

Les processus biogéochimiques qui font la qualité des eaux souterraines

Les processus d'oxydoréduction catalysés par les microorganismes sont réglés par le rapport entre les oxydants disponibles et la matière organique dégradable dans le sol et le sous-sol. Les conditions biogéochimiques résultantes induisent de nouvelles transformations chimiques et microbiennes. Les rapports isotopiques $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$ permettent d'analyser la provenance du nitrate présent dans les eaux souterraines.

L'eau de pluie s'infiltré dans le sol et traverse le sous-sol non saturé d'eau pour s'accumuler dans l'aquifère. Durant ce pro-

cessus d'infiltration, sa composition chimique se modifie considérablement (fig. 1). La minéralisation des matières organiques

présentes dans le sol dégage du dioxyde de carbone (CO_2), lequel se dissout dans l'eau et réagit avec les minéraux formant les roches, les carbonates et les silicates. Les processus d'altération, de même que la dissolution de l'évaporite, déterminent les concentrations des principaux composés (calcium, magnésium, bicarbonate, sulfate, acide silicique) présents dans les eaux souterraines. Dans les aquifères non pollués, les concentrations de sodium, de potassium et de chlorure sont également réglées par ces processus. Non moins de 70 grammes de carbone organique (C org.) doivent être dégradés pour qu'un mètre cube d'eau de pluie atteigne une dureté de 25 degrés français ($250 \text{ g CaCO}_3/\text{m}^3$), valeur caractéristique pour des eaux souterraines de dureté moyenne. Les microorganismes ont besoin de 200 grammes d'oxygène pour effectuer cette transformation. Cette quantité d'oxygène se trouve dans les pores de deux mètres cubes de sous-sol ou dans vingt mètres cubes d'eau souterraine saturée en oxygène. En dépit de cette énorme consommation d'oxygène, on trouve encore de l'oxygène dans la plupart des aquifères proches de la surface vu l'échange naturel entre l'atmosphère et le sous-sol.

Sur les traces du nitrate

Dans les eaux souterraines, la concentration de nitrate (NO_3) dépend de la minéralisation de l'azote organique (N org.) d'une part, et de la nitrification de l'ammonium (NH_4) d'autre part. Le nitrate non consommé par les plantes est lessivé par les eaux d'infiltration et s'accumule dans les eaux souterraines. La détermination des rapports isotopiques de l'oxygène ^{18}O et ^{16}O , ainsi que de l'azote ^{15}N et ^{14}N du nitrate permet d'analyser l'origine du nitrate présent dans les eaux souterraines (fig. 2) [1, 2]. Ces résultats peuvent servir de base pour établir des mesures de protection des eaux souterraines et pour leur contrôle.

Le nitrate issu principalement de la dégradation de l'azote organique présent dans

