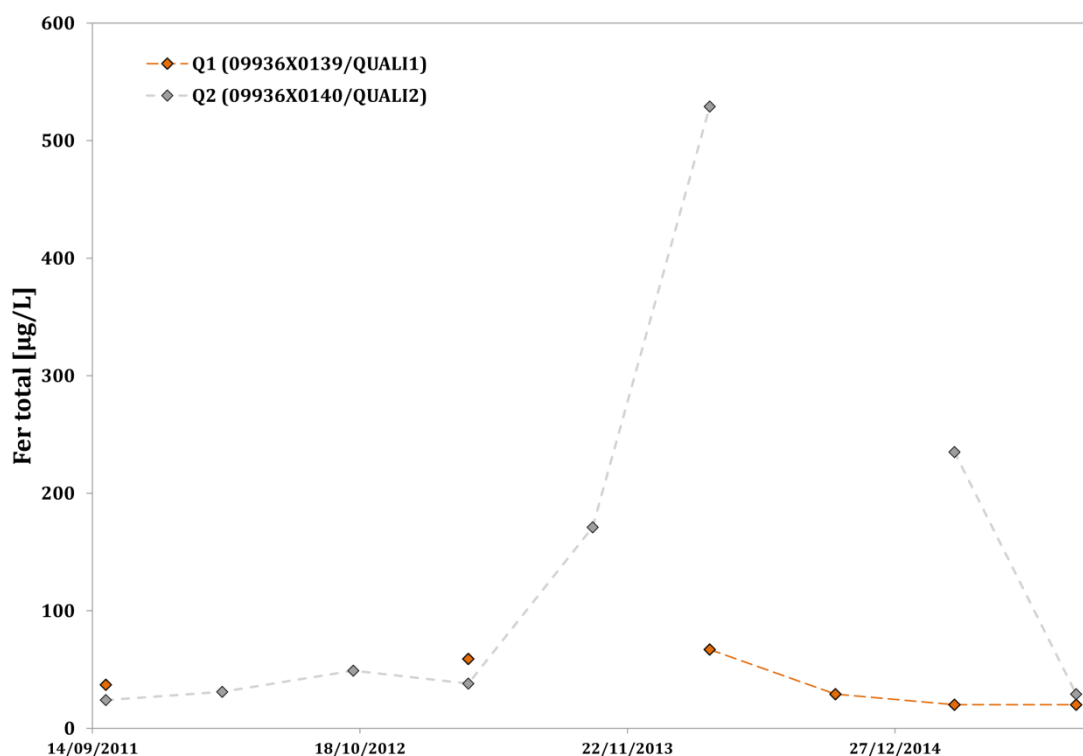


Figure 4: Evolution des teneurs en Fer total sur le point Q1 et Q2 depuis 2011 (8 campagnes). Lorsqu'aucune valeur n'est présentée, les concentrations se trouvent sous les limites de quantifications.

Hormis les deux points d'analyses évoqués ci-dessus, les autres échantillons prélevés en 2015 respectent les références et normes de qualité sur l'ensemble de la nappe.

3- Les micropolluants organiques (pesticides)

Les pesticides qui sont régulièrement retrouvés dans les eaux de la nappe appartiennent en grande majorité à la famille des herbicides et des fongicides. La présence dans les eaux souterraines (et de surface) est le résultat d'une utilisation intensive dans le secteur agricole mais également pour le desherbage dans de nombreux autres domaines d'activité (parking, jardin, routes, voies ferrées,...). Dans l'environnement les pesticides sont exclusivement d'origine anthropique et les études montrent que ces molécules présentent un risque sanitaire même à faible concentration..

- Sur la campagne de Mars 2015, 30% (5/17) des points échantillonnés ont montré la présence de molécules type « pesticides ». Sept molécules différentes³ ont été retrouvées, principalement de la famille des herbicides. Plusieurs d'entre elles sont régulièrement retrouvées dans la nappe (Fenuron, Ethidimuron). Sur cette campagne, la **concentration moyenne en pesticides totaux est de 32 ± 24 ng/L**. Aucun des échantillons ne dépasse les normes de qualité présentées dans l'arrêté du 11 janvier 2007 sur les eaux brutes destinées à la production d'eau destinée à la consommation humaine (100 ng/L pour chaque molécules prise individuellement ; 500 ng/L pesticides totaux).
- Sur la campagne de Septembre 2015, 18% (3/17) des points échantillonnés présentent des molécules de phytosanitaires. Trois molécules différentes ont été retrouvées. Sur cette campagne, la **concentration moyenne en pesticides totaux est de 25 ± 18 ng/L**. Aucun des échantillons ne dépasse les normes de qualité (100 ng/L pesticides individuels ; 500 ng/L pesticides totaux).
- Les analyses sur les eaux de recharge réalisées en 2014-2015 sur 16 campagnes indiquent la présence de pesticides sur environ 19% des échantillons. Hormis l'AMPA, sous produit issu du glyphosate, les molécules retrouvées (Aclonifen, Métolachlore) dans ces eaux sont différentes de celles retrouvées dans la nappe. La **concentration moyenne en pesticides totaux est de 54 ± 40 ng/L**.

En 2015, les produits phytosanitaires ont été quantifiés dans les eaux souterraines sur environ 25% des échantillons. Leur présence dans les eaux de recharge est démontrée. Bien que les substances soient différentes, ces types de molécules sont retrouvées à la fois sur les eaux de recharge et dans la nappe.

La liste des pesticides qui sont retrouvés dans les eaux souterraine de la nappe de la Crau font partie des « substances phares » (atrazine déséthyl, simazine, diuron, métolachlor, glyphosate,...) qui consistent la majorité des contaminations constatées au niveau national et servent de base aux analyses statistiques (IFEN, 2002).

