

**UNIVERSITÉ DU QUÉBEC
INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
CENTRE EAU TERRE ENVIRONNEMENT**

**IDENTIFICATION DES SOURCES DE NITRATE ET DES FACTEURS
CONTRÔLANT SA DISTRIBUTION DANS LES SOLS AGRICOLES ET LES
EAUX SOUTERRAINES DES BASSINS VERSANTS EWING ET WALBRIDGE
(MONTÉRÉGIE EST)**

Par

Rachel THÉRIAULT

Mémoire présenté pour obtenir le grade de

Maîtrise en Sciences de la terre

Programme offert conjointement par l'INRS et l'Université Laval

Avril 2013



Ce mémoire intitulé

**IDENTIFICATION DES SOURCES DE NITRATE ET DES FACTEURS
CONTRÔLANT SA DISTRIBUTION DANS LES SOLS AGRICOLES ET
LES EAUX SOUTERRAINES DES BASSINS VERSANTS EWING ET
WALBRIDGE (MONTÉRÉGIE EST)**

et présenté(e) par

Rachel THÉRIAULT

a été évalué par un jury composé de

Mme Martine SAVARD, CGC, directrice de recherche

M. René LEFEBVRE, INRS, codirecteur

Mme Christine RIVARD, CGC, codirectrice

M. Normand TASSÉ, INRS, examinateur interne, président du jury

Mme Marie LAROCQUE, UQAM, examinatrice externe

REMERCIEMENTS

Je souhaite remercier Anna Smirnoff et Marie-Christine Simard, du Delta-Lab de la Commission géologique du Canada pour leur disponibilité et pour leur savoir-faire qui m'a été essentiel.

Mes remerciements vont également à Martine Savard, Christine Rivard et René Lefebvre, mes directeurs de projet, pour leurs commentaires éclairants et leur soutien.

Je voudrais aussi adresser des remerciements tout particuliers à Lucie Grenon et à Nicolas Tremblay, d'Agriculture et Agroalimentaire Canada (centre de recherche de St-Jean-sur-Richelieu), pour leur aide durant l'échantillonnage de sols et leurs connaissances des sols qu'ils ont accepté de partager. Ils nous ont de plus grandement aidés en nous introduisant auprès des agriculteurs de la région avec lesquels ils entretiennent d'excellents liens depuis plusieurs années. Je remercie également Aubert Michaud de l'Institut de Recherche et Développement en Agroenvironnement qui nous a permis d'accéder aux données colligées par cet organisme dans la région d'études.

Je remercie Jean-Sébastien Gosselin pour m'avoir facilité l'accès à ses données et pour sa participation aux travaux d'échantillonnage et au protocole d'extraction du nitrate. Mes remerciements à Marc Laurencelle et Châtelaine Beaudry qui ont accepté de partager avec moi les résultats de leurs travaux en Montérégie Est et dont les données ont été éclairantes pour mon projet.

Je tiens à remercier les agriculteurs qui nous ont accordé un libre accès à leurs terres, nous ont permis d'installer l'équipement requis pour le projet et se sont montrés très coopératifs pour répondre à nos questions.

Je remercie plus particulièrement ma famille et mes amis pour leur appui moral indéfectible qui m'a permis de compléter ce projet.

RÉSUMÉ

La problématique du nitrate, principal contaminant azoté issu de la fertilisation, a été identifiée dans de nombreux aquifères situés dans toutes les régions agricoles du monde. L'agriculture occupe la moitié du territoire de la Montérégie Est et l'utilisation intensive des engrais se répercute sur la mauvaise qualité de l'eau de surface de cette région. Toutefois, l'eau souterraine semble beaucoup moins affectée par cette contamination. Le présent travail s'intéresse au secteur sud de la Montérégie Est, plus précisément aux bassins versants des ruisseaux Ewing et Walbridge, tributaires de la rivière aux Brochets. Cette étude vise donc à apporter une meilleure compréhension des flux de nitrate entre la zone vadose et l'aquifère dans le but de comprendre les processus qui contribuent aux faibles concentrations en nitrate dans l'eau souterraine de la région. C'est également la première étude qui fait usage des isotopes stables du nitrate dans cette région dans un but d'identification des sources et de caractérisation des processus.

Les travaux de terrain réalisés dans le cadre de ce projet incluent neuf sondages qui ont permis d'établir la stratigraphie des dépôts quaternaires du secteur à l'étude et l'installation de neuf piézomètres. Ces derniers ont été utilisés pour l'échantillonnage de l'eau de l'aquifère granulaire, pour l'exécution d'essais de perméabilité et pour la mesure du niveau d'eau. Par ailleurs, les sols ont été échantillonnés à 30, 60 et 90 cm de profondeur à proximité de ces piézomètres lors de trois campagnes d'échantillonnage (octobre et décembre 2010 et mai 2011). L'eau de surface a été prélevée dans de petits ruisseaux ou fossés de drainage à proximité de trois de ces sites lors des campagnes d'échantillonnage des sols. De plus, 18 puits appartenant à des résidents du secteur ont été échantillonnés en juillet et août 2010. Au laboratoire, la concentration de nitrate a été déterminée pour tous ces échantillons et les rapports $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$ ont été déterminés pour tous ceux dont la concentration permettait l'analyse isotopique. Enfin, le simulateur numérique Agriflux a été utilisé afin d'évaluer les magnitudes et distributions temporelles des flux d'eau et de la charge de nitrate susceptibles d'être transportés par lessivage et ruissellement.

Les résultats montrent que le nitrate n'est présent que dans quelques puits du secteur et les valeurs isotopiques obtenues montrent des disparités importantes, ce qui peut indiquer des points de contamination isolés dans l'espace et découlant possiblement d'un substrat plus perméable localement. Dans les ruisseaux, les valeurs isotopiques ainsi que les concentrations sont très variables. Les valeurs isotopiques plus basses et les concentrations élevées sont

associées aux périodes de dormance des plantes lors desquelles l'évapotranspiration est négligeable. Dans les sols, les valeurs $\delta^{15}\text{N}$ s'éloignent des valeurs associées aux fertilisants utilisés et les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ ont tendance à être nettement inférieures aux valeurs attendues en fonction de la nitrification microbienne dans le sol. Les résultats de modélisation obtenus avec Agriflux indiquent quant à eux que 15 % du nitrate est pris en charge par le ruissellement en surface, alors que 85 % du nitrate est transporté soit par le réseau de drainage des sols, soit par infiltration jusqu'à l'aquifère.

Les concentrations de nitrate élevées dans les ruisseaux lors de la crue printanière ou en réponse à des précipitations soulignent l'importance des apports d'eau chargée en nitrate provenant des sols et probablement transportée par les drains agricoles. La présence de dépôts meubles peu perméables contribue également à la protection de l'eau souterraine car ils favorisent des écoulements latéraux en surface ou en sous-surface. Par ailleurs, les valeurs $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$ dans les sols au drainage modéré ou mauvais montrent que ceux-ci peuvent être le siège de dénitrification, ce qui atténue la charge de nitrate.

L'identification des sources de nitrate par le biais des isotopes stables est possible dans les eaux souterraines et dans les eaux de surface, mais exige de tenir compte du cycle hydrique. Par contre, dans les sols, les valeurs isotopiques peuvent subir de nombreuses modifications, et ce, de façon plus accentuée dans les zones de drainage modéré ou mauvais, ce qui empêche souvent l'identification des principales sources de nitrate. Cependant, les isotopes offrent la possibilité de déduire les processus biogéochimiques à l'origine de ces transformations et d'améliorer la compréhension du cycle de l'azote dans les sols agricoles.

Table des matières

REMERCIEMENTS	v
RÉSUMÉ	vii
Table des matières	ix
Liste des tableaux.....	xiii
Liste des figures	xv
Liste des abréviations	xvii
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION	1
1.1 L'azote et l'agriculture en Montérégie	1
1.2 Transport du nitrate des sols vers les eaux souterraines	3
1.3 Les isotopes stables du nitrate	3
1.4 Le cycle de l'azote.....	5
1.4.1 Caractéristiques des sources de nitrate en milieu agricole.....	6
1.4.2 Fixation, minéralisation et volatilisation	7
1.4.3 Nitrification.....	9
1.4.4 Dénitrification	10
1.5 Variations des valeurs $\delta^{18}\text{O}$ du nitrate	12
1.5.1 Cycle de minéralisation-immobilisation de l'azote (CMI)	12
1.5.2 Échanges d'oxygène entre l'eau et le nitrate.....	12
1.6 Profils-type des valeurs $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$ dans les sols	14
1.6.1 Valeurs $\delta^{15}\text{N}$ du nitrate dans les sols.....	14
1.6.2 Valeurs $\delta^{18}\text{O}$ du nitrate dans les sols	15
1.7 Utilisation des isotopes stables pour l'identification des sources de nitrate.....	16
1.8 Modélisation de la zone non saturée par le logiciel Agriflux.....	18

1.9 Objectifs et approche	19
1.10 Cadre de l'étude	20
CHAPITRE 2 : RÉGION À L'ÉTUDE.....	21
2.1 Localisation	21
2.2 Contexte hydrogéologique local	22
2.3 Caractéristiques des sols et occupation du territoire.....	28
2.4 Approvisionnement en eau souterraine	30
2.5 Historique de la contamination des eaux souterraines par le nitrate en Montérégie....	31
CHAPITRE 3 : MÉTHODOLOGIE.....	33
3.1 Travaux de terrain	33
3.1.1 Stratigraphie et échantillonnage des sols.....	33
3.1.2 Prélèvements d'eau souterraine et de surface	36
3.1.3 Fertilisation azotée.....	38
3.1.4 Collecte des précipitations	38
3.2 Travaux en laboratoire.....	39
3.2.1 Analyse isotopique des fertilisants	39
3.2.2 Extraction du nitrate par lessivage des sols	41
3.2.3 Teneur en eau des sols	41
3.2.4 Conversion du nitrate en protoxyde d'azote	43
3.2.5 Analyses isotopiques du nitrate	44
3.4 Modélisation avec Agriflux.....	47
3.4.1 Description du modèle numérique.....	47
3.4.2 Ruissellement et infiltration	48
3.4.3 Réseau de drainage.....	49

3.4.4 Paramètres utilisés pour la modélisation.....	50
CHAPITRE 4 : RÉSULTATS.....	55
4.1 Caractérisation des dépôts meubles.....	55
4.2 Caractérisation de la couche pédologique.....	55
4.3 Apports azotés sur les parcelles à l'étude.....	59
4.4 Données météorologiques et droite météorique.....	63
4.4.1 Précipitations, température et évaporation.....	63
4.4.2 Droite météorique, valeurs $\delta^{18}\text{O}$ des précipitations et du nitrate des sols.....	64
4.5 Concentrations et rapports isotopiques du nitrate dans l'eau souterraine.....	66
4.6 Concentrations et rapports isotopiques du nitrate dans l'eau de surface.....	69
4.7 Concentrations et rapports isotopiques du nitrate dans les sols.....	69
4.7.1 Sol bien drainé.....	70
4.7.2 Sols au drainage modéré.....	73
4.7.3 Sols mal drainés.....	74
4.8 Écart entre les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ prédites et mesurées.....	75
4.9 Résultats de modélisation avec Agriflux.....	77
4.9.1 Flux d'eau exportés.....	77
4.9.2 Flux et concentrations de nitrate.....	79
CHAPITRE 5 : INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	85
5.1 Eaux souterraines.....	85
5.1.1 Vulnérabilité.....	85
5.1.2 Identification des sources de nitrate dans les aquifères.....	86
5.2 Eaux de surface.....	89
5.2.1 Identification des sources du nitrate dans les eaux de surface.....	89

5.3 Sols.....	91
5.3.1 Identification de la source de nitrate dans les sols à l'aide du rapport $\delta^{18}\text{O}$	91
5.3.2 Identification de la source de nitrate dans les sols à l'aide du rapport $\delta^{15}\text{N}$	93
5.3.3 Cycle du nitrate dans la zone vadose.....	96
5.4 Modélisation avec Agriflux.....	99
CHAPITRE 6 : CONCLUSION.....	103
LISTE DES RÉFÉRENCES.....	107
ANNEXE I Sommaire des travaux de terrain effectués dans les bassins versants des ruisseaux Ewing et Walbridge.....	117
ANNEXE II Questionnaire aux agriculteurs sur la fertilisation.....	121
ANNEXE III Protocole d'extraction du nitrate des sols.....	131
ANNEXE IV Protocole du Delta-Lab (CGC – Division Québec) pour l'analyse des valeurs $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{17}\text{O}$ du nitrate dans l'eau.....	133
ANNEXE V Extraits des journaux de sondages et interprétation de la stratigraphie.....	139
ANNEXE VI Caractéristiques des puits de la région étudiée.....	148
Annexe VII Concentration en N-NO_3 et valeurs $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$ du nitrate des eaux souterraines, des eaux de surface et des sols.....	150

Liste des tableaux

Tableau 1.1 Valeurs $\delta^{15}\text{N}$ de différentes sources d'azote en milieu agricole.	7
Tableau 2.1 Ordre de grandeur des conductivités hydrauliques (K) des différentes unités géologiques.	23
Tableau 2.2 Utilisation du sol dans les bassins versants Ewing et Walbridge.	29
Tableau 2.3 Présence de nitrate dans les eaux souterraines de la Montérégie.	32
Tableau 3.1 Masses requises pour l'analyse isotopique des fertilisants.	40
Tableau 3.2 Paramètres du cycle de l'azote.	52
Tableau 3.3 Paramètres utilisés dans Agriflux pour les caractéristiques des cultures.	53
Tableau 4.1 Critères d'identification du contexte hydrogéologique.	55
Tableau 4.2 Description de la couche pédologique et données sur la parcelle.	57
Tableau 4.3 Apports d'azote par fertilisation en 2009 et 2010.	60
Tableau 4.4 Valeurs $\delta^{15}\text{N}$ des sources d'azote.	62
Tableau 4.5 Valeur $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ estimée des apports azotés en fonction du mélange des fertilisants.	63
Tableau 4.6 Données météorologiques de la station de Farnham pour 2010.	64
Tableau 4.7 Valeurs moyennes mensuelles $\delta^{18}\text{O}$ obtenues pour les eaux météoriques de Bromont et Granby et valeurs $\delta^{18}\text{O-NO}_3$ estimées sur une base théorique pour la nitrification microbienne dans le sol entre juillet 2010 et juin 2011.	66
Tableau 4.8 Moyennes et écart-types des valeurs isotopiques et des concentrations du nitrate.	68
Tableau 4.9 Flux d'eau simulés avec Agriflux.	78
Tableau 4.10 Flux de nitrate simulés par Agriflux.	79

Liste des figures

Figure 1.1 Valeurs $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$ typiques en fonction de différentes sources de nitrate.....	4
Figure 1.2 Cycle et flux du nitrate dans les sols.....	8
Figure 1.3 Étapes de la nitrification, fractionnement et échanges intermoléculaires d'atomes d'oxygène.....	13
Figure 1.4 Profils des valeurs $\delta^{15}\text{N}$ du nitrate dans les sols forestiers.....	15
Figure 2.1 Localisation du site d'étude en Montérégie Est et des quatre zones physiographiques.	22
Figure 2.2 Dépôts quaternaires.....	24
Figure 2.3 Schéma conceptuel de l'écoulement de l'eau souterraine du Piémont appalachien vers les Basses-Terres du Saint-Laurent.....	25
Figure 2.4 Géologie du socle rocheux.....	26
Figure 2.5 Piézométrie préliminaire dans l'aquifère rocheux régional.....	27
Figure 2.6 Texture du sol et classes de drainage.....	28
Figure 2.7 Occupation du sol.....	30
Figure 3.1 Piézomètre X08 en bordure d'un champ de maïs.....	34
Figure 3.2 Emplacement des sites d'échantillonnage.....	35
Figure 3.3 Échantillonnage des sols à la tarière.....	36
Figure 3.4 Occupation du sol dans les sous-bassins versants des ruisseaux échantillonnés pour l'eau de surface et emplacement de l'échantillonnage.....	37
Figure 3.5 Collecte des précipitations.....	39
Figure 3.6 Travaux préparatoires en laboratoire.....	42
Figure 3.7 Préparation des échantillons pour les analyses isotopiques.....	44
Figure 3.8 Schéma du système GC/Precon-SMRI permettant la préparation et l'analyse du gaz	46
Figure 3.9 Schéma de la trajectoire des molécules d' O_2 à l'intérieur du SMRI.....	47