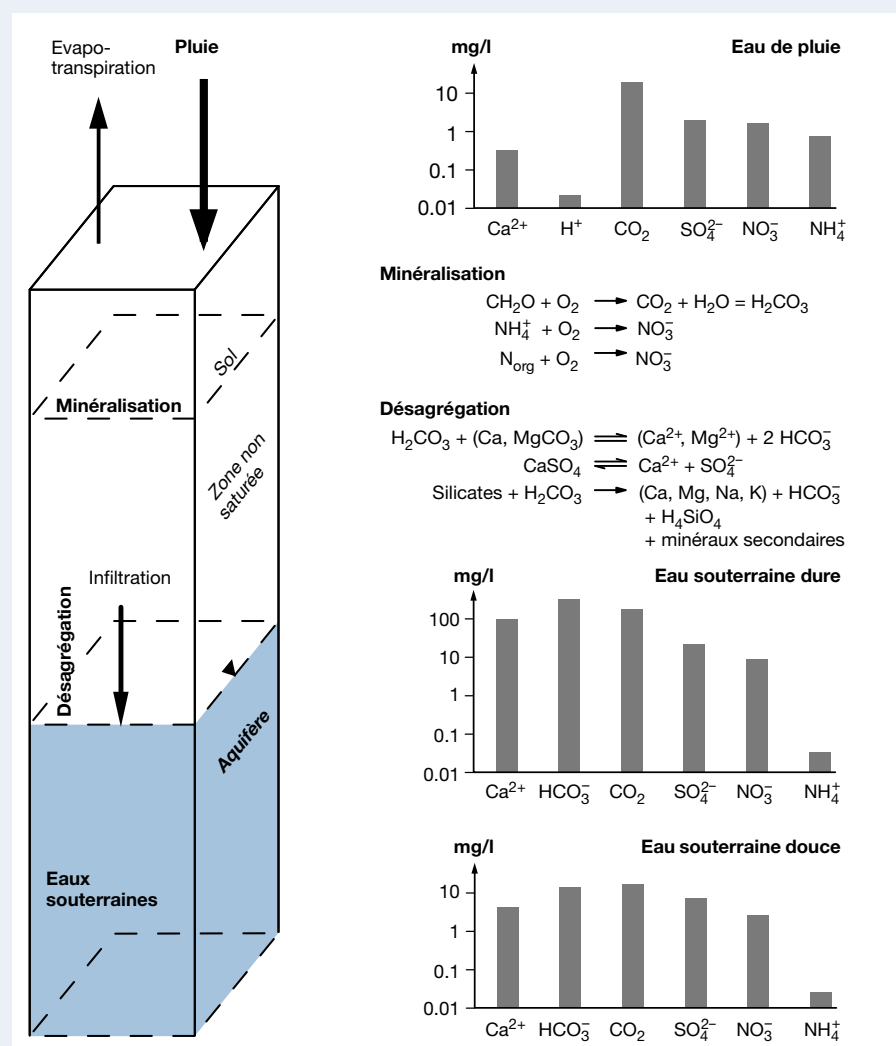


Fig. 1 Représentation schématique des changements de concentration durant l'infiltration des eaux de pluie dans l'aquifère et des principaux processus régulateurs intervenant durant l'infiltration (minéralisation et altération).

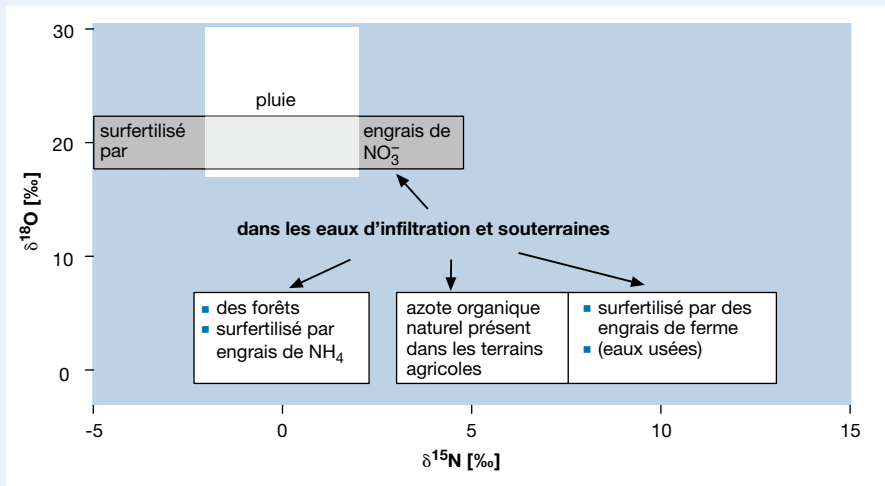


Fig. 2
Rapports isotopiques de $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$ dans les nitrates de sources différentes. Les valeurs $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$ sont indiquées en ‰ par rapport aux standards internationaux (N_2 atmosphérique ou V-SMOV respectivement).