³ Atrazine déséthyl déisopropyl; Pendimethaline; Bromacile; Norflurazon; Norflurazon désméthyl; Fenuron; Ethidimuron

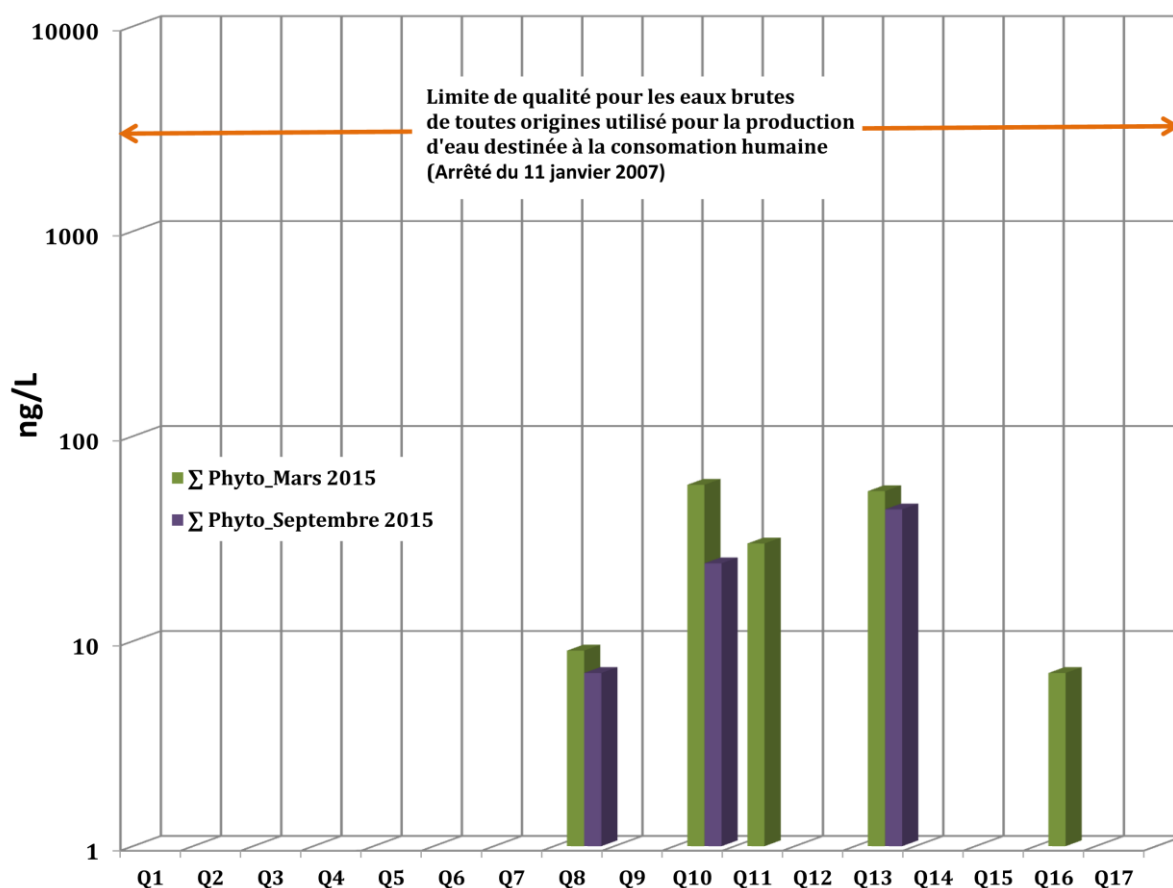


Figure 5: Somme, par point et par campagne, des pesticides retrouvés dans les eaux souterraines en 2015. Lorsqu'aucune valeur n'est présentée, les concentrations se trouvent sous les limites de quantification.

Après l'application des pesticides dans l'environnement naturel, le transport vers les eaux de surface et l'atmosphère est facilité en raison des phénomènes de ruissellement, de volatilisation et de « spray-drift » (transport par le vent). En Crau, les coefficients de ruissellement sont relativement faible et peuvent être négligé (i.e. pas de transfert rapide des pesticides vers les eaux de surface). Sur le territoire de la nappe, il est possible de considérer que les voies de transfert des pesticides dans l'environnement sont :

- Transfert dans l'atmosphère
- Transfert dans les sols

Le devenir des pesticides dans les sols, et le transfert vers la zone saturée, est influencé par plusieurs phénomènes (Atteia, 2015) parmi lesquels les principaux sont la sorption, la dégradation et les écoulements préférentiels.

Lors de l'introduction dans les sols, les pesticides sont majoritairement fixés sur la matière organique et vont donc rester, à court terme, proche de la surface. Ce phénomène de sorption engendre des concentrations dans les sols, en moyenne, plus de 100 fois supérieure que dans les eaux. Ce phénomène conduit généralement à une contamination lente et continu des eaux souterraine sur le long terme : c'est une pollution diffuse. Deux grand type de sols sont observées en Crau : les sols avec limons d'irrigation (prairies) et les sols nus fersiallitiques (coussouls). Tout deux continennent une part de matières organiques susceptible de retenir les pesticides.

Ce phénomène explique le « bruit de fond » (fréquence de quantification élevée, concentration faible) observée sur plusieurs secteurs de la nappe de la Crau depuis la mise en place du réseau en 2011 (SYMCRAU, 2015), en particulier en ce qui concernent des molécules interdite depuis plus de 10 ans...

La sorption sur la matière organique peut également limiter la dégradation de ces molécules par les micro-organismes du sol. Le phénomène de dégradation des pesticides dans les sols dépend de nombreux facteurs : taux de matière organique, température, activité biologique, pH,...

Bien que certain sous produits issus du phénomène de dégradation soient déjà présents dans les eaux de recharge, on retrouve dans les eaux souterraines plusieurs molécules qui résultent de la dégradation des molécules mères (A.M.P.A ; Atrazine déséthyl déisopropyl,...). Le risque de contamination (indice global) par les pesticides des eaux souterraines de la nappe de la Crau peut s'évaluer sur la base de la quantité de molécules qui peuvent atteindre 1 mètre de profondeur (figure 7). Si un composé parvient à cette profondeur alors on considère qu'il atteindra la zone saturée car la zone non saturée est constitué d'éléments non organiques et très perméables (cailloutis). Cette potentialité s'exprime en croisant dans un graphique à double entrée le potentiel de persistance dans les sols ($t_{1/2}$ vie) et l'affinité pour la matière organique (K_{oc}).