Figure 3.10 Représentation de l'écoulement par réservoirs dans Agriflux	48
Figure 3.11 Représentation du drainage dans le logiciel Agriflux.....	50
Figure 4.1 Droite météorologique régionale.....	65
Figure 4.2 Concentration de nitrate dans les eaux souterraines	67
Figure 4.3 Profils des valeurs $\delta^{15}\text{N}$ du nitrate dans les sols	71
Figure 4.4 Profils des valeurs $\delta^{18}\text{O}$ du nitrate dans les sols	72
Figure 4.5 Profils de concentration du nitrate dans les sols	73
Figure 4.6 Écart entre la valeur $\delta^{18}\text{O}$ du nitrate prédite et la valeur mesurée dans le profil de sol.	76
Figure 4.7 Répartition temporelle des flux d'eau moyens en 2010.....	78
Figure 4.8 Répartition temporelle des flux de nitrate simulés.....	80
Figure 4.9 Concentrations simulées par Agriflux dans l'eau de lessivage et concentration mesurée en août 2010 dans l'eau des dépôts de surface.....	81
Figure 4.10 Teneurs en nitrate (kg N-NO ₃ /ha) simulées et mesurées dans les sols des cinq sites modélisés pour les trois horizons.....	82
Figure 5.1 Isotopes stables du nitrate dans l'eau souterraine échantillonnée.....	88
Figure 5.2 Isotopes stables dans les eaux de surface échantillonnées.....	90
Figure 5.3 Isotopes stables du nitrate dans les sols.....	95
Figure 5.4 Processus contrôlant les caractéristiques isotopiques du nitrate dans la zone vadose.	99

Liste des abréviations

CRAAQ	Centre de référence en agriculture et agroalimentaire du Québec
FADQ	Financière agricole du Québec
GC	<i>Gas chromatography</i> / chromatographie gazeuse
IRMS	<i>Isotopic Ratio Mass Spectrometry</i> / Spectrométrie de masse des rapports isotopiques
MAPAQ	Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec
MDDEFP	Ministère du Développement Durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs du Québec
NMM	Niveau moyen de la mer
PACES	Programme d'acquisition de connaissances sur les eaux souterraines
SIH	Système d'information hydrogéologique

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION

1.1 L'azote et l'agriculture en Montérégie

Fondamental à la croissance des plantes, l'azote est utilisé dans la synthèse des protéines et entre dans la composition des molécules de chlorophylle, jouant ainsi un rôle central dans la photosynthèse (Magnan, 2006). L'azote accroît aussi le contenu en protéines de la plante et participe au contrôle de l'utilisation des autres nutriments (CRAAQ, 2003). Cependant, sa disponibilité naturelle est limitée, ce qui justifie les ajouts par le biais de fertilisants synthétiques ou organiques. Par exemple, au Québec, les recommandations en matière de fertilisation azotée sont de 120 à 170 kg N/ha par an pour le maïs-grain (CRAAQ, 2003). L'azote ajouté sous forme d'ammonium (NH_4) est transformé en nitrate (NO_3) dans le sol, un nutriment aisément assimilable par les plantes, mais aussi très soluble, ce qui le rend facilement mobilisable. Les fertilisants utilisés pour la croissance des cultures sont ainsi à l'origine d'une grande part du nitrate présent dans les sols et les eaux en milieu rural (Kendall, 1998).

L'agriculture est l'un des secteurs économiques les plus importants de la Montérégie qui comprend à elle seule le quart des exploitations agricoles du Québec et génère 30 % des revenus totaux bruts de l'agriculture au Québec (Statistiques Canada, 2006). Selon la base de données des cultures assurées de la Financière agricole du Québec (FADQ, 2009), 51 % du territoire de la Montérégie Est, soit 5000 km², se situe en zone agricole. De cette superficie, le maïs occupe près de la moitié des superficies cultivées, le soya 22 %, le foin 11 % et les céréales 5 % (FADQ, 2009). L'agriculture utilise de grandes quantités de fertilisants, ce qui occasionne des problèmes de pollution diffuse de l'eau de surface, notamment par le nitrate (Giroux *et al.*, 2002). Ainsi, la dégradation de la qualité des eaux de surface de cette région est principalement due à des pratiques agricoles intensives liées aux grandes monocultures et à l'utilisation excessive de fertilisation (Gaudreau, 1998).

Dans le cas du maïs, seulement 44 % de l'azote appliqué est utilisé par la plante (Tran *et al.*, 1997). L'immobilisation, la volatilisation, la dénitrification, l'infiltration et le ruissellement contribuent aux pertes d'azote (Magnan, 2006). En raison de sa grande solubilité, le transport du nitrate dans les sols est contrôlé par l'écoulement de l'eau. La période froide est d'ailleurs propice aux pertes d'azote par le lessivage des sols et l'infiltration, puisque l'évapotranspiration y est faible et que le niveau de la nappe phréatique est plus élevé dans les sols (Mengis *et al.*, 2001). Il est donc primordial de comprendre le cycle de l'azote et de connaître les particularités

des cultures ainsi que de la région d'épandage pour éviter le gaspillage de fertilisants et pour protéger les ressources en eau, qu'elles soient de surface ou souterraines.

D'un point de vue strictement environnemental, le nitrate est l'un des responsables de l'eutrophisation des eaux de surface et il contribue au lessivage des nutriments comme le Ca^{2+} et le K^+ des sols cultivés, nuisant ainsi à la fertilité à long terme (Vitousek *et al.*, 1997). Dans les cours d'eau, le seuil de concentration acceptable est de 2,9 mg N- NO_3/L , déterminé en fonction de la toxicité du nitrate sur les poissons (CCME, 2003). En termes de santé publique, les concentrations acceptables dans l'eau de consommation doivent se situer sous les 10 mg N- NO_3/L (Santé Canada, 1987).

En Montérégie Est, 26 % de la population dépend de l'eau souterraine pour son approvisionnement en eau potable, mais ce pourcentage est nettement plus élevé en milieu rural (Carrier *et al.*, 2013). Il existe certains problèmes liés à l'approvisionnement en eau potable dans cette région dont la mauvaise qualité des eaux de surface, la difficulté pour certaines municipalités à fournir suffisamment d'eau à leur population, le manque de connaissance quant à la vulnérabilité des aquifères et à la relation potentielle entre les eaux de surface et les eaux souterraines et les incertitudes quant à la possibilité d'exploiter les aquifères de manière durable (Carrier *et al.*, 2010).

L'ampleur des activités agricoles et des apports d'azote qui y sont associés semblent donc, *a priori*, favorables à une contamination de l'aquifère par le nitrate en Montérégie Est. L'utilisation de l'eau souterraine pour l'approvisionnement en eau potable peut donc soulever des inquiétudes, surtout lorsque l'on considère la mauvaise qualité des eaux de surface. Dans le secteur ciblé par le présent projet, situé dans le sud de la Montérégie Est, la concentration moyenne de N- NO_3 dans les ruisseaux se situe entre 6,0 et 8,0 mg/L, ce qui présente un risque pour les écosystèmes aquatiques (Michaud *et al.*, 2008; Michaud *et al.*, 2009a). Dans les eaux souterraines, les concentrations de nitrate rapportées dans la littérature, il y a plus de 30 ans, se situaient entre 0 et 12,4 mg N- NO_3/L (Paré, 1978), mais très peu de données récentes étaient disponibles lors de la réalisation de ce projet. Jusqu'à présent, aucune étude ne s'est intéressée au transfert de la charge de nitrate entre les réservoirs dans cette région. Il convient donc de s'interroger sur la vulnérabilité spécifique de l'aquifère par rapport aux nitrates et sur son rôle dans le transfert du nitrate agricole vers les eaux de surface.

1.2 Transport du nitrate des sols vers les eaux souterraines

Le nitrate du sol lessivé par l'eau des précipitations ou de fonte des neiges migre vers les eaux souterraines par infiltration. Sous le climat québécois, le taux de recharge de l'aquifère est très inégal dans le temps. Par exemple, dans un bassin versant de la rivière Noire, situé non loin des bassins versant étudiés, Larocque et Pharand (2010) avaient estimé par modélisation avec le logiciel Agriflux que 74 % de l'infiltration de l'eau dans le sol a lieu lors de la fonte des neiges. L'automne constitue une seconde période de recharge, mais de moindre envergure. Dans la région d'étude, une modélisation effectuée par Deslandes *et al.* (2007) avec le logiciel agronomique SWAT estime que seulement 22 % de l'eau infiltrée atteint l'aquifère rocheux. En Montérégie Est, l'écoulement souterrain latéral dans les dépôts granulaires superficiels est favorisé par un réseau de drains agricoles bien développé et par la présence de couches de dépôts relativement imperméables. Cet écoulement intercepte une bonne partie de l'eau infiltrée qui s'écoule alors préférentiellement vers les cours d'eau par ruissellement de surface et de sous-surface sans recharger l'aquifère rocheux (TechnoRem, 2008; Larocque et Pharand, 2010).

En été, le flux vertical de l'eau n'est souvent pas assez important pour dépasser la zone racinaire (Foster *et al.* 1989; Robertson et Gazis, 2006). Dans la région étudiée, l'évapotranspiration peut facilement excéder les précipitations pendant plusieurs mois consécutifs (TechnoRem, 2008). Toutefois, la présence de macropores dans le sol peut permettre des écoulements rapides localement (Larocque et Banton, 1995).

Conséquemment, l'été n'est pas une période favorisant le lessivage du nitrate sauf dans quelques rares cas (Savard *et al.*, 2010). Plusieurs chercheurs ont reconnu que c'est en dehors de la période de croissance, au moment où les températures sont plus froides, que la migration des nitrates est la plus importante (Mengis *et al.*, 2001; Spoelstra *et al.*, 2007). À ce moment, le taux de nitrification est plus faible qu'en été, mais le taux d'assimilation des formes azotés par les plantes et les microorganismes est à son plus bas et l'infiltration de l'eau est plus élevée en raison de l'absence, à toutes fins pratiques, d'évapotranspiration (Spoelstra *et al.*, 2007).

1.3 Les isotopes stables du nitrate

Les méthodes isotopiques ont été fréquemment mises à profit pour identifier les sources de nitrate et retracer les processus liés à sa formation, sa migration et à sa destruction en milieu

naturel (Kendall et Aravena, 2000). Dans certaines circonstances, l'utilisation des isotopes offre un moyen direct de retracer l'origine du nitrate puisque les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ et de $\delta^{18}\text{O}$ des différentes sources potentielles de nitrate sont distinctes. Habituellement, on s'attend à retrouver un ensemble de domaines isotopiques déterminés en fonction des rapports isotopiques des sources les plus communes (figure 1.1).

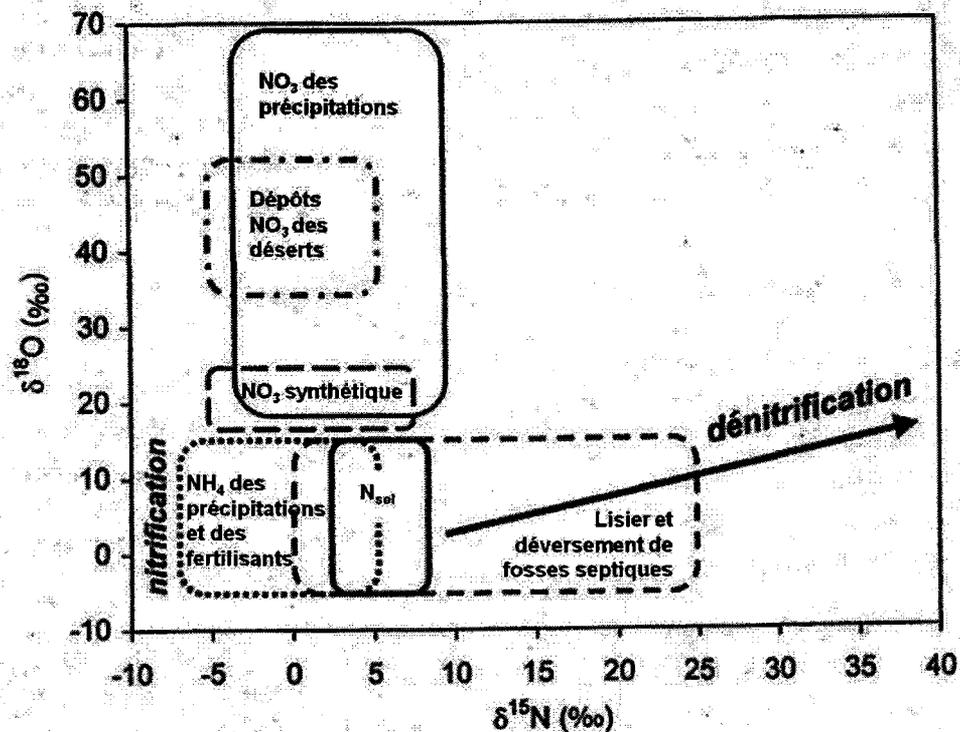


Figure 1.1 Valeurs $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$ typiques en fonction de différentes sources de nitrate (modifiée de Kendall, 1998).

Selon la figure 1.1, l'usage combiné des valeurs $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{15}\text{N}$ permet d'identifier le nitrate atmosphérique en raison d'un rapport $\delta^{18}\text{O}$ élevé et d'un rapport $\delta^{15}\text{N}$ entre -4 et +10 ‰. Il permet aussi de faire la distinction, dans une certaine mesure, entre le produit de la nitrification dans le sol d'un fertilisant de synthèse et de lisier. Enfin, la dénitrification, indiquée par la flèche, engendre un enrichissement isotopique des molécules de nitrate résiduelles dans un rapport de 2:1 (N:O).

Les fondements théoriques pour expliquer les signatures isotopiques sont que les éléments comme l'azote et l'oxygène possèdent des isotopes stables rares qui sont naturellement présents dans l'environnement. L'azote possède deux isotopes stables, le ^{14}N et le ^{15}N . Le N_2 de l'atmosphère terrestre est utilisé comme standard de référence international de l'azote.

L'abondance du ^{15}N dans le N_2 atmosphérique est constante et correspond à un isotope de ^{15}N pour 272 isotopes de ^{14}N (Kendall, 1998).

Les isotopes stables de l'oxygène sont le ^{16}O , le ^{17}O et le ^{18}O . Dans l'étude des nitrates, on utilise le rapport $\delta^{18}\text{O}$, qui fait référence à l'abondance de l'isotope ^{18}O par rapport à l'isotope le plus abondant (^{16}O). Le rapport isotopique $\delta^{17}\text{O}$ est peu utilisé en hydrologie puisque la nitrification dans les sols et la production de nitrate par les processus industriels causent un enrichissement dépendant de la masse qui s'exprime par la relation $\delta^{17}\text{O} = 0,52 \delta^{18}\text{O}$, ce qui n'apporte pas d'information additionnelle sur les processus entourant la molécule de nitrate (Michalski *et al.*, 2003). L'abondance terrestre du ^{18}O est d'un isotope pour 500 isotopes de ^{16}O (ou 0,00205 %). Le standard de référence est le V-SMOW dans lequel l'abondance de l'isotope ^{18}O est de 0,0020052 % (AIEA, 2003-2004). Les valeurs négatives indiquent un appauvrissement en isotopes lourds par rapport à la référence internationale et les valeurs positives, un enrichissement.