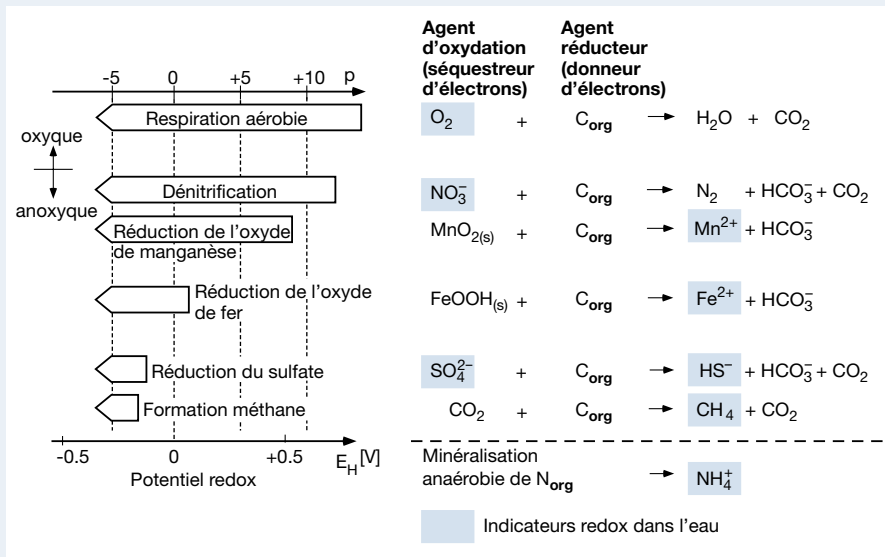


Fig. 3
Séquence des principaux processus redox catalysés par les microorganismes présents dans les systèmes aquatiques.

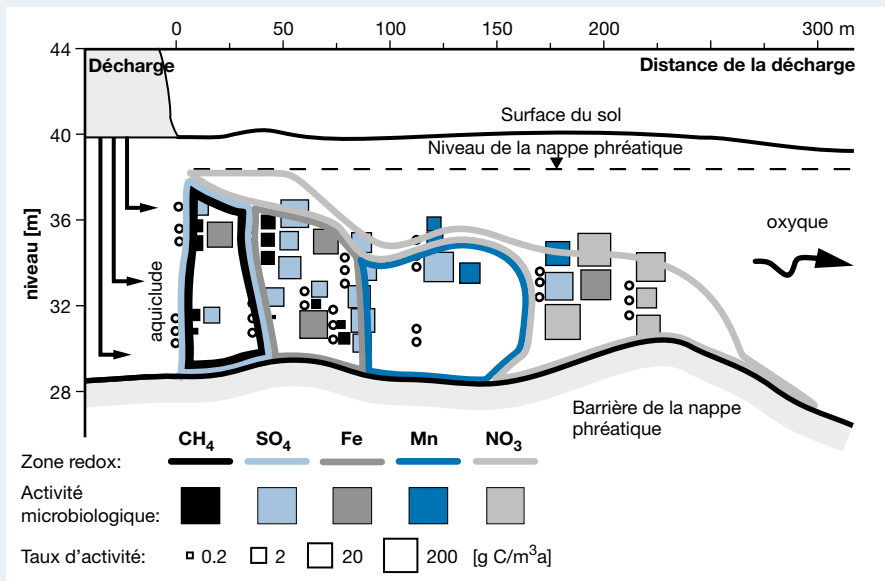


Fig. 4
Répartition des zones d'oxydoréduction et de l'activité microbiologique dans l'aquifère. Coupe longitudinale à travers l'aquifère de Grinsted (DK), pollué par les lixiviats provenant de la décharge voisine. Les nombreux points de prélèvement pour l'échantillonnage des indicateurs redox n'ont pas été reportés sur le schéma.

les engrais de ferme et les eaux usées se caractérisent par des valeurs $\delta^{15}\text{N}$ variant entre +8 et +13‰ ainsi que par des valeurs $\delta^{18}\text{O}$ voisines de zéro. En revanche, le nitrate qui provient de la minéralisation de l'azote organique naturel présent dans les terrains agricoles se caractérise par des valeurs $\delta^{15}\text{N}$ de $5 \pm 3\%$. Une valeur $\delta^{15}\text{N}$ de cet ordre, couplée à des concentrations très élevées de nitrate, signifie que la dégradation de l'azote organique présent dans le sol a été accélérée par le mode d'exploitation agricole. Les engrais minéraux, tels que le nitrate d'ammonium ou la famille des nitrates, se distinguent par des valeurs $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$ bien différentes.

En ce qui concerne l'azote d'origine atmosphérique, les rapports isotopiques se modifient dans le sol. Les sources de forêt ont des valeurs $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$ basses, comparables à celles du nitrate d'ammonium. Pour pouvoir déterminer avec certitude la provenance du nitrate, il faut donc connaître exactement le mode d'exploitation agricole appliqué dans l'aire d'alimentation.

Dégradation microbienne: une séquence de réactions bien définie

Lors de la dégradation aérobie du carbone organique, les bactéries utilisent de l'oxygène comme agent oxydant. Dès que l'oxygène disponible est consommé, la dégradation se poursuit par d'autres bactéries capables d'utiliser les autres agents oxydants présents dans l'aquifère, selon une hiérarchie bien définie (fig. 3). Les principaux oxydants sont les suivants: nitrate, sulfate, dioxyde de carbone en solution et les oxydes ou hydroxydes de manganèse et de fer en phase solide. Du point de vue chimique, la dégradation microbienne s'explique simplement: les bactéries transfèrent les électrons du carbone organique (le donneur d'électrons) à l'agent d'oxydation (l'accepteur d'électrons) [3].