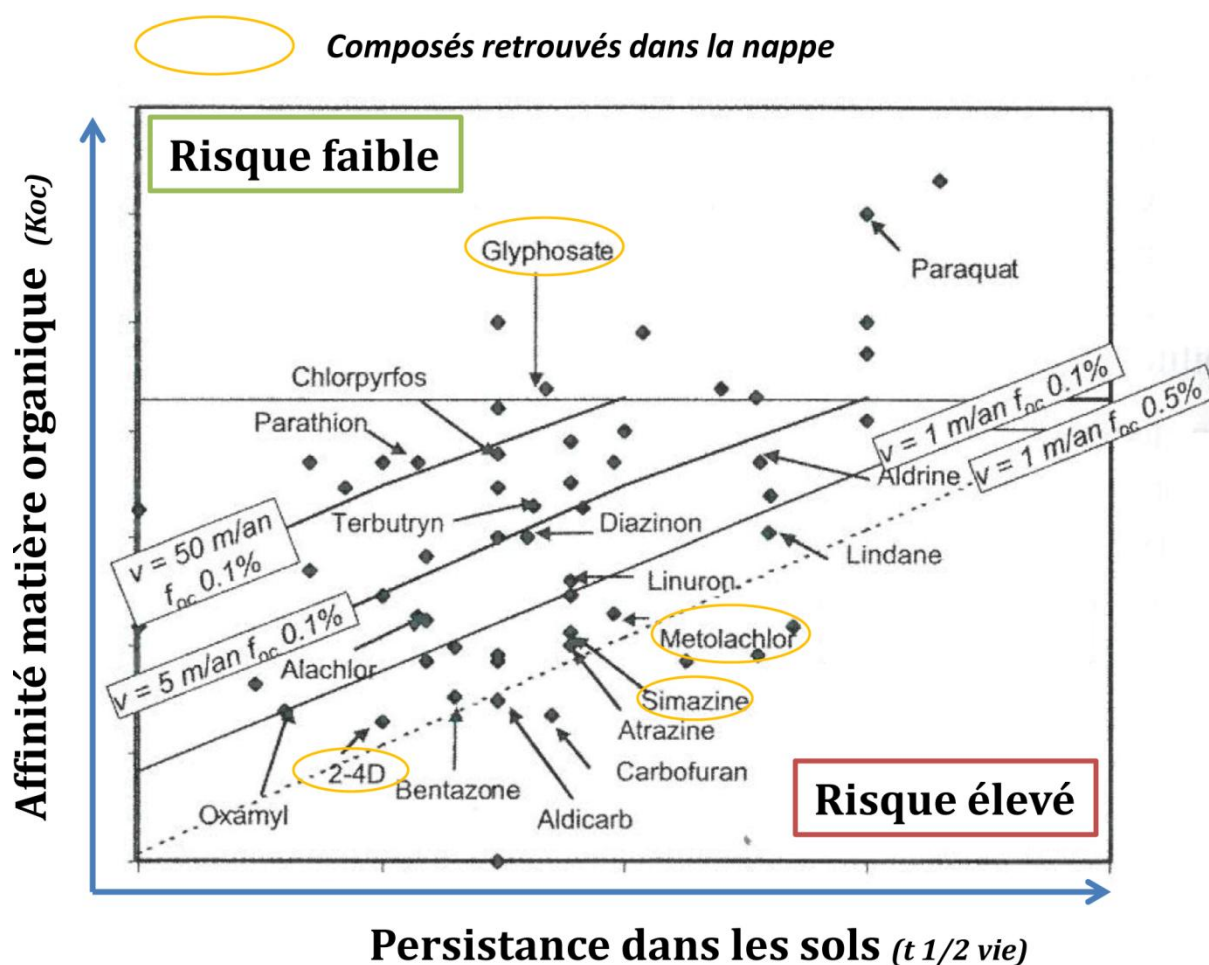


Figure 6: Indice global de contamination évaluer sur plusieurs composés (données de la base OSU). Modifié d'après Atteia, 2015. En bas à droite les substances sont facilement lessivés (= risque élevé). En haut elles sont plus retenues dans les sols.

L'ensemble des pesticides qui parviennent jusqu'à la nappe sont soumis aux mêmes règles générales de transport dans l'aquifère que d'autres substances (advection, diffusion, dispersion), avec la possibilité d'un transport retardé par les processus de sorption/desorption sur la phase solide. L'amélioration de la connaissance sur le transfert des pesticides dans la nappe nécessite un diagnostic préalable sur la distribution spatiale (actuelle et passée) des pesticides sur les sols. Cela fait l'objet d'une action⁴ intégrée dans le [contrat de nappe de la Crau](#).

Les effets bénéfiques de la réduction de l'épandage des pesticides, du fait des nombreux phénomènes évoqués ci-dessus, ne pourront être observables dans les eaux souterraines qu'après plusieurs années, voire plusieurs dizaines d'années.

4- Les micropolluants organiques (hors pesticides)

La présence des micropolluants organiques, hors pesticides, dans l'environnement résultent des activités anthropiques (industrie chimique et pétrochimie, combustion des plastiques,...). Ces produits sont classés en plusieurs groupes en fonction de leur architecture chimique qui détermine la toxicité et le potentiel de solubilité dans l'eau : BTEX ; Solvants chlorés ; Chlorobenzène ; Phénols ; HAP ; PCB ; Dioxines et Furan.

- Sur la campagne de Mars 2015, 18% (3/17) des points échantillonnés ont montré la présence de micropolluants organiques. Une seule molécule, du groupe des solvants chlorés, a été retrouvée : le dichlorométhane. Les concentrations retrouvées sont similaires ($7,8 \pm 1,4 \mu\text{g/L}$) et ne dépassent pas la norme de l'OMS fixée à $20 \mu\text{g/L}$ pour cette molécule.

Ces trois échantillons ont été prélevés le même jour (25/03/2015). Par ailleurs, cette molécule n'avait jamais été retrouvée auparavant dans les eaux souterraines. Ces données feront l'objet d'une analyse critique ci-après (4.2) en considérant qu'une contamination lors des prélèvements et/ou des procédures analytiques a pu se produire.

- Sur la campagne de Septembre 2015, 24% (4/17) des points échantillonnés ont montré la présence de micropolluants organiques. Quatre molécules différentes ont été retrouvées, appartenant aux groupes HAP et chlorobenzène. Les HAPs (anthraquinone, fluoranthène) ont été retrouvés sur un seul point (Q5) et présentent une valeur totale de $7.10^{-3} \mu\text{g/L}$. Pour les chlorobenzènes, les concentrations retrouvées sont similaires ($0,32 \pm 0,06 \mu\text{g/L}$). Aucune valeur guide AEP n'existe pour les trichlorobenzènes en particulier. Pour des molécules similaires les normes sont portées à plusieurs centaines de $\mu\text{g/L}$. Pour la somme des HAP, les résultats ne dépassent pas la limite de qualité fixée à $1 \mu\text{g/L}$.