Les isotopes stables sont soumis à un fractionnement à l'équilibre réversible et à un fractionnement cinétique irréversible, ce dernier étant plus important dans les environnements de basse température (Kendall, 1998). Le fractionnement cinétique intervient, entre autres, dans les chaînes de réactions opérées par les organismes vivants, comme c'est le cas pour divers processus impliqués dans le cycle de l'azote. Généralement, les organismes vivants utilisent les atomes les plus légers (Xue *et al.*, 2009). Pour cette raison, dans un système que l'on considère fermé, les produits issus des processus biologiques renferment des isotopes plus légers que les réactifs. À mesure que le réactif est consommé, les produits deviennent graduellement plus enrichis en isotopes lourds. L'ampleur de ce fractionnement dépend de la disponibilité du substrat et s'accroît avec la taille du réservoir. Le rapport isotopique du produit final devrait être équivalent au rapport isotopique du réactif initial une fois que ce dernier aura été complètement utilisé (Kendall, 1998).

1.4 Le cycle de l'azote

Les données isotopiques permettent parfois d'identifier la source dominante du nitrate mais rarement de quantifier sa contribution à la charge de nitrate, surtout lorsqu'il existe plusieurs sources potentielles (Xue *et al.*, 2009). De plus, il est nécessaire de tenir compte du fractionnement isotopique lié au cycle de l'azote dans les sols qui peut grandement modifier les rapports isotopiques initiaux.

La figure 1.1 démontre que l'utilisation du rapport $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ est souvent insuffisante pour déterminer avec certitude une source de nitrate (Kendall, 1998). L'utilisation des valeurs $\delta^{18}\text{O}$ a commencé à se répandre dans les années 90, à la suite des travaux d'Aravena *et al.* (1993), Durka *et al.* (1994) et Wassenaar (1995), pour n'en citer que quelques uns. L'avantage de l'utilisation combinée des valeurs $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$ est qu'elle permet de distinguer le nitrate produit dans le sol de celui provenant de l'atmosphère (Durka *et al.*, 1994) ou des fertilisants synthétiques (Wassenaar, 1995) (figure 1.1). Toutefois, l'utilisation du rapport $\delta^{18}\text{O}$ n'a pas permis à Aravena *et al.* (1993) de distinguer le nitrate synthétique dans l'eau souterraine de leur site d'étude. Ils ont donc attribué tout le nitrate qui s'y trouvait à la nitrification de l'ammonium, du lisier et de la matière organique. Des études plus récentes ont démontré que le signal de l'oxygène peut être modifié lorsque le nitrate se trouve dans le sol (Kool *et al.*, 2007; Snider *et al.*, 2010) ou encore, peut être empreint du rapport $\delta^{18}\text{O}$ des précipitations saisonnières (Savard *et al.*, 2010).

1.4.1 Caractéristiques des sources de nitrate en milieu agricole

Dans les sols agricoles, l'azote peut provenir de plusieurs sources dont les valeurs $\delta^{15}\text{N}$ sont connues (tableau 1.1) : atmosphère, matière organique (biomasse bactérienne, résidus de plantes) et fertilisants d'origine synthétique ou animale (engrais de ferme). Les dépôts atmosphériques y représentent une faible portion de l'apport azoté. Savard *et al.* (2010) mentionnent que les espèces azotées atmosphériques ($\text{N-NO}_3 + \text{NH}_4$) sur l'Île-du-Prince-Édouard correspondent à 5 % de l'apport total annuel. Une étude pancanadienne rapporte que les dépôts atmosphériques secs et humides se chiffrent entre 4 et 12 kg N/ha annuellement (Zhang *et al.*, 2009), ce qui est très peu comparativement aux quantités d'azote ajoutées aux sols agricoles (en moyenne 150 kg N/ha pour le maïs).

Le rapport $\delta^{15}\text{N}$ des résidus végétaux varie en fonction du type de plante (tableau 1.1). Les valeurs plus faibles, aux alentours de 0 ‰ sont associées aux légumineuses qui tirent une bonne partie de leur azote du N_2 atmosphérique alors que les autres plantes utilisent l'azote fourni sous forme d'engrais (Bohlke, 2002; Oelmann *et al.*, 2007). Il est par ailleurs reconnu que les plantes qui croissent avec des fertilisants synthétiques ont un rapport $\delta^{15}\text{N}$ inférieur à celles qui ont reçu des engrais de ferme, ce qui a une influence sur la signature isotopique du nitrate produit à partir des résidus (Choi *et al.*, 2002; Kendall *et al.*, 2007).

Le rapport $\delta^{15}\text{N}$ des fertilisants de synthèse se situe entre -4 et +4 ‰ car ils sont dérivés du N_2 atmosphérique (0 ‰). Les engrais de ferme, comme le lisier, le fumier et le purin, ont un rapport isotopique en azote plus élevé se situant souvent entre +10 et +20 ‰ (Kendall et Aravena, 2000). Les valeurs $\delta^{15}\text{N}$ des émissions provenant des installations septiques sont similaires à celles des engrais de ferme (figure 1.1 et tableau 1.1).

Tableau 1.1 Valeurs $\delta^{15}\text{N}$ de différentes sources d'azote en milieu agricole.

Source d'azote	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	Références
Lisiers	+10 à + 20	Kendall, 1998
Fertilisants de synthèse	-4 à +4	Kendall et Aravena, 2000
NH_4 et NO_3 atmosphérique	-15 à +15	Kendall et Aravena, 2000
NO_3 sous des légumineuses	+1,5 ± 0,6	Oelmann <i>et al.</i> , 2007
NO_3 sous la luzerne	0 ± 1	Bohlke, 2002
NO_3 sous des plantes non-fixatrices d'azote	+9,3 ± 0,9	Oelmann <i>et al.</i> , 2007
NO_3 produit à partir de la matière organique du sol (résidus de plantes, biomasse)	+4 à +9	Heaton, 1986
	+3,8 à +5,6	Minet <i>et al.</i> , 2012
	+3,5 à +4,5	Somers et Savard, 2011
	-3,9 à +9,6	Ostrom <i>et al.</i> , 1998

Le rapport $\delta^{18}\text{O}$ de l'oxygène atmosphérique est de +23,5 ‰. Le nitrate d'origine atmosphérique retrouvé dans les dépôts secs et humides peut avoir des valeurs $\delta^{18}\text{O}$ allant de +18 à +70 ‰. Cette variabilité est due notamment au fractionnement lors de la formation du nitrate pendant les orages, lors de la combustion incomplète des combustibles fossiles et par les réactions photochimiques dans l'atmosphère (Kendall et Aravena, 2000). Le nitrate synthétique possède habituellement un rapport $\delta^{18}\text{O}$ se situant entre +18 et +22 ‰ puisque ses trois atomes d'oxygène proviennent de l'air. La composition en oxygène du nitrate issu de la nitrification dans les sols en relation avec le nitrate provenant des engrais de ferme et les fertilisants à base d'ammonium sera abordée dans la section 1.4.3.

1.4.2 Fixation, minéralisation et volatilisation

La figure 1.2 représente schématiquement le cycle du nitrate dans les sols et la présente section ainsi que les suivantes vont en décrire les étapes et leurs implications sur le fractionnement

isotopique. Bien que le réservoir atmosphérique d'azote soit pratiquement illimité, le N_2 n'est pas réactif et ne peut être utilisé par la majorité des plantes ou par les animaux. Il doit être fixé par des processus naturels ou anthropiques et converti en une forme plus réactive et utilisable par les organismes vivants. Les éclairs, la combustion, la production de fertilisants de synthèse et plusieurs microorganismes, dont certains agissent en symbiose avec les légumineuses, peuvent fixer l'azote (Kendall, 1998). Annuellement, la fixation d'azote par les éclairs est de moins de 10 térogrammes¹ (Vitousek *et al.*, 1997). La fixation par des processus strictement biologiques est estimée entre 90 et 130 Tg auxquels s'ajoutent 140 Tg provenant d'activités anthropiques (Galloway *et al.*, 1995).

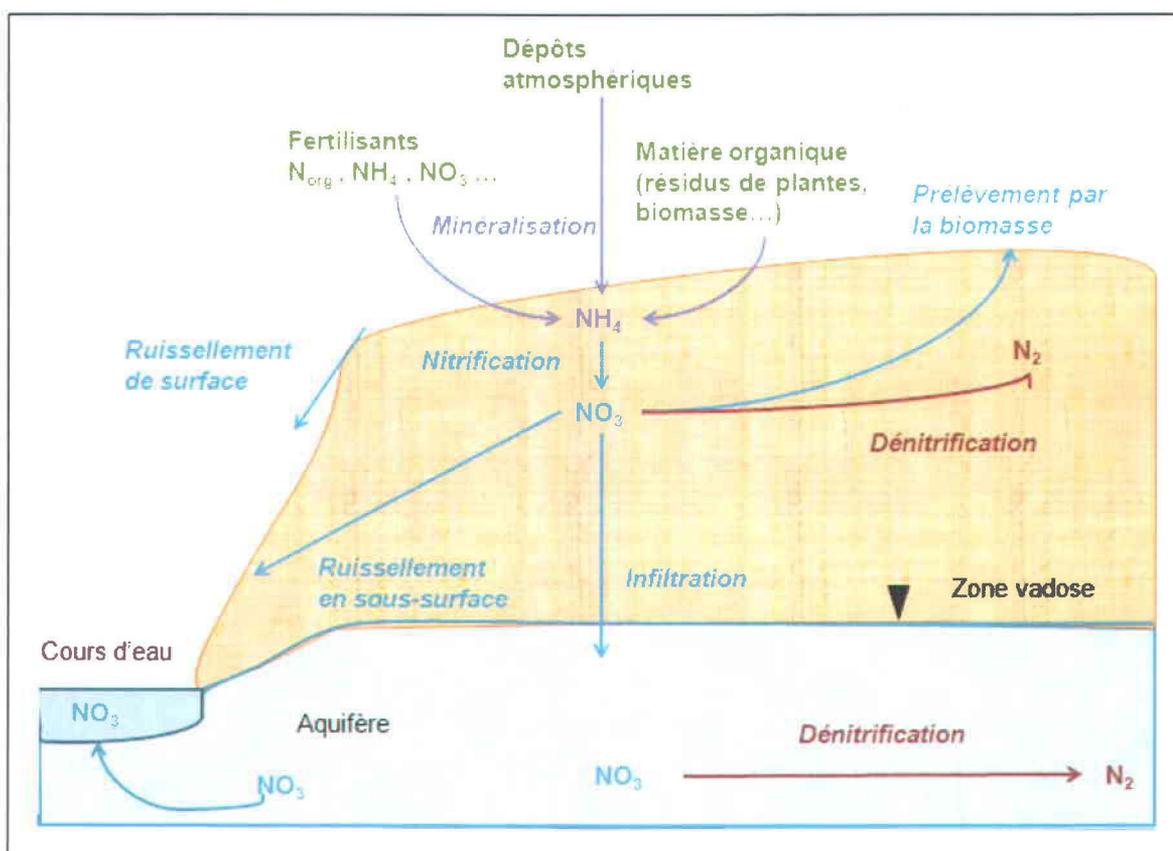


Figure 1.2 Cycle et flux du nitrate dans les sols.

La minéralisation réfère à la production d'ammonium (NH_4) par oxydation de la matière organique du sol ou des engrais de ferme par les microorganismes du sol (Kendall *et al.*, 2007 ; figure 1.2). Le taux de minéralisation croît avec la capacité des sols à être bien drainés, c'est-à-

¹ Un térogramme (Tg) équivaut à un million de tonnes métriques ou 10^{12} grammes.

dire lorsqu'ils ont une texture sableuse et qu'ils sont bien aérés (CRAAQ, 2003). Le fractionnement isotopique entre la matière organique du sol et l'ammonium est de l'ordre de 1 ‰ (Kendall, 1998). Des pertes d'ammonium peuvent survenir par érosion hydrique des particules fines du sol car le NH_4 forme des complexes avec les colloïdes du sol et le ruissellement entraîne l'ammonium dissous dans les eaux de surface (Magnan, 2006).

La première étape lors de la minéralisation est la production d'ammoniac (NH_3). Si celui-ci est en contact avec l'eau, il y a transformation rapide en ammonium mais dans le cas contraire, il y a volatilisation du NH_3 dans l'atmosphère, ce qui occasionne des pertes en azote (Magnan, 2006). La volatilisation de l'ammoniac a pour effet d'enrichir le rapport $\delta^{15}\text{N}$ de l'ammonium résiduel de 2 à 3 ‰ puisque les isotopes légers passent plus facilement à la phase gazeuse (Kreitler, 1975). Les pertes par volatilisation de l'azote d'origine minérale (urée, nitrate d'ammonium, ammoniac anhydride) ont été chiffrées à 8,7 % de l'azote appliqué au Québec (Sheppard *et al.*, 2010).

1.4.3 Nitrification

La nitrification est l'oxydation de l'ammonium par les bactéries du sol menant à la formation du nitrate (figure 1.2). La nitrification se fait en plusieurs étapes opérées par différents microorganismes autotrophes ou hétérotrophes qui en extraient de l'énergie pour leur métabolisme, ce qui génère de l'acidité (Kendall et Aravena, 2000). La nitrification est un processus découplé, ce qui signifie que la provenance de l'azote n'a pas de lien avec la provenance de l'oxygène.

Il semble que la majorité du nitrate soit produit près de la surface du sol et non en profondeur (Campbell *et al.*, 2006; Spoelstra *et al.*, 2007; Minet *et al.*, 2012). Les bactéries nitrifiantes sont sensibles à l'humidité du sol ce qui a pour effet de ralentir fortement la nitrification à moins de 50 % de la capacité au champ, tandis qu'elle est inhibée par des conditions s'approchant de la saturation (Larocque et Banton, 1995; Koba *et al.*, 1997). Même en période froide, la nitrification prend place, bien qu'elle soit alors moins intense (Ostrom *et al.*, 1998; Mengis *et al.*, 2001; Savard *et al.*, 2007).

La nitrification de l'ammonium incorpore des atomes d'oxygène en suivant trois étapes :

1. lors de l'oxydation du NH_4 en NH_2OH , un atome d'oxygène provenant de l' O_2 de l'air ambiant est incorporé (Hollocher *et al.*, 1981; Andersson et Hooper, 1983) ;

2. lors de l'oxydation du NH_2OH en NO_2 , un atome d'oxygène provenant de l'eau est intégré (Andersson et Hooper, 1983); et
3. lors de l'oxydation du NO_2 en NO_3 , réaction catalysée par une enzyme appelée « oxydoréductase du nitrite », un troisième atome d'oxygène provenant de l'eau s'ajoute (Aleem *et al.*, 1965; Hollocher, 1984; DiSpirito et Hooper, 1986).

Les rapports isotopiques du nitrate dépendent donc de la valeur $\delta^{15}\text{N}$ de la source d'azote et de la valeur $\delta^{18}\text{O}$ de l'air et de l'eau présents dans le sol. En raison du fractionnement cinétique, le rapport $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ est inférieur au rapport $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4$ initial. Le fractionnement isotopique entre les deux espèces peut se situer entre -35 et -5 ‰, tant que le réservoir de NH_4 n'est pas entièrement consommé (Kendall et Aravena, 2000). Le rapport $\delta^{18}\text{O}$ de l'air est de +23,5 ‰ et on présume qu'il reste identique dans le sol (Spoelstra *et al.*, 2007). Dans le cas de l'eau, on suppose qu'elle provient des précipitations et donc que le rapport $\delta^{18}\text{O}$ varie selon les saisons (Wassenaar, 1995; Savard *et al.*, 2007).

Cependant, la valeur $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ dans le sol est souvent supérieure à cette prédiction. L'augmentation du rapport $\delta^{18}\text{O}$ du réservoir d'oxygène disponible peut s'expliquer par l'évaporation de l'eau, par la respiration des bactéries, par une contribution plus importante de l'oxygène de l'air lors de la nitrification, par une contribution plus importante de la nitrification estivale ou par la dénitrification (Aravena *et al.*, 1993; Wassenaar, 1995; Snider *et al.*, 2010).