Les réactions se succèdent selon une séquence bien définie, déterminée par l'énergie chimique libérée durant la réaction. Elle est maximale durant la première réaction et diminue ensuite (fig. 3). Les bactéries qui catalysent les réactions utilisent cette énergie pour leur métabolisme et leur croissance. Les agents oxydants ainsi que les produits des réactions d'oxydoréduction présents dans l'eau peuvent dès lors servir d'indicateurs redox. Grâce à leur présence ou leur absence, on peut déterminer la séquence des réactions d'oxydoréduction achevées ou en cours ainsi que l'état d'oxydoréduction d'une eau souterraine donnée.

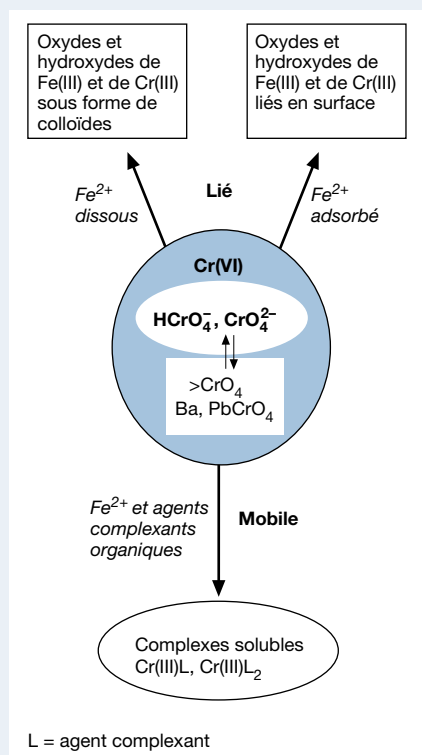


Fig. 5 Représentation schématique de la réduction du chromate par Fe(II) dans l'aquifère.

Processus de dégradation dans les eaux souterraines fortement polluées

Les conditions d'oxydoréduction dans un aquifère sablonneux, fortement pollué par des substances organiques, sont illustrées à la fig. 4 [4, 5]. Les indicateurs redox prédominants sont représentés par des zones redox. Leur succession suivant le courant reflète la séquence chronologique de ces processus. En raison de l'infiltration de lixiviats anoxiques et sulfatés d'une décharge pendant des années dans l'aquifère, les bactéries ont apparemment consommé entièrement les oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse disponibles à proximité immédiate de la décharge. Dans cette même zone on observe aussi la réduction du sulfate et la formation de méthane. Plus loin, en aval des eaux souterraines, on trouve encore des oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse, ce qui explique la prédominance de leur réduction à cet endroit. Le nitrate provenant du lessivage des sols est dénitrifié dans la zone supérieure et dans l'apex de la zone polluée.

Analyse quantitative de l'activité microbienne

Afin de quantifier l'activité microbienne dans l'aquifère des petits échantillons de sables ont été incubés au laboratoire avec de l'eau souterraine correspondante provenant de

l'endroit de prélèvement. L'évolution des produits d'oxydoréduction a permis de calculer les taux d'oxydation du carbone organique pour chaque type de réaction. Les résultats attestent la présence de trois réactions à proximité de la décharge: la réduction des oxydes de fer, la formation de méthane et la réduction du sulfate. L'oxydoréduction du manganèse et la dénitrification ont lieu plus tard, c'est-à-dire en aval. Dans une zone argileuse située dans la zone de dénitrification, la réduction du sulfate et de l'oxyde de fer a aussi été mise en évidence. Les résultats des deux analyses effectuées ont mis en évidence des différences dans la répartition spatiale des processus redox. Ces différences procèdent d'une différence méthodologique. L'analyse portant sur l'activité microbologique tient compte de tous les processus redox mesurables dans un secteur limité de l'aquifère (petite échelle). L'analyse portant sur les indicateurs redox présents dans l'eau met en évidence avant tout le processus d'oxydoréduction prédominant dans un secteur plus grand de l'aquifère (grande échelle). Elle comprend par conséquent les effets du transport et des réactions secondaires des indicateurs redox.