⁴ Contamination de la nappe par les produits phytosanitaires

Les trois échantillons contenant des chlorobenzènes ont été prélevés le même jour (25/09/2015). Par ailleurs, ces molécules n'avaient jamais été retrouvées auparavant dans les eaux souterraines. Ces données feront l'objet d'une analyse critique ci-après (4.3) en considérant qu'une contamination lors des prélèvements et/ou des procédures analytiques a pu se produire.

- Les analyses réalisées sur les eaux de recharge ne sont réalisées que pour les groupes « H.A.P » et « P.C.B ». Ces composés n'ont **jamais été quantifiés** dans les eaux de recharge sur la période 2014-2015.

En 2015, les micropolluants organiques (hors pesticides) ont été retrouvés uniquement dans les eaux souterraines. Aucun composé de ce type n'a été retrouvé dans les eaux de recharge.

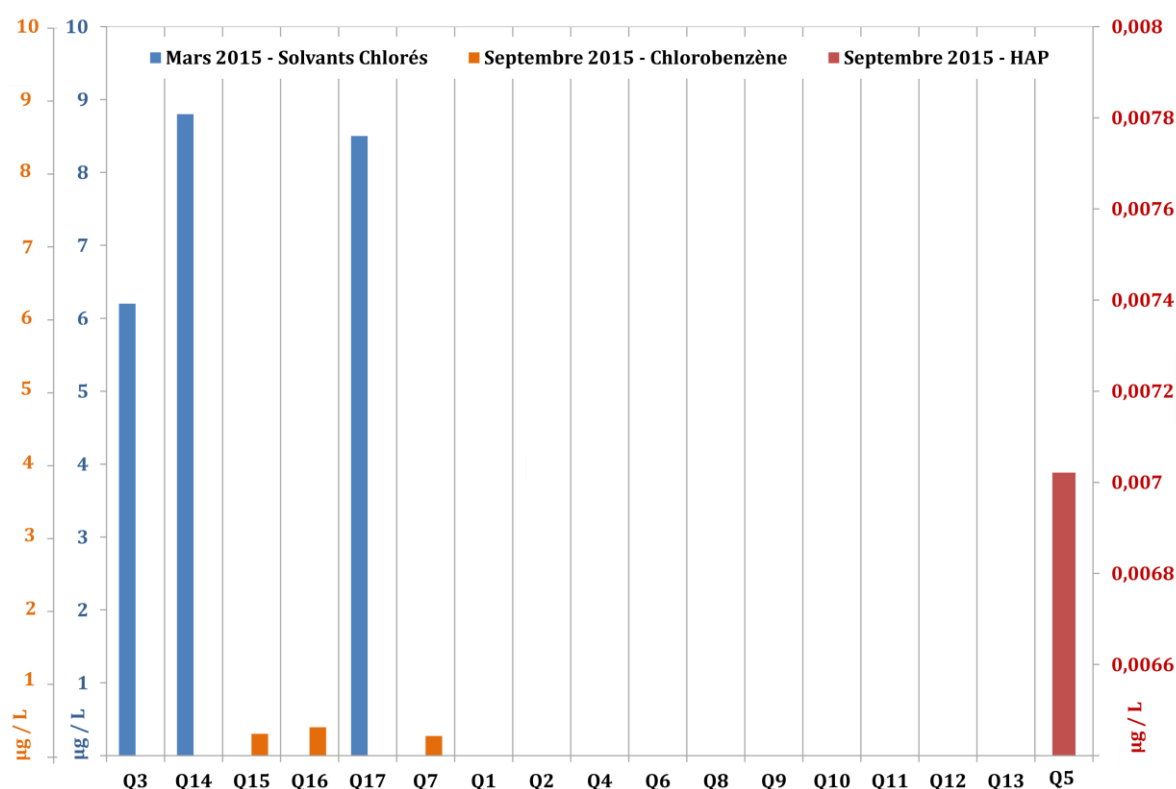


Figure 7: Somme par points, par campagne et par groupe de composés des micropolluants organiques quantifiés dans les eaux souterraines en 2015

Les pollutions organiques des eaux souterraines sont généralement caractérisées par une source terrestre à partir de laquelle s'étend un panache de pollution.

Or le lessivage de l'atmosphère par les précipitations est susceptible de rabattre sur les sols des composés organiques volatils, par exemple issus de la combustion des carburants ou bien émis par les industries (torchères). Sur la région PACA, la surveillance de la qualité de l'air⁵ montrent des teneurs en BTEX de l'ordre de plusieurs $\mu\text{g}/\text{m}^3$ d'air et en HAP de l'ordre du ng/m^3 d'air. Il s'agit donc d'une source **potentielle** de polluants sur laquelle une attention particulière devra être apportée afin de mieux quantifier ses impacts sur les eaux souterraines.

4.1 Le dichlorométhane (solvant chloré)

Le dichlorométhane (CH_2Cl_2) ne se retrouve pas naturellement dans l'environnement. Il est principalement utilisé comme solvant lors de procédés chimiques, comme décapant pour peinture et vernis ou comme dégraissants (source INERIS). Bien que très volatil, il est mobile dans les sols ($\log K_{oc} = 1,4$) et très soluble dans l'eau ($S \approx 1,4 \cdot 10^4 \text{ mg/L}$, maximum à 20°C).

Au niveau national, la fréquence de quantification du dichlorométhane n'est que de 0,5% (200/38730) pour une concentration moyenne ($n=200$) de $12 \mu\text{g/L}$.

La campagne de Mars 2015 sur la nappe de la Crau a révélé la présence de cette molécule sur trois points d'échantillonnages dans des secteurs de la nappe non connectés et sous couverture de sol de différentes natures. (figure 1). Cela suppose donc la source de pollution de ces différents points n'est pas unique. De plus, la concentration en solution est inférieure de plusieurs ordres de grandeur par rapport au potentiel de solubilité ce qui suggère que la phase organique est extrêmement éloignée de la source (*sans considération de la loi de Roult*).

- L'échantillon Q3 a été prélevé sur un forage particulier dans un secteur rural, dominé par les prairies irriguées.
- L'échantillon Q17 a été prélevé sur un forage particulier, situé en zone rurale, et dont la zone de capture englobe des prairies irriguées et de vergers.
- L'échantillon Q14 a été prélevé sur un forage particulier situé dans un secteur péri-urbain situé à l'aval de la ville d'Istres mais dominé par les prairies irriguées.