Des études plus récentes ont rapporté l'inverse, c'est-à-dire des rapports $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ inférieurs aux valeurs attendues. Des échanges d'oxygène entre la molécule d'eau et la molécule de nitrate pourraient expliquer ces observations (Kool *et al.*, 2007; Snider *et al.*, 2010; Kool *et al.*, 2011; Minet *et al.*, 2012).

1.4.4 Dénitrification

La dénitrification est la réduction du nitrate en N_2O et ultimement en N_2 dans des conditions réductrices par l'intermédiaire de bactéries (figure 1.2 ; Rivett *et al.*, 2008). Les bactéries hétérotrophes, principales responsables de la dénitrification, utilisent le nitrate comme accepteur d'électron lors de l'oxydation du carbone organique en l'absence d' O_2 (Korom, 1992). En zone saturée, la dénitrification prend place lorsque la concentration en oxygène dissous est inférieure à 0,5 mg/L (Hübner, 1986). La présence de carbone, crucial à la croissance des microorganismes, est essentielle.

Contrairement à la nitrification, les effets de la dénitrification sur la molécule de nitrate sont couplés puisque l'azote et l'oxygène ont la même provenance (Kendall *et al.*, 2007). L'effet de la dénitrification se manifeste par une hausse simultanée des rapports isotopiques de l'azote et de l'oxygène dans des proportions caractéristiques de 2:1 (figure 1.1). Encore une fois, cela est dû au fractionnement opéré par les microorganismes édaphiques qui transforment de manière préférentielle les molécules les plus légères. Ce changement s'accompagne d'une baisse de concentration du NO_3 .

En conditions optimales, la dénitrification produit du N_2 inerte et sans danger. Cependant, en fonction des conditions ambiantes, elle peut s'interrompre et produire du N_2O , un important gaz à effet de serre qui est produit en grande quantité par les sols agricoles (Rivett *et al.*, 2008). Lorsque le taux d'oxygène est faible et que les conditions sont neutres ou alcalines, la réaction peut être complétée. Par contre, si le pH est acide ou que le taux d'oxygène est intermédiaire ou variable, le processus reste incomplet et favorise l'émission de N_2O .

La température influence aussi le taux de dénitrification. Une étude effectuée par Robertson *et al.* (2000) sur le taux de dénitrification au sein de barrières réactives dans un aquifère a rapporté un taux de dénitrification de 5 mg N/L/jour entre 2 et 5°C et de 15-30 mg N/L/jour à des températures de 10 à 20 °C.

Dans les sols, la dénitrification est susceptible de se produire dans la zone de battement de la nappe puisque des conditions réductrices temporaires peuvent y être présentes (Koba *et al.*, 1997). La dénitrification dans les sols est également associée à la présence d'agrégats de sol, le processus étant amplifié lorsque la teneur en eau augmente (Parkin, 1987). Près de la surface du sol, la dénitrification peut se manifester de façon intermittente. L'amendement organique, de par l'apport de carbone par l'enfouissement des résidus végétaux ou l'épandage d'engrais de ferme, contribue à stimuler la respiration (Cannavo *et al.*, 2004). L'activité bactérienne importante près de la surface consomme l'oxygène disponible, ce qui établit des conditions anaérobies favorables à la dénitrification (Mills et Zwarich, 1982; Pelster *et al.*, 2012).

Le taux d'humidité du sol est également un facteur à considérer. Lorsque le contenu en eau du sol s'approche de la capacité au champ, par exemple à la suite de précipitations, la dénitrification peut également avoir lieu près de la surface du sol en raison d'une moins bonne diffusion de l'oxygène dans le sol humide (Mills et Zwarich, 1982; Tiedje *et al.*, 1984). Le contenu en eau dans les sols joue donc un rôle important autant pour la nitrification que la dénitrification. En effet, le manque d'eau restreint la nitrification alors que des conditions proches de la saturation favorisent la dénitrification (Koba *et al.*, 1997).

Le nitrate se trouvant dans un sol à granulométrie grossière est moins sujet à la dénitrification que le nitrate dans un sol à texture fine en raison d'une meilleure oxygénation et d'un meilleur drainage (Gormly et Spalding, 1979). Les émissions de N_2O provenant des sols à texture fine sont donc de deux à cinq fois plus importantes que celles des sols à granulométrie plus grossière (Pelster *et al.*, 2012).

1.5 Variations des valeurs $\delta^{18}O$ du nitrate

1.5.1 Cycle de minéralisation-immobilisation de l'azote (CMI)

Le CMI (cycle de minéralisation-immobilisation de l'azote) est un processus qui a d'abord été présenté par Mengis *et al.* (2001) et repris dans plusieurs autres études pour expliquer l'absence du signal isotopique caractéristique de l'oxygène du nitrate d'origine atmosphérique ou anthropique (Burns et Kendall, 2002; Campbell *et al.*, 2006; Lee *et al.*, 2008; Minet *et al.*, 2012).

Dans un premier temps, l'immobilisation du nitrate transforme l'azote inorganique en azote organique, ce qui libère les atomes d'oxygène. Cet azote organique est retourné dans le sol à la mort de l'organisme (une plante ou une bactérie). Subséquemment, la minéralisation transforme l'azote organique en ammonium qui est nitrifié et adopte alors une nouvelle valeur $\delta^{18}O$ relevant des conditions dans lesquelles la nitrification s'opère. Ce processus est à considérer dans les sols à texture fine, là où le temps de résidence de l'eau et des nutriments peut être long (Mengis *et al.*, 2001). Conséquemment, Mengis *et al.* (2001) avancent que la valeur $\delta^{18}O$ ne peut être utilisée pour l'identification des sources de nitrate que dans les sols bien drainés à texture sableuse.

Ce cycle peut induire une hausse progressive, par incréments, de la valeur $\delta^{15}N$. Cette hausse est due au fractionnement cinétique qui se produit lors de la nitrification, car les bactéries nitrifient d'abord les isotopes légers (Burns et Kendall, 2002).

1.5.2 Échanges d'oxygène entre l'eau et le nitrate

Des échanges intermoléculaires entre l'eau et le nitrate ont été évoqués dans certaines études pour expliquer les valeurs $\delta^{18}O-NO_3$ plus basses que prédites sur une base théorique (Snider *et*

al., 2010). Deux mécanismes peuvent être à l'origine de ces échanges : un fractionnement à l'équilibre de nature abiotique et un fractionnement cinétique causé par les bactéries (figure 1.3). Dans le premier cas, le fractionnement est susceptible de se produire au moment où le nitrite (NO_2^-) se trouve en contact avec l'eau ambiante (figure 1.3). Le nitrite peut alors échanger l'un de ses atomes d'oxygène avec les molécules de H_2O présentes (Snider *et al.* 2010). Ce processus strictement abiotique pourrait contribuer à échanger jusqu'à 30 % des atomes d'oxygène du nitrite (Casciotti *et al.*, 2010). Bien que l'occurrence de ce phénomène lors de la nitrification n'ait que peu ou pas été documenté dans les sols naturels jusqu'à présent, il a déjà été remarqué lors de la dénitrification (Snider *et al.*, 2010).

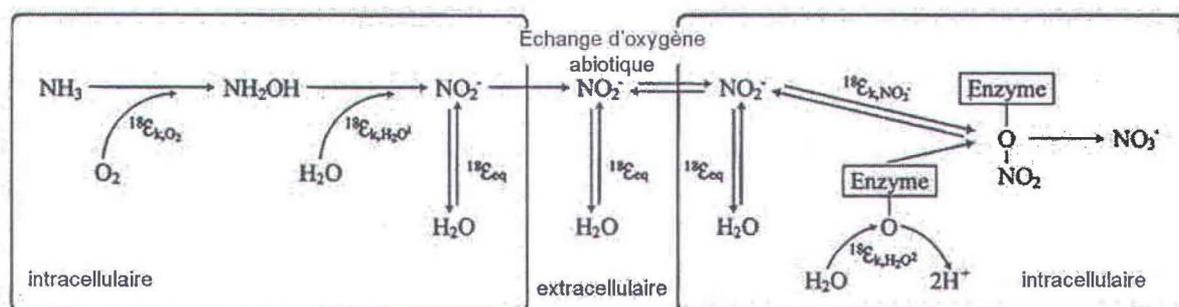


Figure 1.3 Étapes de la nitrification, fractionnement et échanges intermoléculaires d'atomes d'oxygène (tiré de Snider *et al.*, 2010).

Pour leur part, les processus biologiques causent un fractionnement cinétique favorisant l'incorporation d'oxygène léger (Casciotti *et al.*, 2010). L'oxydoréductase du nitrite, une enzyme, est responsable de l'oxydation du nitrite, mais aussi de la réduction du nitrate en nitrite. La réaction est réversible et peut même s'effectuer dans un sens ou dans l'autre de manière concomitante (figure 1.3; Kool *et al.*, 2007; Kool *et al.*, 2011). Les bactéries du genre *Nitrobacter* sont hétérotrophes, ce qui signifie qu'elles sont moins dépendantes de l'énergie produite par l'oxydation du nitrite en comparaison avec les autotrophes. Selon les conditions, elles peuvent nitrifier et dénitrifier, augmentant ainsi les possibilités d'intégrer des atomes d'oxygène provenant de l'eau (Kool *et al.*, 2007).

Ces échanges sont possibles autant pour du nitrate formé *in situ* que pour du nitrate appliqué tel quel, d'origine atmosphérique ou anthropique. Kool *et al.* (2011) ont publié les résultats de tests en laboratoire montrant que du nitrate fortement enrichi en isotopes lourds (azote et oxygène) placé dans le sol et en contact avec de l'eau dont le rapport $\delta^{18}\text{O}$ était très bas subissait des échanges rapides. En moins de 24 heures, le rapport $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3$ avait diminué alors que le

rapport $\delta^{15}\text{N}$ restait stable. Les nitrates se trouvant dans des loam silteux étaient plus affectés que ceux se trouvant dans du sable.

À partir d'essais en incubation, Snider *et al.* (2010) ont conclu que la fraction d'oxygène du nitrate dérivée de l'eau pouvait être de 79 à 96 %, ce qui contraste avec la proportion de 67 % attendu du cheminement décrit à la section 1.4.3. La même étude rapporte qu'un taux de nitrification lent favoriserait davantage ce type d'échange.

Les échanges intermoléculaires entre le nitrite et l'eau peuvent conduire à une surestimation de la nitrification *in situ* au détriment des dépôts atmosphériques et des fertilisants à base de nitrate (ex. NH_4NO_3). Cela peut aussi conduire à sous-estimer la dénitrification car le nitrate restant peut continuer à échanger ses oxygènes lourds avec ceux plus légers de l'eau (Kool *et al.*, 2007).

1.6 Profils-type des valeurs $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$ dans les sols

1.6.1 Valeurs $\delta^{15}\text{N}$ du nitrate dans les sols

Dans les sols naturels, les valeurs $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ augmentent avec la profondeur (Létolle, 1980; Karamanos *et al.* 1981; Natelhoffer et Fry, 1988) (figure 1.4a). Dans les sols forestiers non saturés et bien drainés, cet enrichissement en isotopes lourds s'explique d'une part par le fractionnement biologique. La nitrification en surface bénéficie d'apports de litière fraîche qui fournissent de l'azote au sol (Natelhoffer et Fry, 1988). On y retrouve donc un faible rapport $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ dérivant des plantes. Ensuite, lors de la migration du nitrate en profondeur, ce sont les molécules contenant les isotopes légers qui sont prélevées par les plantes ou les autres organismes, ce qui enrichit progressivement le rapport $\delta^{15}\text{N}$ vers le bas du profil (Natelhoffer et Fry, 1988; Burns et Kendall, 2002). Ces changements isotopiques se produisent principalement dans la zone racinaire (Minet *et al.*, 2012). Dans une zone vadose épaisse de plus de 12 m, Fogg *et al.* (1998) ont rapporté n'avoir observé aucun changement significatif des rapports isotopiques de l'azote. Ce profil peut néanmoins différer dans un environnement saturé en azote. Högberg *et al.* (2011) montrent qu'il est alors possible de retrouver du nitrate dont le rapport $\delta^{15}\text{N}$ est plus grand près de la surface des sols forestiers boréaux en raison d'une proportion grandissante d'azote non affecté par les ectomycorhizes associées aux racines, ceux-ci ayant tendance à fixer préférentiellement les isotopes lourds de l'azote (figure 1.4b).

En milieu agricole, ces observations ne sont pas nécessairement valides. Delwiche et Steyn (1970) ont rapporté que le rapport $\delta^{15}\text{N}$ de l'azote total en milieu agricole était maximal entre 10 et 50 cm de profondeur et qu'il diminuait plus bas dans le profil. Une diminution du rapport $\delta^{15}\text{N}$ total avec la profondeur est également rapportée par Rennie *et al.* (1976). Des études en milieu agricole suggèrent toutefois la même tendance générale que pour les sols naturels, c'est-à-dire une hausse de cette valeur avec la profondeur (Karamanos *et al.*, 1981; Herbel et Spalding, 1993). Riga *et al.* (1971) ont aussi observé une hausse de la valeur $\delta^{15}\text{N}$ avec la profondeur mais ont souligné que ces valeurs pouvaient être modifiées à la baisse, suite à l'épandage d'engrais minéral, et à la hausse, suite à l'application de fumier; engendrant ainsi des profils plus complexes en fonction de l'historique de la fertilisation.

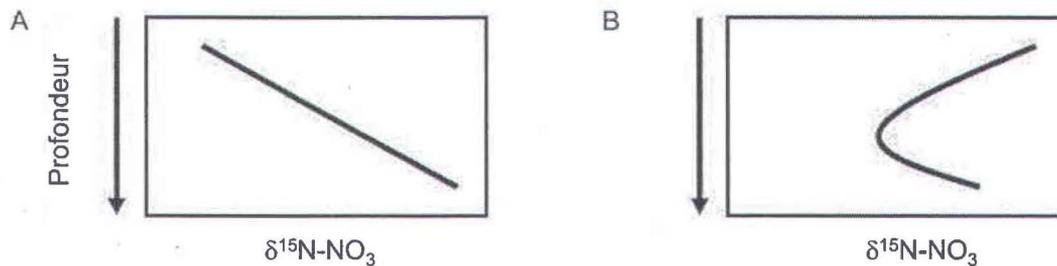


Figure 1.4 Profils des valeurs $\delta^{15}\text{N}$ du nitrate dans les sols forestiers (d'après Högberg *et al.*, 2011). A) Profil typique dans un sol non saturé et bien drainé. B) Profil dans un environnement saturé en azote.

L'étude publiée par Rock *et al.* (2011) montre la variabilité de la valeur $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ à l'intérieur d'un profil en milieu agricole sous l'influence du type de plante cultivée, de l'utilisation ou non d'engrais et de la fréquence de l'amendement. La présence de nitrate résiduel dans les sols provenant des différentes pratiques culturales explique cette variabilité. En effet, l'historique des cultures et des fertilisants utilisés les années précédentes a un impact sur les rapports isotopiques ainsi que sur la teneur en nitrate (Kellmann, 2005; Giroux *et al.*, 2009).

1.6.2 Valeurs $\delta^{18}\text{O}$ du nitrate dans les sols

En forêt, les valeurs $\delta^{18}\text{O-NO}_3$ ont plutôt tendance à diminuer avec la profondeur (Burns et Kendall, 2002). Les auteurs expliquent cette observation par le fait que le rapport $\delta^{18}\text{O}$ peut être réinitialisé à plusieurs reprises dans le sol lorsque la molécule de nitrate est incorporée dans un cycle immobilisation-minéralisation (CMI) alors que la valeur $\delta^{15}\text{N}$ varie toujours par incréments en fonction de sa source. La valeur $\delta^{18}\text{O-NO}_3$ adopte donc une signature en fonction des

caractéristiques de l'eau environnante. Campbell *et al.* (2006) rapportent cependant que la valeur $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3$ dans un milieu forestier ne change pas avec la profondeur.