Importance des processus d'oxydoréduction

Lorsque l'oxygène présent dans les eaux souterraines est entièrement consommé, les conditions biogéochimiques de l'aquifère se modifient considérablement. Les produits des processus d'oxydoréduction induisent les réactions en chaîne suivantes [6]:

- le CO₂ réagit avec les minéraux pétri-fiants;
- le fer et le manganèse dissous, le Fe(II) et Mn(II), sont précipités par le sulfure et le carbonate;
- le sulfure encore disponible réduit les oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse.

De plus, certaines réactions impossibles en milieu oxygène ont lieu. Par exemple, le Fe(II) est également un agent réducteur qui réagit avec les polluants inorganiques et organiques [7]. Une eau souterraine réduite doit être traitée pour servir d'eau potable, car le manganèse, le fer et le sulfure dissous donnent à l'eau des caractéristiques organoleptiques indésirables. Ces substances posent également des problèmes du point de vue technique. En outre, du point de vue microbiologique, des bactéries anaérobies peuvent proliférer et dégrader des polluants organiques qui s'avèrent non persistants en conditions oxygènes [8].

Réduction du chromate par Fe²⁺

Le chromate (CrO₄) est un polluant inorganique présent dans les sites contaminés. Aisément soluble, il est rapidement lessivé et entraîné vers l'aquifère. En milieu anoxygène, il est réduit en présence de Fe(II) en hydroxyde de chrome(III) [9, 10]. Lorsque Fe(II) est lié à des particules telles que silicates, oxydes ou hydroxydes de fer, l'hydroxyde de chrome se lie à ces particules (fig. 5). La réduction du Fe(II) libre donne lieu à la formation de colloïdes d'hydroxyde de chrome, qui se lient également aux phases solides. Dans ces cas-là, le chromate est immobilisé par la réduction.

En revanche, si des polluants organiques, notamment des agents complexants, se trouvent simultanément en teneurs assez élevées dans les eaux souterraines, la réduction du chromate donne lieu à la formation de complexes solubles de chrome(III). Dans ce cas, le chrome demeure mobile. S'il est entraîné dans des zones oxygènes, il peut de nouveau se transformer par oxydation en chromate toxique, par exemple en présence d'oxyde de manganèse.



Jürg Zobrist
Docteur en chimie inorganique, il s'occupe des processus responsables de la qualité des eaux souterraines et des cours d'eau d'importance pour la protection des ressources d'eau.

Coauteurs: Martin Mengis et Stephan Hug

- [1] Amberger A. und Schmidt H.-L. (1987): Natürliche Isotopengehalte von Nitrat als Indikatoren für dessen Herkunft. Geoch.Cosmochim. Acta 51, 2699–2705.
- [2] Mengis M. (1999): Bestimmung der Nitrat Herkunft belasteter Trinkwasserfassungen anhand der Nitrat Isotopenzusammensetzung. Bericht Mengis+Lorenz AG, Luzern.
- [3] Stumm W. and Morgan J.J. (1996): Aquatic Chemistry: 464–506, 3. Ed., Wiley Interscience, New York.
- [4] Bjerg P.L., Rügge K., Pedersen J.K. and Christensen T.H. (1995): Distribution of redox-sensitive ground water quality parameters downgradient of a landfill (Grindsted, Denmark). Environ.Sci. Technol. 29, 1387–1394.
- [5] Ludvigsen L., Albrechtsen H.-L., Heron G., Bjerg P.L. and Christensen T.H. (1998): Anaerobic microbial redox processes in a landfill leachate contaminated aquifer (Grinsted, Denmark). J. Contam. Hydrol. 33, 273–291.
- [6] von Gunten U. and Zobrist J. (1993): Biogeochemical changes in ground water infiltration systems: Column studies. Geochim.Cosmochim Acta 57, 3895–3906.
- [7] Haderlein S., loc. cit.
- [8] Van der Meer J.R. et Kohler H.P., loc. cit.
- [9] Bürge I.J. and Hug S. (1997): Kinetics and pH dependence of chromium(VI) reduction by iron(II). Environ. Sci. Technol. 31, 1426–1432.
- [10] Bürge I.J. and Hug S. (1998): Influence of organic ligands on chromium(VI) reduction by iron(II). Environ. Sci. Technol. 32, 2092–2099.