Au vu des éléments énoncés ci-dessus, la probabilité que cette molécule soit présente dans l'eau sur ces trois échantillons simultanément, et à des concentration équivalente, est très faible. Le premier échantillon à avoir été prélevé ce jour là est le Q3, suivi par le Q17 et enfin le Q14. Les concentrations mesurées sont croissantes selon l'ordre chronologique des prélèvements. Cela réfute donc l'hypothèse d'une contamination lors des prélèvements. Le dichlorométhane est un solvant d'extraction largement utilisé dans les laboratoires. Cependant, il n'est pas utilisé pour les analyses de chromatographie en phase gazeuse (NF EN ISO 10301) qui servent à doser ce composé.

Il est probable que ces résultats résultent d'erreurs sur les analyses en laboratoires. Par conséquent les mesures intégrées dans la base ADES seront qualifiées d' « **incertaines** ».

⁵ *Atmopaca* (www.atmopaca.org)

4.2 Les trichlorobenzènes

Les trichlorobenzènes ($C_6H_3Cl_3$) ne se retrouvent pas naturellement dans l'environnement. Les 1,2,4- et 1,3,5- trichlorobenzènes sont utilisés pour la fabrication d'agents dégraissants et entrent dans la composition d'insecticides ou de produits de nettoyage pour fosses septiques (source INERIS). Ils sont assez mobiles dans les sols ($\log K_{oc} = 3,5$) et moyennement soluble dans l'eau ($S \approx 20 \text{ mg/L}$, à 20-25°C).

Au niveau national, la fréquence de quantification moyenne des 1,2,4- et 1,3,5-trichlorobenzènes est de 0,45% pour une concentration moyenne ($n=459$) de 15 $\mu\text{g/L}$.

La campagne de Septembre 2015 sur la nappe de la Crau a révélé la présence de cette molécule, à des concentrations très similaires, sur trois points d'échantillonnages dont les zones de captures sont très différentes, de même que l'occupation des sols correspondant à chacune d'elles (figure 1). Tout comme pour le dichlorométhane précédemment, cela suppose donc que la source est différente sur chacun d'eux.

- L'échantillon Q16 a été prélevé sur un forage industriel, situé au sein du terminal pétrolier de Fos-sur-Mer, et dont la zone de capture englobe un vaste site de dépôts pétroliers.
- L'échantillon Q15 a été prélevé sur un forage agricole situé dans un secteur sur lequel la culture de verger irrigué est en mode intensif.
- L'échantillon Q7 a été prélevé sur un piezomètre dans un secteur péri-urbain, dominé par les prairies irriguées et les cultures maraîchères, mais qui jouxte une voie de communication autoroutière.

Au vu des éléments énoncés ci-dessus, la probabilité que cette molécule soit présente dans l'eau sur ces trois échantillons simultanément, et à des concentrations équivalente, est quasiment nulle. Le premier échantillon à avoir été prélevé ce jour là est le Q16, suivi par le Q15 et enfin le Q7. Les concentrations mesurées sont décroissantes selon l'ordre chronologique des prélèvements. Cela n'exclue donc pas la possibilité d'une contamination lors des échantillonnages. D'autant plus que les trichlorobenzènes ne sont pas des solvants utilisés lors des analyses en laboratoire selon la norme NF EN ISO 10301 (même méthode que pour l'analyse du dichlorométhane).

En conclusion, des incertitudes demeurent sur la représentativité des chiffres concernant les trichlorobenzènes. Il est probable que ces résultats résultent d'erreurs sur les analyses en laboratoires. Par conséquent les mesures intégrées dans la base ADES seront qualifiées d'« **incertaines** ».

4.3 Les HAP

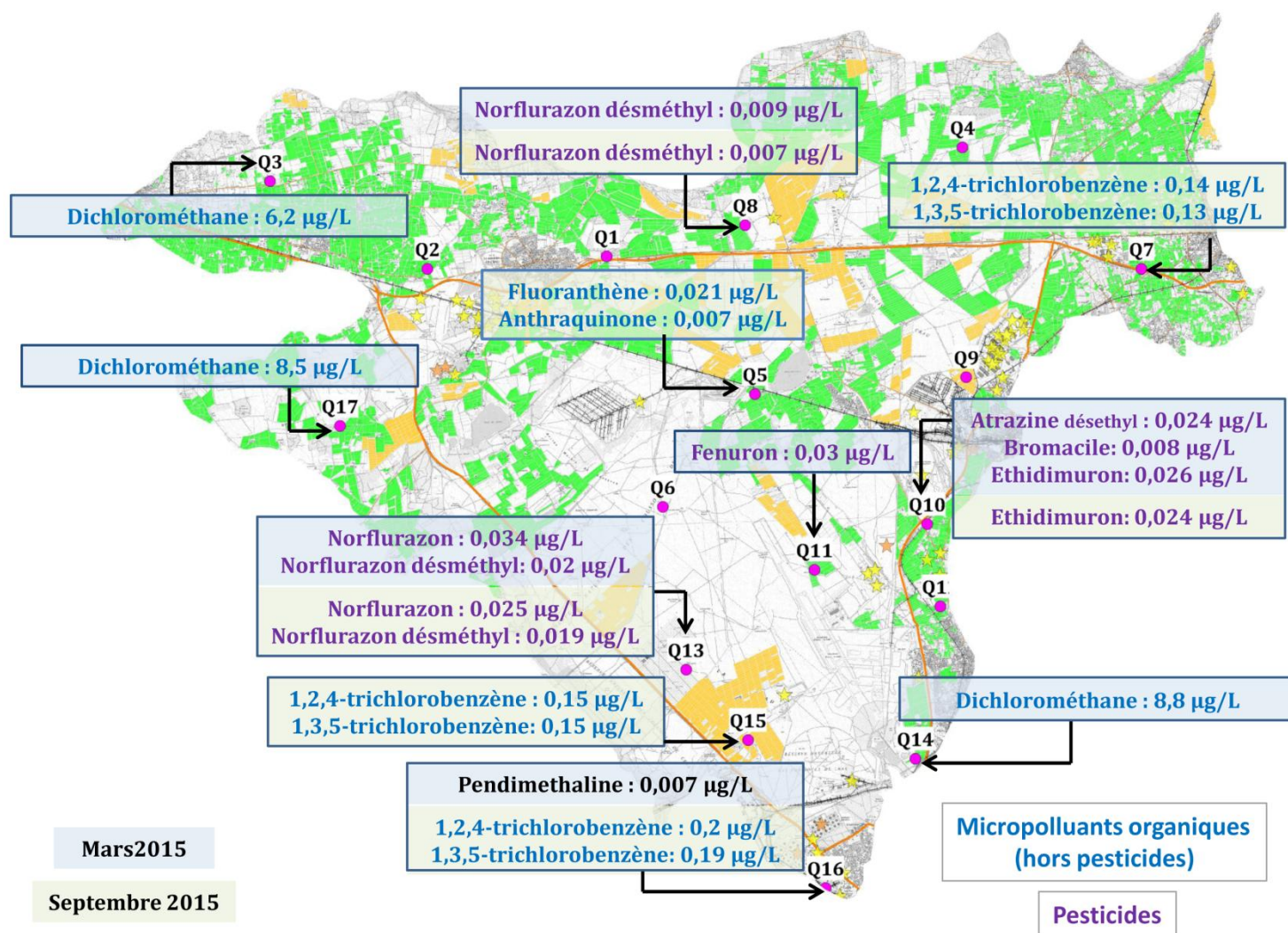
L'origine des HAP dans l'environnement est exclusivement anthropique. Ces molécules sont des dérivés de nombreux processus chimiques, issus de la combustion des plastiques et sont des éléments de base pour la production des goudrons (l'anthraquinone est utilisé comme répulsif à l'égard des oiseaux). Ils ne sont pas volatils, s'adsorbent facilement sur la matière organique et