L'étude de Rock *et al.* (2011) en milieu agricole rapporte quant à elle des résultats variables autant pour les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ que pour les valeurs $\delta^{15}\text{N}$. En fait, peu de travaux évoquent les profils de valeurs $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3$ en milieu agricole ou naturel. Toutefois, des recherches ont été faites sur l'évolution du profil des valeurs $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau des sols. Hsieh *et al.* (1998) ont observé que les valeurs $\delta^{18}\text{O}\text{-H}_2\text{O}$ étaient plus élevées près de la surface qu'en profondeur à cause de l'effet prononcé de l'évaporation au sommet du profil. Ces observations trouvent écho dans les travaux de Spoelstra *et al.* (2007) sur le nitrate en milieu forestier.

Sous nos latitudes, il est important de tenir compte du rôle important de la recharge printanière issue de la fonte des neiges et dont le rapport $\delta^{18}\text{O}$ est très bas. L'effet de l'eau de fonte est surtout perceptible en profondeur dans les sols, où les rapports $\delta^{18}\text{O}\text{-H}_2\text{O}$ sont stables ainsi que dans les eaux souterraines (Maule *et al.*, 1994; Robertson et Gazis, 2006). Ces profils peuvent subir des modifications. Par exemple, la valeur $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau située près de la surface peut diminuer pendant les précipitations ou peu de temps après à cause d'un apport d'eau appauvrie en isotopes lourds (Hsieh *et al.*, 1998). Le même phénomène est observé lors de la fonte des neiges (Robertson et Gazis, 2006). À différentes profondeurs, on peut retrouver des valeurs $\delta^{18}\text{O}\text{-H}_2\text{O}$ plus élevées ou plus faibles dû à l'écoulement préférentiel dans les macropores (Song *et al.*, 2009).

1.7 Utilisation des isotopes stables pour l'identification des sources de nitrate

Le nitrate atteignant l'aquifère conserve mieux la signature isotopique de l'azote et de l'oxygène de la source lorsque le lessivage est rapide et que la zone vadose est épaisse (Gormly et Spalding, 1979; Fogg *et al.*, 1998). Dans les sols mal drainés, à texture fine et lorsque la nappe phréatique est près de la surface, les rapports isotopiques combinés de l'oxygène et de l'azote peuvent subir des transformations qui effacent la signature isotopique originale (Gormly et Spalding, 1979; Robertson et Gazis, 2006).

L'approche isotopique combinée a permis à Wassenaar (1995) de démontrer que le nitrate présent dans l'aquifère sableux d'Abbotsford (Colombie-Britannique) était issu majoritairement de l'épandage de fumier de volaille et, dans une moindre mesure, de l'utilisation de fertilisants chimiques. Savard *et al.* (2010) ont effectué le suivi d'un aquifère rocheux recouvert de till

sableux à l'Île-du-Prince-Édouard. L'étude a révélé des changements temporels dans la provenance du nitrate. Le nitrate estival est issu de la minéralisation des engrais organiques et chimiques utilisés pour la culture de la pomme de terre. Le nitrate hivernal provient quant à lui des résidus de cultures. Les travaux récents de Bordeleau (2012) ont permis de caractériser la charge de nitrate des eaux souterraines situées en zone d'entraînement militaire. L'utilisation des isotopes stables du nitrate a permis d'identifier les processus de dégradation de la nitroglycérine et de distinguer le nitrate provenant des activités militaires des autres sources potentielles.

Peu d'études ont utilisé les isotopes stables du nitrate dans le but d'en cerner l'origine dans la zone vadose. La raison en est que des réactions biochimiques incomplètes dans les sols, telles que la minéralisation, la nitrification et la dénitrification, peuvent mener à un fractionnement isotopique important, rendant l'identification de la source impossible (Oelmann *et al.*, 2007). Mengis *et al.* (2001), Kellmann (2005) et Loo *et al.* (2012) ont tenté d'identifier les sources de nitrate des sols à partir des isotopes stables mais ont obtenu des résultats montrant un fractionnement isotopique important et variable ne permettant pas d'identifier les sources par cette méthode. Loo *et al.* (2012) mentionnent que les valeurs $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$ montrent une variabilité saisonnière de l'ordre de 7 ‰ et que sans vérification préalable auprès des exploitants agricoles, des conclusions erronées sur la source principale de fertilisation pourraient être tirées à partir des seuls résultats isotopiques obtenus pour le nitrate de la zone non saturée.

Kellmann (2005) a réalisé une étude dans le bassin versant de la rivière L'Assomption (Lanaudière) portant sur les valeurs $\delta^{15}\text{N}$ du nitrate retrouvé dans les drains. Les sols de ce secteur, naturellement mal drainés, sont des loams argilo-sableux situés au-dessus d'argiles marines post-glaciaires. L'étude démontre que le nitrate dissous dans l'eau des drains en milieu agricole possède une valeur $\delta^{15}\text{N}$ plus élevée que celle des fertilisants utilisés sur des parcelles de référence, qu'il s'agisse de lisier ou de fertilisants synthétiques. Ces hausses sont attribuées à la dénitrification dans les sols ainsi qu'aux amendements et aux cultures des années précédentes.

Puisque la seule utilisation des isotopes stables du nitrate possède des limitations, d'autres traceurs peuvent être utilisés pour établir les sources. L'isotope stable du bore (^{11}B) migre avec l'azote sans être affecté par les processus biogéochimiques. Les rapports isotopiques du ^{11}B permettent de faire la distinction entre les eaux usées provenant de fosses septiques, les fertilisants à base d'ammonium ou d'urée, les engrais de ferme et les fertilisants phosphatés (Komor, 1997; Widory *et al.*, 2005).

1.8 Modélisation de la zone non saturée par le logiciel Agriflux

La première partie du présent chapitre montre que les processus contrôlant la concentration et la distribution du nitrate sont multiples et complexes. Malgré tout, une modélisation prédictive semble possible dans certains cas. Plusieurs modèles dont *Coupmo*del (Jansson et Karlberg, 2004), *Leachm* (Huston et Waganet, 1992), *NLEAP* (Shaffer *et al.* 1991) et *Agriflux* (Banton et Larocque, 1997), permettent de simuler les flux de nitrate dans la zone non saturée. Le logiciel *Agriflux* a été retenu en raison de son accès facile, de son interface conviviale, mais aussi en raison des résultats cohérents obtenus sous diverses conditions climatiques et sous différents contextes agricoles (Larocque et Banton, 1995; Dupuy *et al.*, 1997; El Amraani-Paaza *et al.*, 2007).

Le modèle *Agriflux* simule les flux de nitrate et d'eau dans la zone non saturée de façon unidimensionnelle. L'approche stochastique utilisée par le logiciel utilise la technique de Monte Carlo. Lors de l'entrée des paramètres dans le modèle, l'utilisateur du logiciel fournit le type et la forme de la loi de distribution des paramètres. Le modèle effectue alors une série de simulations déterministes dont les valeurs des paramètres sont choisies aléatoirement à l'intérieur des limites données par l'utilisateur, ce qui est considéré représentatif des conditions locales (Banton et Larocque, 1997). Larocque et Banton (1995) et Lasserre *et al.* (1999) ont testé les concentrations en nitrate de l'eau lessivée vers la nappe phréatique modélisées par *Agriflux*. La concentration en nitrate de l'eau recueillie sur le terrain à la base du profil par des lysimètres et jugée représentative de l'eau atteignant l'aquifère (Larocque et Banton, 1995; Lasserre *et al.*, 1999) concordait bien avec les résultats obtenus par les simulations.

Cependant, le contenu en nitrate tel que mesuré dans des échantillons de sol est moins bien représenté par la simulation, particulièrement lors des périodes sèches (Larocque et Banton, 1995). La teneur en nitrate des sols simulée est alors inférieure aux mesures de terrain. Selon les chercheurs, le nitrate recueilli dans les lysimètres provient de l'eau s'écoulant librement dans les pores du sol et possédant une concentration donnée. L'eau extraite des échantillons de sols en laboratoire et la concentration de nitrate qui y est associée est cependant issue de cette eau libre ainsi que de l'eau capillaire et de rétention. Le résultat est donc une teneur en nitrate plus élevée dans le sol que dans l'eau des lysimètres. En période humide, les concentrations des sols et de l'eau sont cependant plus comparables et les résultats de la simulation sont de meilleure qualité.

En ce qui concerne la modélisation de la recharge de l'aquifère par Agriflux, Larocque et Pharand (2010), qui ont étudié la vulnérabilité d'un aquifère de la rivière Noire, en Montérégie, ont noté que l'infiltration prédite par Agriflux surestime la recharge réelle à l'aquifère rocheux. Les chercheurs évoquent l'importance des écoulements latéraux dans cette région pour expliquer ce constat.

Dans la présente étude, Agriflux a été utilisé pour valider les hypothèses relatives à l'écoulement de l'eau dans les sols et pour quantifier les concentrations en nitrate atteignant la nappe.

1.9 Objectifs et approche

La pertinence d'une étude sur le nitrate des eaux en Montérégie Est se justifie par la vocation agricole de la région et la dégradation de la qualité de son eau de surface. Dans cette perspective, il est nécessaire d'actualiser les données sur le nitrate dans l'eau souterraine de cette région car elles sont rares et datent souvent de quelques décennies (Paré, 1978; Simard et Desrosiers, 1979; Gaudreau, 1998; TechnoRem, 2008). L'utilisation des méthodes isotopiques pour caractériser le nitrate est très répandue, et bon nombre d'études ont pu en tirer des conclusions claires pour résoudre les questions relatives à sa présence dans l'eau souterraine (Aravena *et al.*, 1993; Wassenaar, 1995; Savard *et al.* 2010). À notre connaissance, en Montérégie Est aucune étude n'a encore caractérisé le nitrate à l'aide de ses isotopes stables. Ainsi, les objectifs de ce projet sont de :

1. comprendre les mécanismes de transfert du nitrate de la zone vadose vers l'aquifère et les eaux de surface ;
2. identifier les sources de nitrate dans les sols et les eaux souterraines, et;
3. évaluer l'utilité des isotopes stables du nitrate pour l'étude des sources de contamination en Montérégie Est.

Les travaux de terrain ont été effectués dans le sud de la région, dans deux sous-bassins tributaires de la rivière aux Brochets, l'un situé dans la région physiographique des Basses-Terres du Saint-Laurent et l'autre dans le Piémont appalachien. En plus de quantifier les concentrations de nitrate dans l'eau souterraine à l'échelle locale, le présent projet s'attaque à la caractérisation du nitrate à l'aide de ses isotopes stables, ceux de l'azote ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) et de l'oxygène ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$), pour possiblement identifier les sources de ce contaminant mais aussi pour comprendre les processus biogéochimiques liés au cycle de l'azote dans les sols cultivés et les

eaux souterraines. Pour être efficace à des fins d'identification de la source de contamination, la méthode isotopique exige qu'aucun changement majeur de la signature isotopique ne soit survenu lors du transport du nitrate. Afin de vérifier cette hypothèse, l'évolution des profils des valeurs $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$ et leurs variations saisonnières ont fait l'objet d'un suivi pour la zone vadose. Ce projet apporte ainsi des informations nouvelles sur le nitrate du sol.

1.10 Cadre de l'étude

Cette étude s'inscrit à l'intérieur du projet Richelieu-Yamaska de la Commission géologique du Canada, réalisé en partenariat avec l'Institut national de recherche scientifique - Centre Eau Terre Environnement avec le soutien du ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs du Québec (MDDEFP) dans le cadre du « Programme d'acquisition de connaissances sur les eaux souterraines » (PACES) pour un projet réalisé en Montérégie Est. Le projet de recherche inclut les bassins versant de la rivière Richelieu, de la rivière Yamaska et de la Baie Missisquoi. Plusieurs projets du PACES sur les eaux souterraines québécoises sont en cours actuellement. Les régions de l'Abitibi-Témiscamingue, de la Mauricie, du Saguenay-Lac-Saint-Jean et du Centre-du-Québec sont à l'étude depuis 2009. D'autres projets ont débuté en 2010 en Outaouais et dans la Communauté urbaine de Québec. Des projets dans Charlevoix/Haute-Côte-Nord, le Bas Saint-Laurent, Nicolet-Bas Saint-François, Vaudreuil-Soulanges, la 2^e partie de l'Abitibi-Témiscamingue et Chaudière-Appalaches ont démarré en avril 2012.

Le projet PACES en Montérégie Est a donné lieu à six projets menés par des étudiants de deuxième et troisième cycles de l'INRS-ETE dont le présent projet. Il inclut les travaux de Châtelaine Beaudry sur l'hydrogéochimie régionale, de Pierre Ladeveze sur la fracturation de l'aquifère rocheux régional, de Jean-Sébastien Gosselin sur l'évaluation de la recharge, de Marc Laurencelle sur la modélisation numérique de l'écoulement dans l'aquifère rocheux et de Martin Blouin sur l'intégration géostatistique des levés géophysiques et des sondages.

CHAPITRE 2 : RÉGION À L'ÉTUDE

2.1 Localisation

Cette étude s'est déroulée dans le bassin versant de la rivière aux Brochets, situé dans le sud de la Montérégie Est et qui constitue l'un des principaux affluents de la Baie Missisquoi en territoire québécois. Les bassins des ruisseaux Ewing et Walbridge, tributaires de la rivière aux Brochets, ont été retenus pour les fins de cette recherche. Sur la figure 2.1, les principaux bassins versants de la région sont identifiés ainsi que les zones physiographiques et l'ancienne limite marine de la mer de Champlain.

Le bassin versant du ruisseau Walbridge se trouve en grande partie dans le territoire de la municipalité de Saint-Ignace-de-Stanbridge et, dans des proportions moindres, dans ceux de Bedford et Notre-Dame-de-Stanbridge. Le bassin versant couvre près de 52 km². Il se situe dans l'ensemble physiographique du Piémont Appalachien et possède une topographie plane en aval et plus vallonnée vers l'amont (vers l'est). Le dénivelé est d'environ 50 m entre les parties basses et élevées du relief, ce qui correspond à une élévation comprise entre 47 et 97 m NMM entre l'exutoire et le point le plus élevé, en amont.

Le bassin versant du ruisseau Ewing se situe dans la région physiographique des Basses-Terres du Saint-Laurent (figure 2.1) et sa topographie est plane. Il s'étend sur environ 34 km². Son territoire est divisé entre les municipalités de Saint-Alexandre, Saint-Sébastien, Notre-Dame-de-Stanbridge et Saint-Pierre-de-Vérone-à-Pike-River. L'élévation à l'exutoire est de 30 m NMM et de 53 m au point le plus élevé.

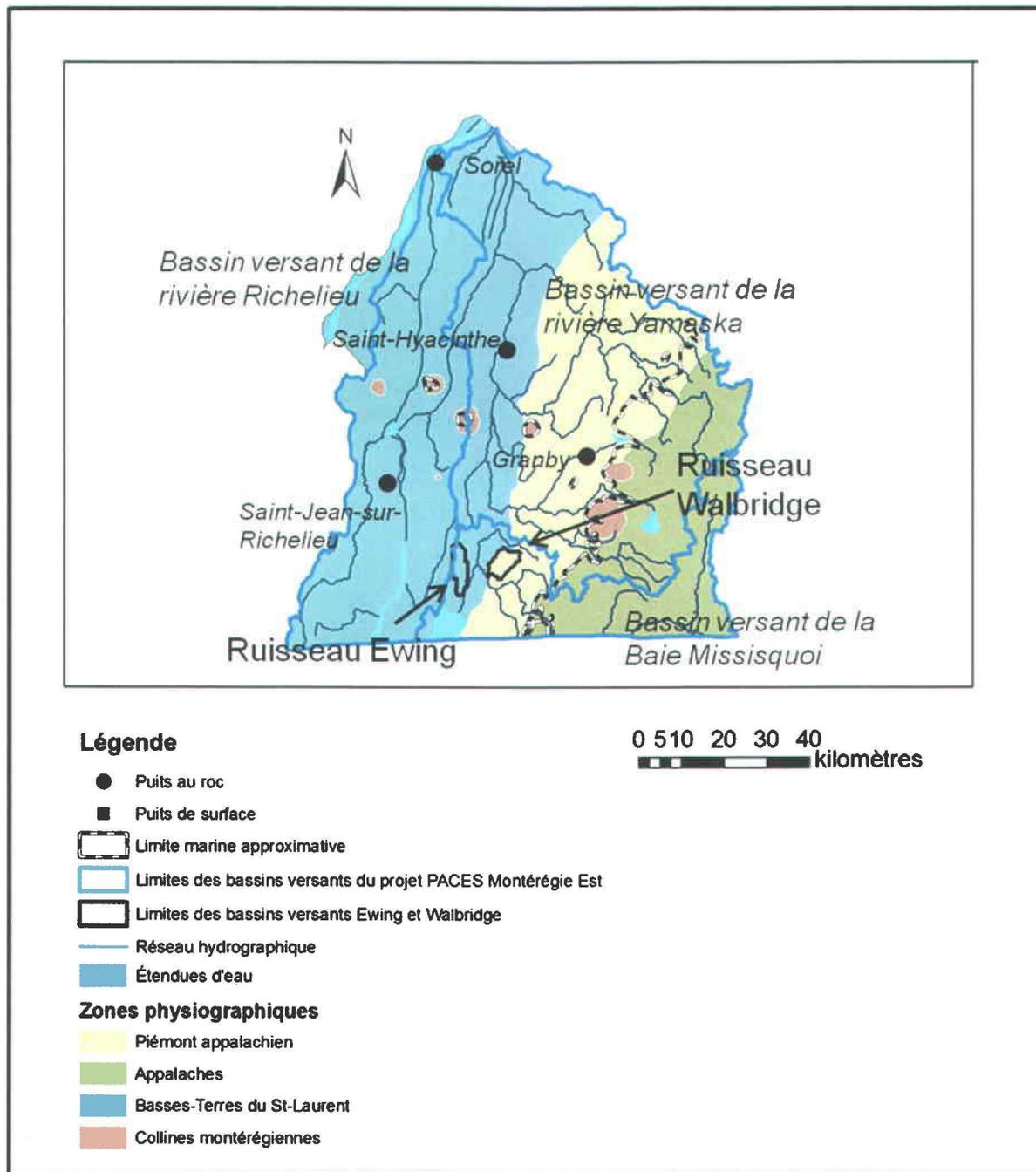


Figure 2.1 Localisation du site d'étude en Montérégie Est et des quatre zones physiographiques.

2.2 Contexte hydrogéologique local

La région est recouverte de dépôts meubles laissés en place lors de la dernière période glaciaire et de la déglaciation qui l'a suivie et qui forment l'aquifère granulaire. Les basses terres de la Montérégie Est se caractérisent dans la portion nord par une épaisse couche d'argile

marine laissée en place par la Mer de Champlain. Cette couverture s'amincit et devient discontinue dans la portion sud (figure 2.2), ce qui laisse apparaître le roc et le till par endroit (Carrier *et al.*, 2010). Les dépôts antérieurs à la Mer de Champlain, comme les eskers, les tills et autres dépôts fluvioglaciaires, plus perméables et possédant un potentiel aquifère intéressant (tableau 2.1), sont donc enfouis sous les sédiments marins. Dans le bassin du ruisseau Ewing, les sédiments marins occupent une importante part de la superficie (figure 2.2). Les dépôts argileux possèdent une faible conductivité hydraulique de l'ordre de 10^{-9} m/s alors que pour les unités sableuses ou gravelo-sableuses cette valeur est de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-5} m/s (tableau 2.1).

Tableau 2.1 Ordre de grandeur des conductivités hydrauliques (*K*) des différentes unités géologiques.

Unité	<i>K</i> (m/s)
Formation d'Iberville ^a	$1,9 \times 10^{-5}$ ($8,3 \times 10^{-6}$ à $1,8 \times 10^{-4}$)
Groupe de Stanbridge ^a	$4,7 \times 10^{-6}$ ($3,1 \times 10^{-6}$ à $4,9 \times 10^{-5}$)
Argile (incluant silt argileux et till compact) ^b	10^{-9} à 10^{-8}
Loam ^b	10^{-7} à 10^{-5}
Silt ^b	10^{-8} à 10^{-6}
Sable ^b	10^{-7} à 10^{-5}
Sable et gravier ^b	10^{-7} à 10^{-5}

^a Laurencelle *et al.*, 2011

^b J.S. Gosselin (communication personnelle, données non publiées)

Le Piémont appalachien est couvert par un assemblage de tills remaniés, de sables, de graviers littoraux et d'affleurements rocheux (Carrier *et al.*, 2010). Les tills, dépôts hétérogènes et non triés, furent laissés en place par l'action des glaciers. Dans le bassin versant du ruisseau Walbridge, ces dépôts contiennent des quantités modérées à importantes de fragments angulaires ou subangulaires et quelques affleurements rocheux sont visibles. Ce type de dépôt ainsi que la présence d'affleurements sont caractéristiques de ce bassin versant (figure 2.2).

Étant situés sous l'ancienne limite marine de la Mer de Champlain, les tills du Piémont situés entre 60 et 110 m d'altitude par rapport au NMM ont été remaniés par les flots du Lac à Candona et ultérieurement par la Mer de Champlain. Les vagues ont lessivé les particules les plus fines des tills, augmentant ainsi leur perméabilité (Carrier *et al.*, 2010).

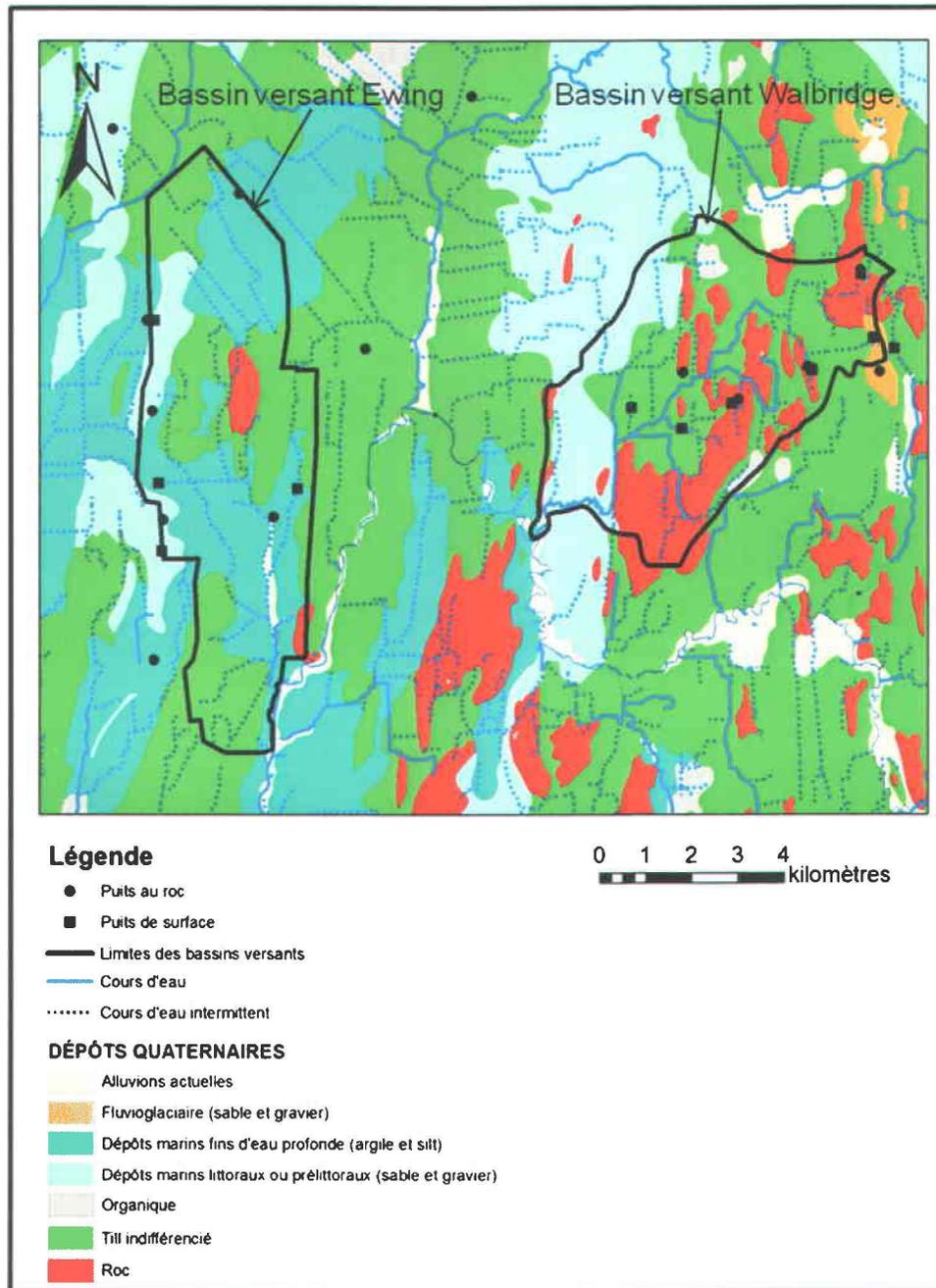


Figure 2.2 Dépôts quaternaires, d'après Dubé-Loubert *et al.*, 2013.

Les tills délavés, les affleurements rocheux et les sédiments fluvio-glaciaires à texture sablo-graveleuse du Piémont favorisent la recharge de l'aquifère granulaire et éventuellement de l'aquifère rocheux. L'eau qui s'y infiltre peut alimenter directement l'aquifère rocheux si le réseau de fracture y est propice. Autrement, elle peut s'écouler latéralement à l'intérieur des formations les plus perméables (figure 2.3) et migrer en direction des Basses-Terres en passant sous les

dépôts fins qui jouent un rôle d'aquitard et isolent l'aquifère rocheux des contaminants en surface (Carrier *et al.*, 2010).

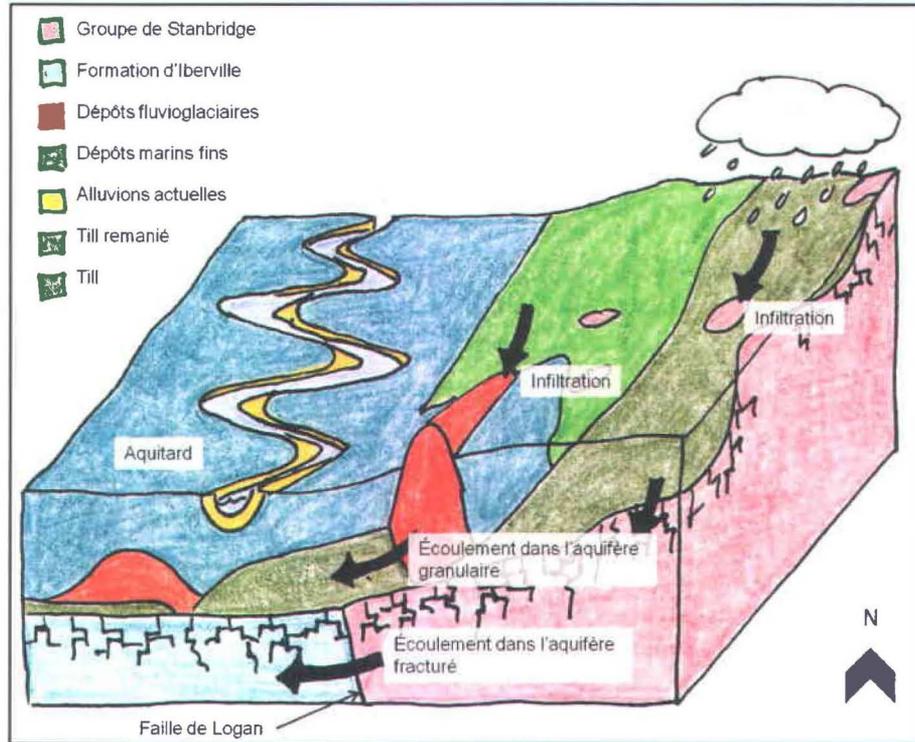


Figure 2.3 Schéma conceptuel de l'écoulement de l'eau souterraine du Piémont appalachien vers les Basses-Terres du Saint-Laurent.

En ce qui concerne l'aquifère rocheux fracturé régional, la perméabilité est meilleure du côté des Basses-Terres que dans les Appalaches (Laurencelle *et al.*, 2011). La porosité de la roche des Appalaches est faible et son potentiel aquifère dépend fortement du réseau de fractures s'étant développé dans la matrice rocheuse (Carrier *et al.*, 2010). Les fractures de l'aquifère rocheux qui lui confèrent sa perméabilité se trouvent à 70% dans les premiers 20 m (Laurencelle *et al.*, 2011). La faille de Logan, qui représente la limite structurale entre les roches appalachiennes et celles des Basses-Terres du Saint-Laurent pourrait constituer une zone où la perméabilité est accrue en raison de l'important réseau de fractures qui y est associé (Carrier *et al.*, 2010).

Du côté du bassin du ruisseau Ewing, la formation d'Iberville, dont la conductivité hydraulique médiane (K) a été évaluée à $1,9 \times 10^{-5}$ m/s (tableau 2.1; Laurencelle *et al.*, 2011), constitue l'aquifère rocheux fracturé. Il s'agit de mudstone non calcaireux et de siltstone dolomitique de l'Ordovicien moyen (figure 2.4). Dans le bassin du ruisseau Walbridge, on trouve le groupe de

Stanbridge composé d'ardoise, de dolomie et de siltstone, également de l'Ordovicien moyen, et dont la conductivité médiane (K) est de $4,7 \times 10^{-6}$ m/s (tableau 2.1).

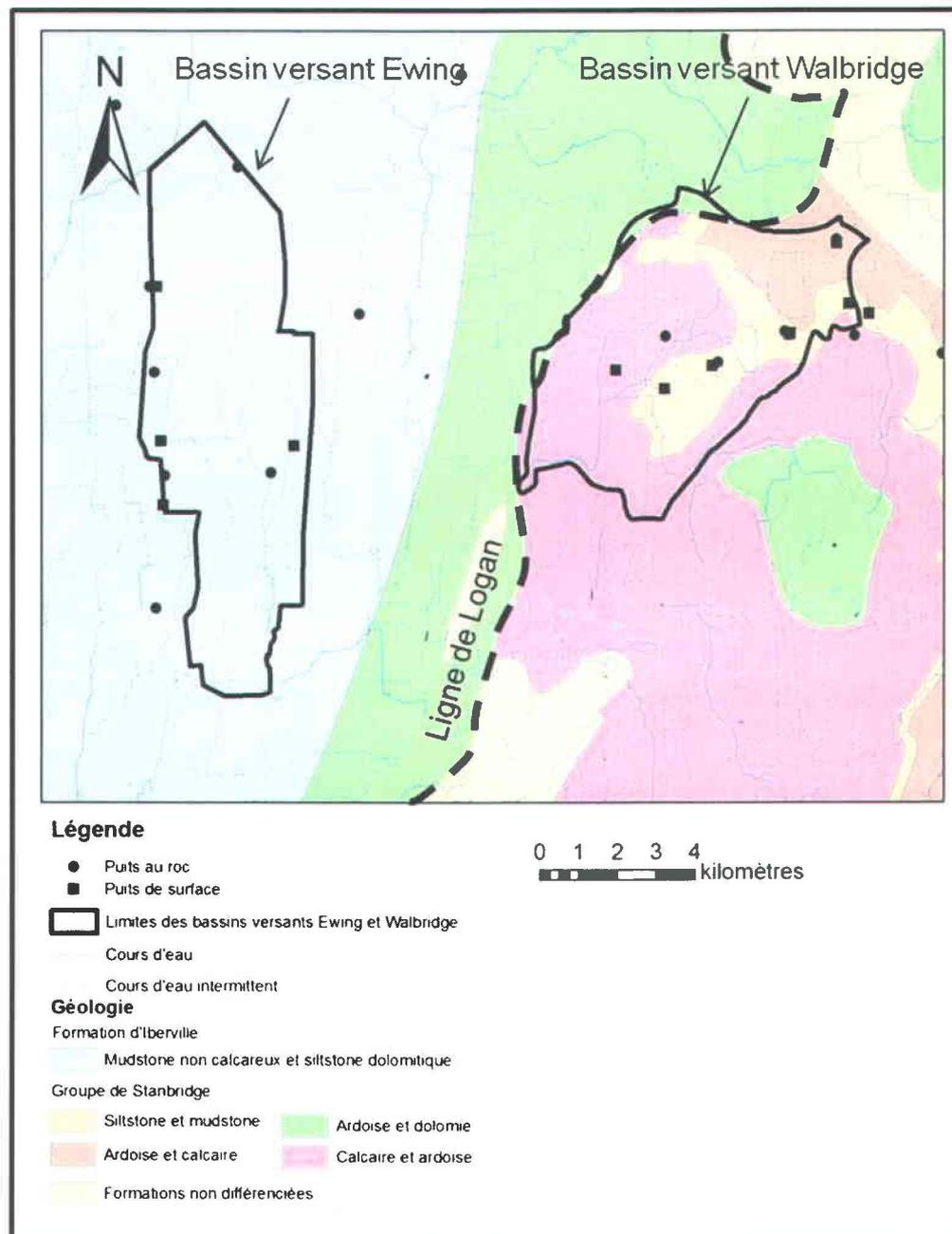


Figure 2.4 Géologie du socle rocheux, d'après Globensky (1985).