sont très rémanents dans l'environnement. Les HAP retrouvées dans la nappe en 2015 sont le fluoranthène et l'anthraquinone.

Le fluoranthène ($C_{16}H_{10}$) a déjà été quantifié en Octobre 2012 (11 $\mu\text{g/L}$) sur le point Q5 situé à l'aval de la décharge (et de l'étang) d'Entressen. En revanche, l'anthraquinone ($C_{14}H_8O_2$) n'a jamais été quantifié sur les eaux de la nappe depuis 2011.

Le faisceau d'indice ($[\text{Fe}^{2+}]$; $[\text{Mn}^{2+}]$; présence d'HAP ; absence de nitrates) obtenu en 2015 sur ce point Q5, associé aux investigations sur les teneurs en chlorures en aval du site (SYMCAU, 2015) montre la présence d'une source de pollution dont l'origine reste à définir (CSD de la Crau ? Etang d'Entressen ?). Une méthode d'investigation doit être défini et mise en oeuvre afin d'estimer son extension et l'impact sur la qualité de la ressource.

Les micropolluants dans les eaux souterraines : Carte générale des résultats 2015



5- Surveillance du biseau salé

L'aquifère des cailloutis de la Crau héberge une nappe d'eau côtière dont la vulnérabilité face aux intrusions marines dans sa partie libre a été mise en évidence (BRGM, 2011). Une zone de transition entre les eaux douces de la nappe phréatique et les eaux salées de la nappe profonde est observée à proximité immédiate de la limite entre partie libre et captive (figure 1).

La surveillance de ce front de salinité (figure 9) a été prise en charge par le GPMM depuis les années 70 jusqu'en 2006, date à partir de laquelle les mesures de salinité ne sont plus disponibles. Les données montrent que le biseau salé présente une variabilité dans l'espace et dans le temps (CERIC HORIZON, 1993 ; De Montety, 2008). En 2015, le SYMCRAU a réalisé plusieurs diagraphies afin de diagnostiquer l'état du biseau salé en basse Crau.