Les travaux sur la géochimie régionale montrent que l'eau de ce secteur de la Montérégie est principalement de type $\text{Ca-HCO}_3/\text{Na-HCO}_3$, ce qui est associé à des eaux de recharge jeunes, c'est-à-dire âgée de quelques décennies tout au plus (Beaudry *et al.*, 2013).

L'écoulement régional de l'eau souterraine dans l'aquifère rocheux régional se fait d'est en ouest, des Appalaches vers les Basses-Terres du Saint-Laurent. Dans le bassin versant du Walbridge, cet écoulement suit la tendance régionale (figure 2.5). Par contre, dans le bassin versant du Ewing, l'écoulement se fait plutôt du nord au sud, et il est orienté vers la Baie Missisquoi.

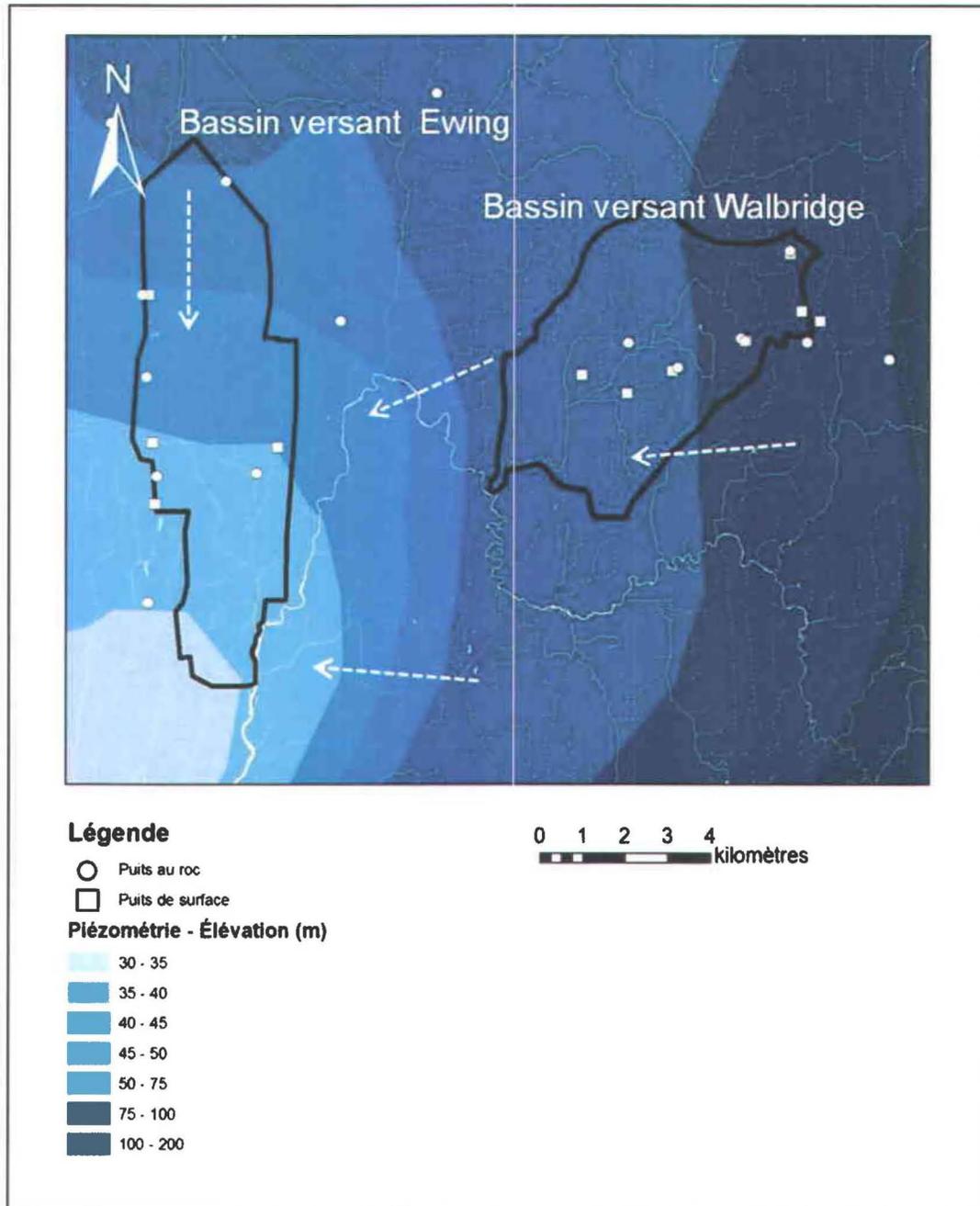


Figure 2.5 Piézométrie préliminaire dans l'aquifère rocheux régional, d'après Carrier *et al.* (2010).

2.3 Caractéristiques des sols et occupation du territoire

La figure 2.6 présente la texture des sols et les classes de drainage associées à la couche pédologique des bassins versants des ruisseaux Ewing et Walbridge. Ces informations sont très importantes pour l'étude du nitrate car elles ont un effet sur l'aération du sol qui favorise ou non l'établissement de conditions dénitrifiantes.

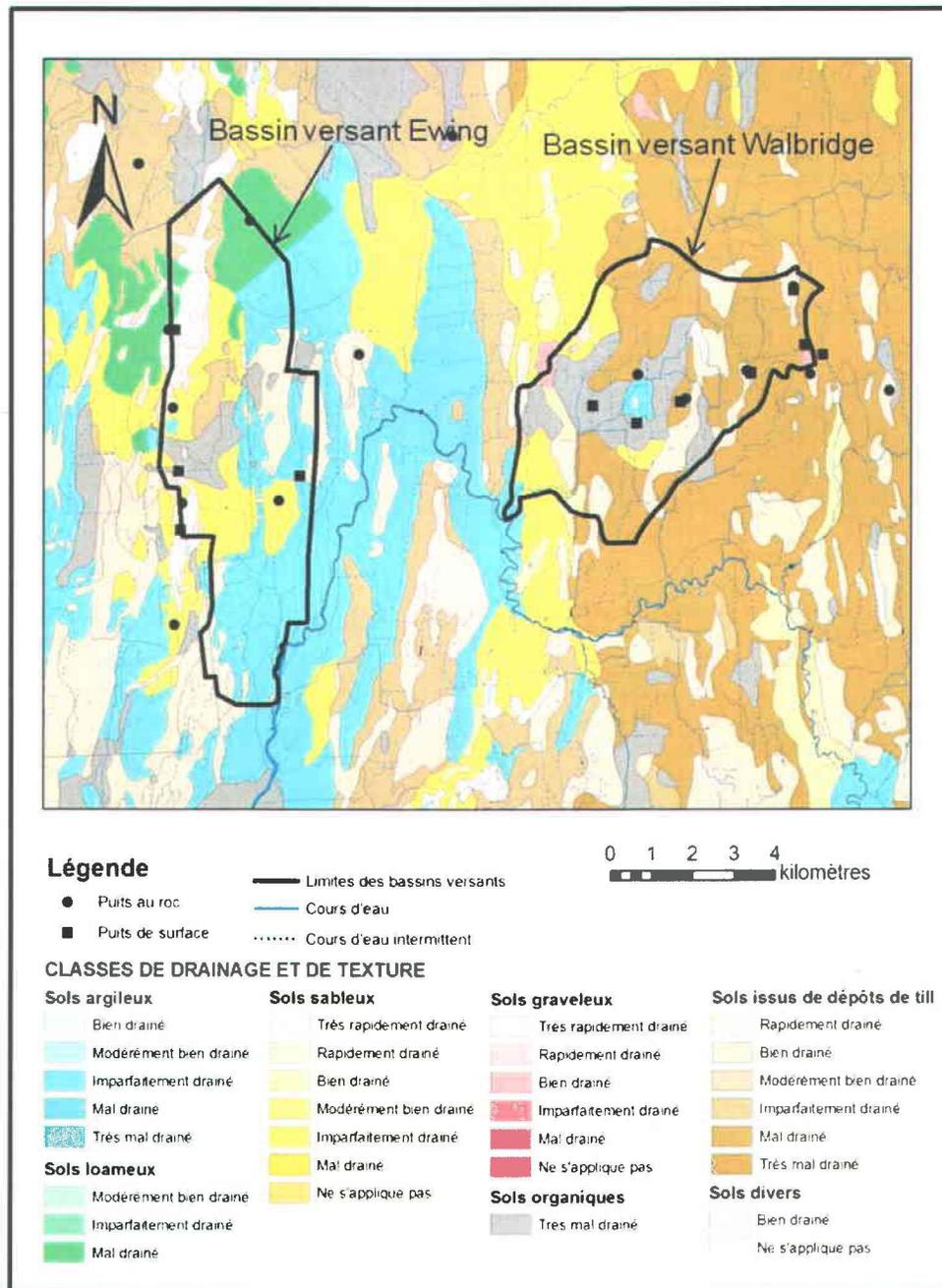


Figure 2.6 Texture du sol et classes de drainage, d'après IRDA,2008.

On peut voir que les sols sont mal drainés sur une grande portion du territoire étudié (figure 2.6). Le mauvais drainage peut être dû à la texture fine du sol qui ralentit l'infiltration de l'eau, à la faible pente, à la présence d'une nappe phréatique près de la surface ou encore à la position topographique. Dans l'est du bassin versant du ruisseau Ewing, les sols sont argileux et mal drainés. Dans le bassin versant du ruisseau Walbridge, les tills, qui constituent la plus grande partie de la couche pédologique, sont également mal drainés. Pour les deux bassins versants, les sols bien drainés sont présents de manière très ponctuelle dans l'espace.

Environ 70 % de la surface du bassin versant du Walbridge est consacré à l'agriculture, 20 % est occupé par des boisés et 10 % par des zones urbaines, c'est-à-dire par des villages et des routes (FADQ, 2008 et 2009; tableau 2.2). La partie est, en amont, comporte davantage de surfaces boisées que la partie ouest (figure 2.7). Le secteur Ewing quant à lui compte des surfaces agricoles plus importantes : l'agriculture occupe 83 % du territoire de ce bassin versant, les surfaces boisées environ 10% et les routes et les habitations 7 % (tableau 2.2 et figure 2.7).

Tableau 2.2 Utilisation du sol dans les bassins versants Ewing et Walbridge. Les pourcentages sont basés sur les données de la FADQ pour les années 2008 et 2009.

Utilisation du sol	Ewing (%)	Walbridge (%)
Maïs	47,1	28,1
Soya	13,3	10,7
Blé	2,7	3,6
Avoine	0,0	1,4
Foin	9,3	17,5
Cultures maraîchères	0,5	0,3
Cultures mixtes	1,0	1,4
Orge	1,5	1,4
Petits Fruits	0,0	0,3
Aucune culture	0,2	1,3
Information non disponible ¹	6,9	4,6
Total des superficies agricoles	82,5	70,6
Boisé	10,0	20,0
Routes, bâtiments, etc.	7,5	9,4
Superficie totale (ha)	3420,5	5166,0

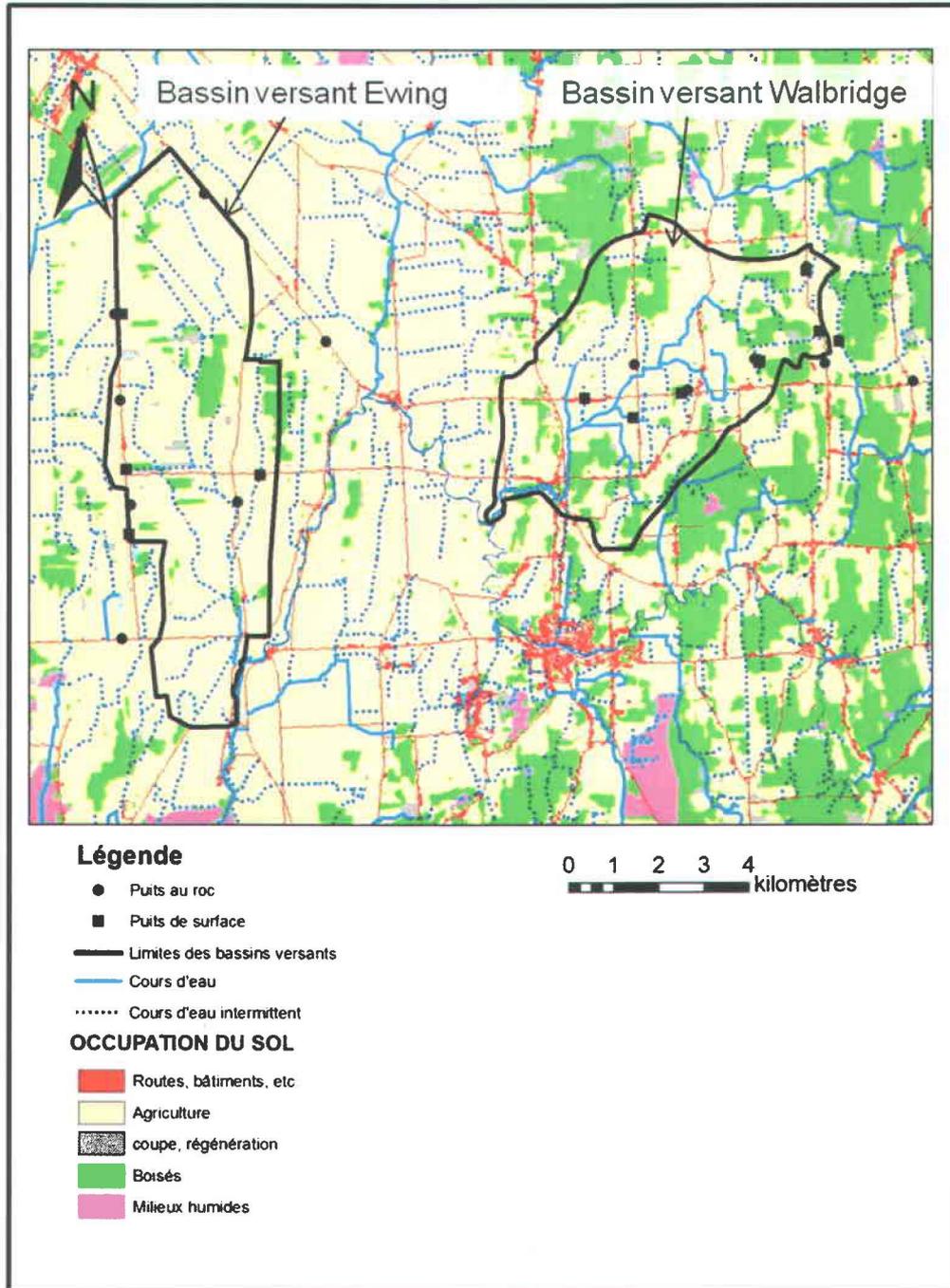


Figure 2.7 Occupation du sol, d'après la carte du MAPAQ (2010).