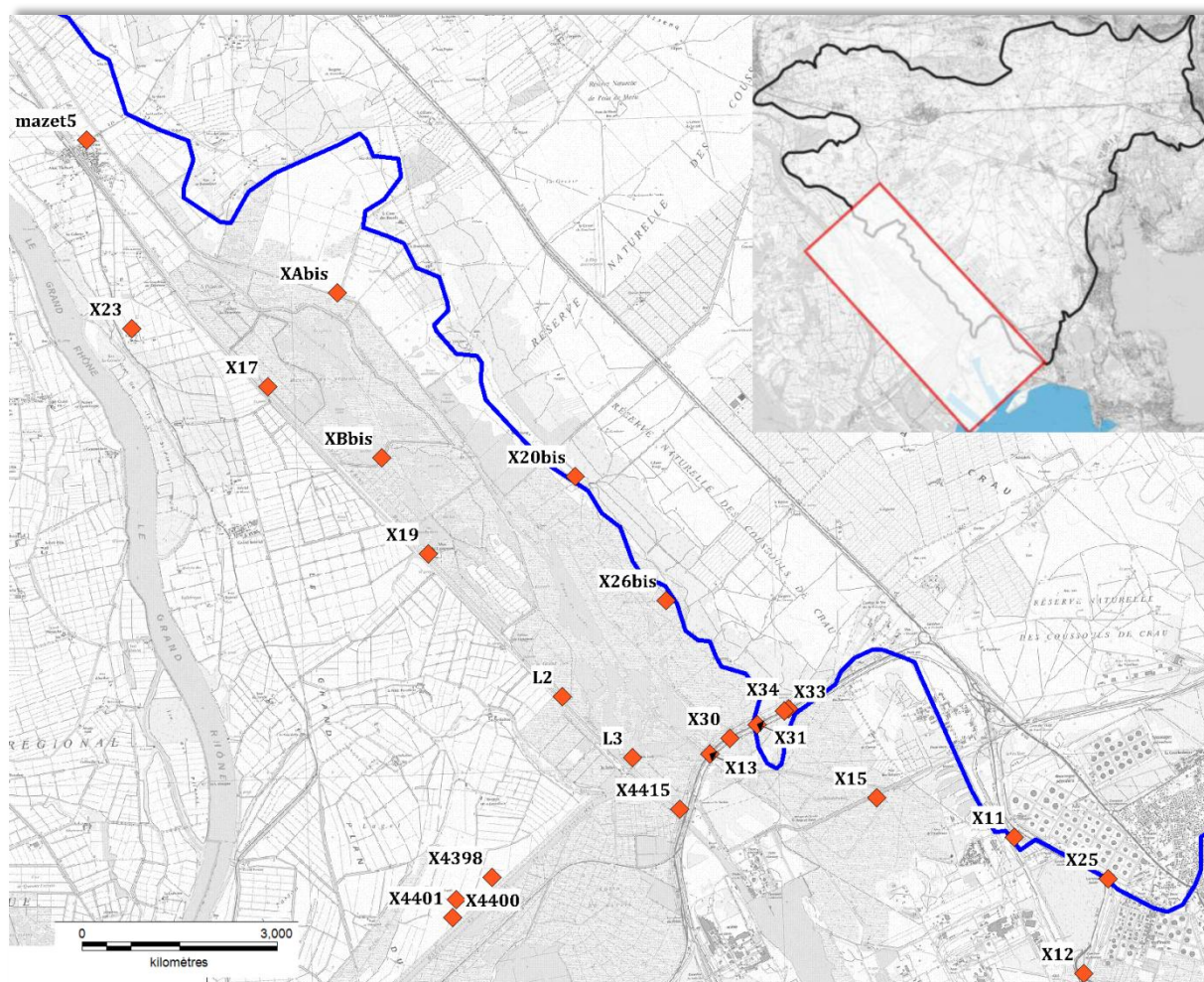


Figure 8: Réseau de surveillance des intrusions salées en basse Crau

5.1 Extension du front de salinité

La campagne de Novembre est la plus complète en termes de nombre de points investigués. La figure 10 présente 4 classes de profondeur, de -10 mNGF (haut gauche) à -25 m NGF (bas droite). La valeur de salinité a été approchée à partir des données brutes de conductivité électrique **normalisée à 25°C** ([table de conversion IFREMER](#)). La gamme des conductivités retenues pour le calcul de la salinité s'étendent entre 0,4 mS/cm et 65 mS/cm.

$$\text{Salinité [g/L]} = 0,6565 * \text{EC } 25^{\circ}\text{C [mS/cm]}$$

La salinité moyenne des eaux de la nappe phréatique est de 0,48 mg/L (700-800 $\mu\text{S/cm}$). L'eau de mer actuelle présente une salinité de 35 g/L ($\approx 55\,000\, \mu\text{S/cm}$). Lorsque la salinité est $> 1\text{ g/L}$ cela signifie que la quantité en ions dissous dépasse déjà celle des eaux douces de la nappe phréatique.

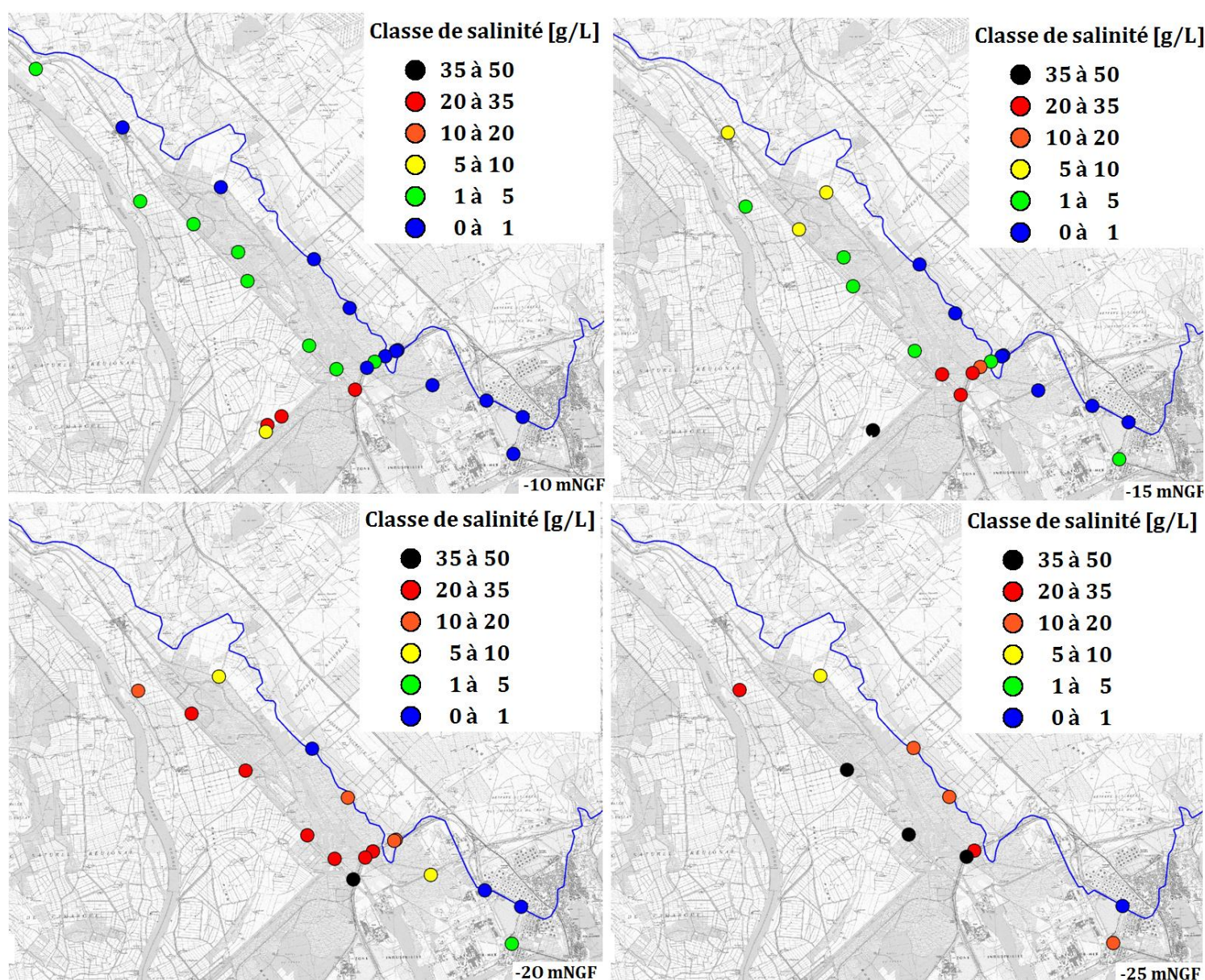


Figure 9: Répartition de la salinité à différentes altitudes en Novembre 2015.

L'influence du biseau salé s'étend sur la totalité de la limite Sud-ouest de la nappe libre (de Fos-sur-Mer à Mas Thibert).

On observe une remontée du biseau salé avec la profondeur avec une tendance de salinité croissante vers le sud de la limite de la nappe libre.

5.2 Variabilité saisonnière

Dans le cadre de ce rapport, la recherche d'une potentielle variabilité saisonnière a été réalisée sur quatre points à proximité immédiate des limites amont connues de la zone de transition, du Nord-est au Sud-ouest. Les données disponibles (nombre de point, dates des campagnes) ne permettent pas de mettre en évidence une mobilité saisonnière de l'altitude (remontée / descente) du biseau salé en 2015.

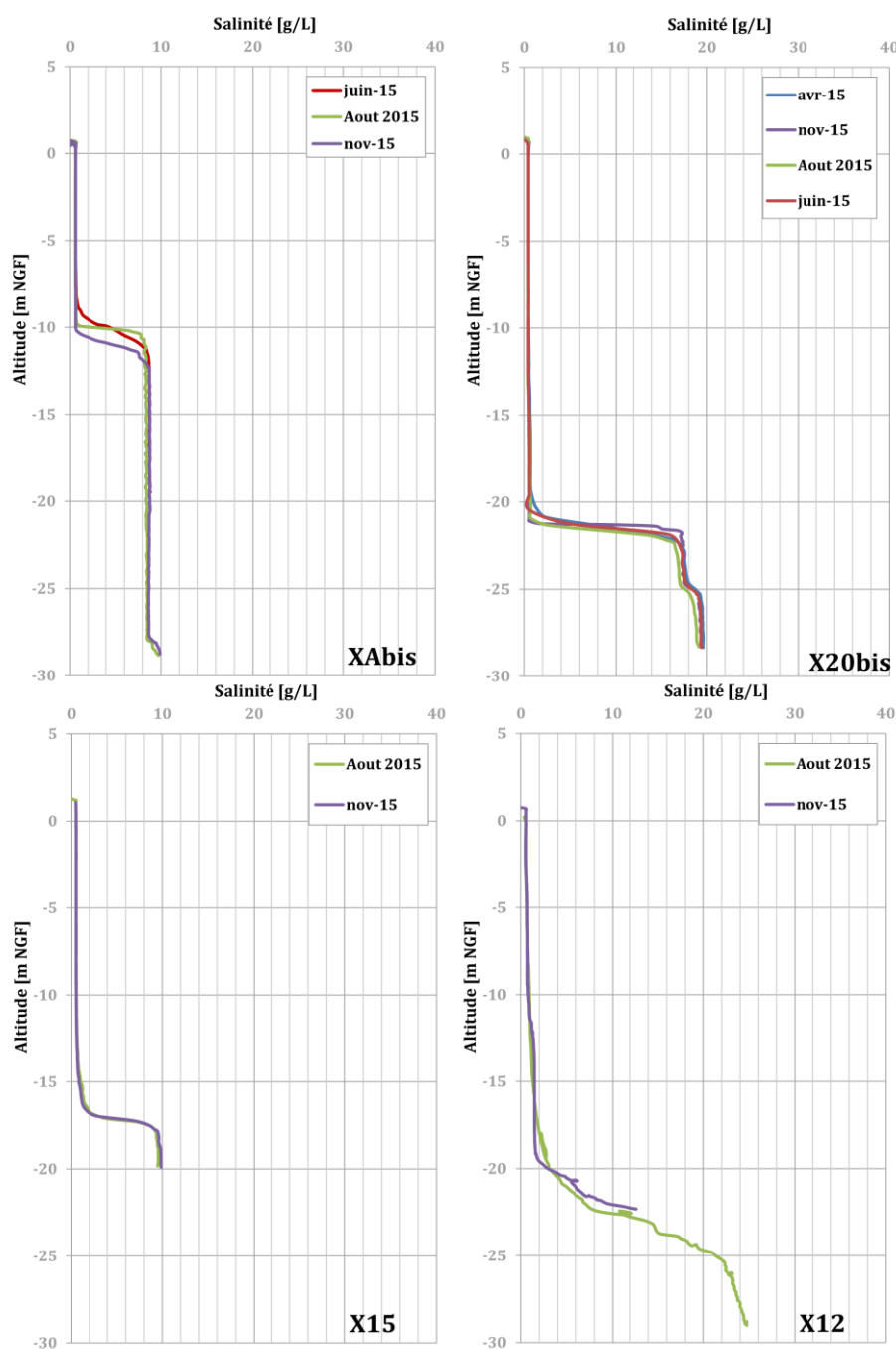


Figure 10: Diagrammes de la salinité sur les ouvrages situés en limite amont de la zone de transition. Les mesures sur les points X15 et X12 (Fos-sur-Mer) ont débuté en Aout 2015.

En 2015, la variabilité saisonnière est faible sur les points du réseau qui ont fait l'objet de plusieurs mesures.

5.3 Taux de salinité

Certains niveaux de l'aquifère dépassent les taux de salinité de la mer qui est de 35 mg/L environ (points noirs dans figure 10 et tableau 3). Les connaissances actuelles ne permettent pas d'apporter de réponses claires et des investigations complémentaires sont nécessaires.

ID	L2		X13	
Date	27/08/2015	09/11/2015	27/08/2015	10/11/2015
Altitude [m NGF]	-25,85	-25,84	-27,25	-27,26
EC 25°C [µS/cm]	61276	64296	61308	63824
Salinité [g/L]	40,22	42,21	40,24	41,90

Tableau 3: Taux de salinité observé en 2015 qui dépassent significativement la salinité marine actuelle (35 g/L)

Une étude sera lancée en 2016 afin d'identifier les origines de la salinité ainsi que les facteurs qui exercent un contrôle sur la position du biseau salé dans l'espace et dans le temps. Il s'agit de connaissances indispensables afin de poursuivre les objectifs de gestion du SYMCRAU.

Conclusion / Perspectives

De nombreuses molécules d'origine anthropique ont été retrouvées dans les eaux souterraines en 2015. Bien que les concentrations soient généralement faibles, et en-dessous des normes de potabilisation et de potabilité, ces résultats sont révélateurs de la vulnérabilité de la nappe libre des cailloutis de la Crau.

Les perspectives pour la surveillance de l'état chimique en 2016 sont :

- ✚ Campagne thématique en période de hautes eaux dans le secteur de la décharge et de l'étang d'Entressen (campagne piézométrique, jaugeage des flux en entrée de l'étang, géométrie locale de l'aquifère, digraphies multi-paramètres, échantillonnage amont / aval du site, cartographie)
- ✚ Mise en place d'un réseau de surveillance en continu du biseau salé pour une caractérisation spatiale et temporelle du front de salinité.
- ✚ Cartographie globale du Risque « contamination de la nappe par les produits phytosanitaires »