2.4 Approvisionnement en eau souterraine

L'approvisionnement en eau souterraine est crucial dans ce secteur de la Montérégie Est. La municipalité de Saint-Ignace-de-Stanbridge qui se trouve entièrement dans le bassin versant du

ruisseau Walbridge ne possède aucun réseau de distribution municipal (MDDEFP, 2002). Les résidents possèdent donc leur propre puits. La base de données du Système d'Information Hydrogéologique (SIH) recense 246 puits pour cette seule municipalité

Dans le secteur du ruisseau Ewing, on ne retrouve que peu de résidences. Tous les résidents à l'intérieur des limites de ce bassin versant possèdent un puits. On en dénombre environ 70 d'après les données du SIH. La portion nord du bassin versant est occupée par la municipalité de Saint-Alexandre qui possède un réseau municipal de distribution d'eau alimenté par l'eau souterraine. Une population de 2250 personnes, s'ajoutant aux 70 puits résidentiels du bassin versant du ruisseau Ewing dépend de l'eau souterraine pour son approvisionnement (MDDEFP, 2002).

2.5 Historique de la contamination des eaux souterraines par le nitrate en Montérégie

Les indicateurs de contamination agricole dans la région (nitrate, azote ammoniacal, phosphore total) n'avaient pas été systématiquement mesurés avant l'implication de l'INRS et de ses partenaires au cours des dernières années.

Dans un rapport de la Régie régionale de la santé et des services sociaux de la Montérégie, Gaudreau (1998) évoque un épisode de contamination locale par les nitrates et les bactéries dans les puits de 12 résidences de Notre-Dame-de-Stanbridge en 1992-1993. La concentration moyenne dans l'eau souterraine s'était alors élevée à 9,2 mg N-NO₃/L. Cette contamination aurait été causée par l'épandage de lisier à une période inadéquate (Gaudreau, 1998).

La firme TechnoRem a procédé en 2007 à l'échantillonnage de l'eau souterraine dans la municipalité de Sainte-Sabine, située juste au nord du secteur étudié (TechnoRem, 2008). Sur cinq puits échantillonnés, un seul contenait du nitrate (2,3 mg N-NO₃/L). Quatre de ces puits étaient forés dans le roc, et le cinquième, contaminé par le nitrate, puisait son eau dans les dépôts meubles.

L'étude de Blanchette (2006) sur la géochimie de l'eau souterraine du bassin versant de la rivière Châteauguay, située immédiatement à l'ouest du bassin versant de la rivière Richelieu, a trouvé peu de nitrate (tableau 2.3). En effet, 84 % des échantillons prélevés contenaient moins de 0,2 mg N-NO₃/L (équivalent à 1 mg NO₃/L). Les travaux de Beaudry (2013) sur les bassins versants des rivières Richelieu et Yamaska et de la Baie Missisquoi montrent qu'il existe aussi peu de nitrate dans les eaux souterraines régionales. Sur 253 échantillons, principalement

prélevés dans l'aquifère rocheux, 88 % contiennent moins de 0,2 mg N-NO₃/L. Dans les eaux souterraines naturelles de la Montérégie Est, le nitrate semble donc absent à toutes fins pratiques car sa concentration est généralement sous la limite de détection des méthodes d'analyses (Beaudry, comm. pers.).

Tableau 2.3 Présence de nitrate dans les eaux souterraines de la Montérégie.

Source	Région	Nombre d'échantillons	< 0,2 mg N-NO ₃ /L	Entre 0,2 et 10 mg N-NO ₃ /L	>10 mg N-NO ₃ /L
Blanchette, 2006	Rivière Châteauguay	144	n = 121	n = 22	n = 1
Beaudry, 2013(0132013)	Montérégie Est	220	n = 193	n = 220	n = 0
Base de données du PACES-Montérégie Est	Montérégie Est	907	n = 715	n = 184	n = 5

La base de données du PACES-Montérégie Est sur les eaux souterraines inclut des données historiques provenant du SIH et de rapports de consultants. Des analyses d'eau provenant de 907 puits y sont compilées. Dans 78 % des cas, la concentration de nitrate est inférieure à 0,2 mg N-NO₃/L et elle n'est supérieure à 10 mg N-NO₃/L que dans 0,6 % des cas.

CHAPITRE 3 : MÉTHODOLOGIE

Les travaux effectués incluent la caractérisation des dépôts de surface des secteurs étudiés ainsi que la collecte d'échantillons d'eau souterraine, d'eau de surface et de sols (à des profondeurs de 30, 60 et 90 cm). Ces échantillons ont ensuite été analysés pour en déterminer la concentration et la composition isotopique du nitrate. Les rapports isotopiques obtenus peuvent être utilisés pour identifier les sources de nitrate mais aussi pour identifier les processus biogéochimiques qui ont été actifs au site d'étude. Pour ce faire, les rapports isotopiques du nitrate se trouvant dans l'eau ou les sols sont comparés aux rapports isotopiques des sources potentielles de cette région, qu'il s'agisse de fertilisants utilisés dans la région ou recensés dans la littérature scientifique. Enfin, une modélisation à l'aide du logiciel Agriflux a été effectuée afin de quantifier, dans la mesure du possible, la charge de nitrate lessivée vers l'aquifère et vers les eaux de surface. Cette modélisation permet aussi d'identifier les périodes critiques lors desquelles la recharge est plus importante, ce qui rend l'aquifère plus vulnérable à la contamination.

3.1 Travaux de terrain

3.1.1 Stratigraphie et échantillonnage des sols

Quatre sondages géotechniques (RPSS – *rotopercussion sounding system*) ont été effectués dans le secteur du ruisseau Ewing (dénommés X01 à X04) et cinq dans le secteur du ruisseau Walbridge (X05 à X09). Ils ont été réalisés par une foreuse Geotech modèle 605D équipée d'un pénétromètre (*Cone Penetration Test* – CPT). Ces sondages visaient à déterminer la stratigraphie et l'épaisseur des dépôts meubles et à permettre l'installation de piézomètres (figures 3.1 et 3.2a). Le forage s'effectue par un martèlement menant à l'insertion de tiges dans le sol jusqu'à ce que celles-ci cessent de s'enfoncer, ce qui se produit lorsque le roc est atteint. Dans la mesure du possible, les forages et l'installation des piézomètres ont été effectués en aval des champs, au point topographique le plus bas. On peut ainsi présumer que l'eau souterraine échantillonnée dans les piézomètres est représentative de ce qui se trouve dans les dépôts de surface du champ en question. Le piézomètre X01 est toutefois localisé en amont du champ.

Un puits d'observation, le PO-16, a été foré dans l'aquifère rocheux à proximité du sondage RPSS X07 (annexe I). Ce puits mesure 22,9 m de profondeur. Il traverse 5,2 m de dépôts meubles, du till principalement, et se termine dans le shale sous-jacent. L'aquifère y est considéré comme étant semi-captif à cause de l'épaisseur de la couche de till à matrice fine et le niveau de l'eau se situait à 2,8 m sous la surface le 8 décembre 2010.



Figure 3.1 Piézomètre X08 en bordure d'un champ de maïs.

Les piézomètres ont permis d'effectuer des essais de perméabilité dans les dépôts meubles, la cueillette d'échantillons d'eau souterraine et l'observation du niveau piézométrique (figure 3.2a). Des essais de perméabilité ont également été effectués à proximité de certains piézomètres à l'aide d'un perméamètre de Guelph par Jean-Sébastien Gosselin. L'annexe I résume les travaux de terrain effectués à l'intérieur des limites des bassins versants des ruisseaux Walbridge et Ewing.

La couche pédologique des sites X01 à X09 (premier mètre) a été décrite par Mme Lucie Grenon, agronome pédologue chez Agriculture Canada. À l'aide d'une tarière (figure 3.3), les sols ont été échantillonnés à 30, 60 et 90 cm de profondeur en vue d'y déterminer la concentration en nitrate et d'en analyser la composition en isotopes stables (azote et oxygène) au laboratoire (annexe I). Le prélèvement des échantillons de sol a été effectué à trois périodes différentes : en fin de croissance (9 octobre 2010), après les récoltes (4 décembre 2010) et avant l'ensemencement et l'épandage de la saison suivante (9 mai 2011). Les échantillons de sols étaient placés dans des sacs « Ziploc » identifiés par le numéro de site, la profondeur et la date du prélèvement. Ils ont été conservés sur de la glace et congelés en attente des analyses.

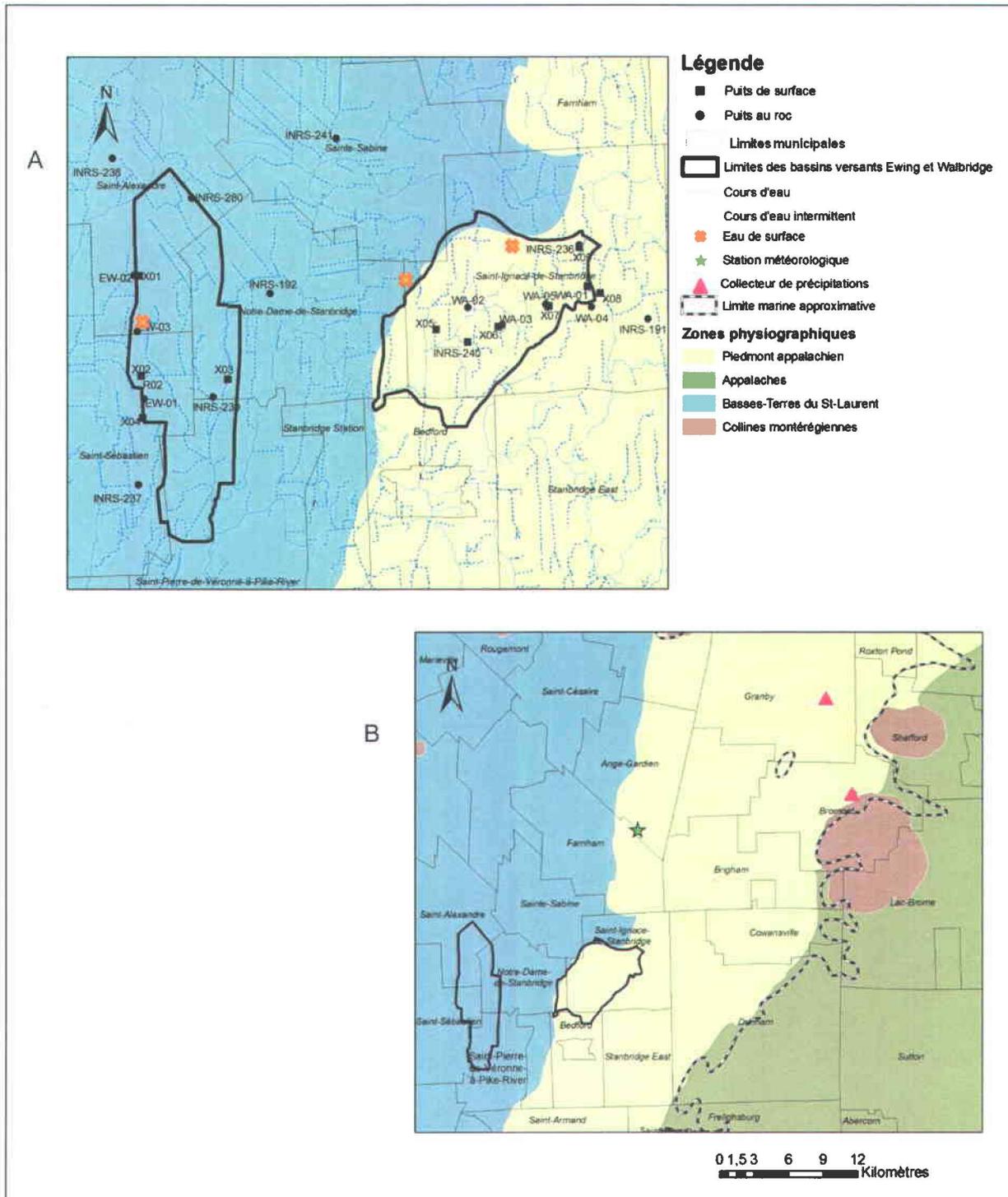


Figure 3.2 Emplacement des sites d'échantillonnage A) Eau souterraine, eau de surface et sols. B) Collecteurs de précipitations et station météorologique de Farnham.

La période entre le prélèvement et la mise au congélateur était inférieure à huit heures. Huit des neuf sites ont été échantillonnés pour un total de 72 échantillons de sol. Le neuvième, situé

dans le secteur du ruisseau Ewing (X03) a été rejeté car le sol y était trop argileux pour permettre un lessivage du nitrate en laboratoire.

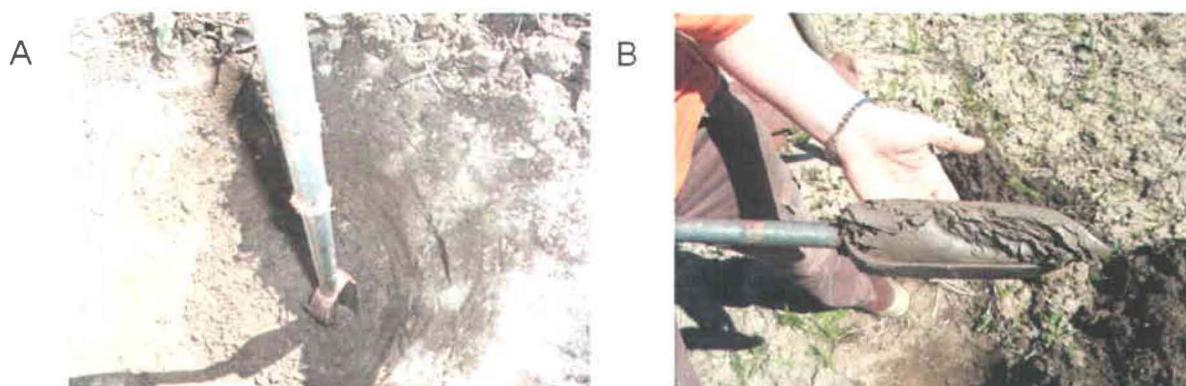


Figure 3.3 Échantillonnage des sols à la tarière

3.1.2 Prélèvements d'eau souterraine et de surface

L'eau de surface a été prélevée à trois endroits différents, près des piézomètres X02, X06 et X08 (figure 3.2a) pour l'analyse des concentrations en nitrate et des rapports isotopiques $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$. Ceci s'est effectué lors de la collecte des échantillons de sol, c'est-à-dire le 9 octobre 2010, le 4 décembre 2010 et le 9 mai 2011. Les sites d'échantillonnages d'eau de surface ont été dénommés R02, R06 et R08, en référence aux piézomètres se trouvant à proximité. Les cours d'eau R02 et R06 sont des fossés de drainage artificiels. Le cours d'eau R06 n'est pas représenté sur les cartes car il est intermittent, ce qui signifie qu'il peut périodiquement être complètement asséché et n'être actif que lors des périodes humides. Le territoire drainé par ce cours d'eau est de 4,9 ha dont 24 % sont boisés (figure 3.4). Le ruisseau R02 draine environ 54,9 ha dont 13,5 % sont boisés, principalement en aval du lieu d'échantillonnage. Le ruisseau R08 est un cours d'eau naturel pérenne. Il draine un territoire de 350 ha recouvert à 60 % par la forêt (figure 3.4). Les échantillons d'eau ont été filtrés *in situ* à l'aide de filtres à mailles de 0,45 μm en microfibre de verre installés à l'embout de seringues en polyéthylène.

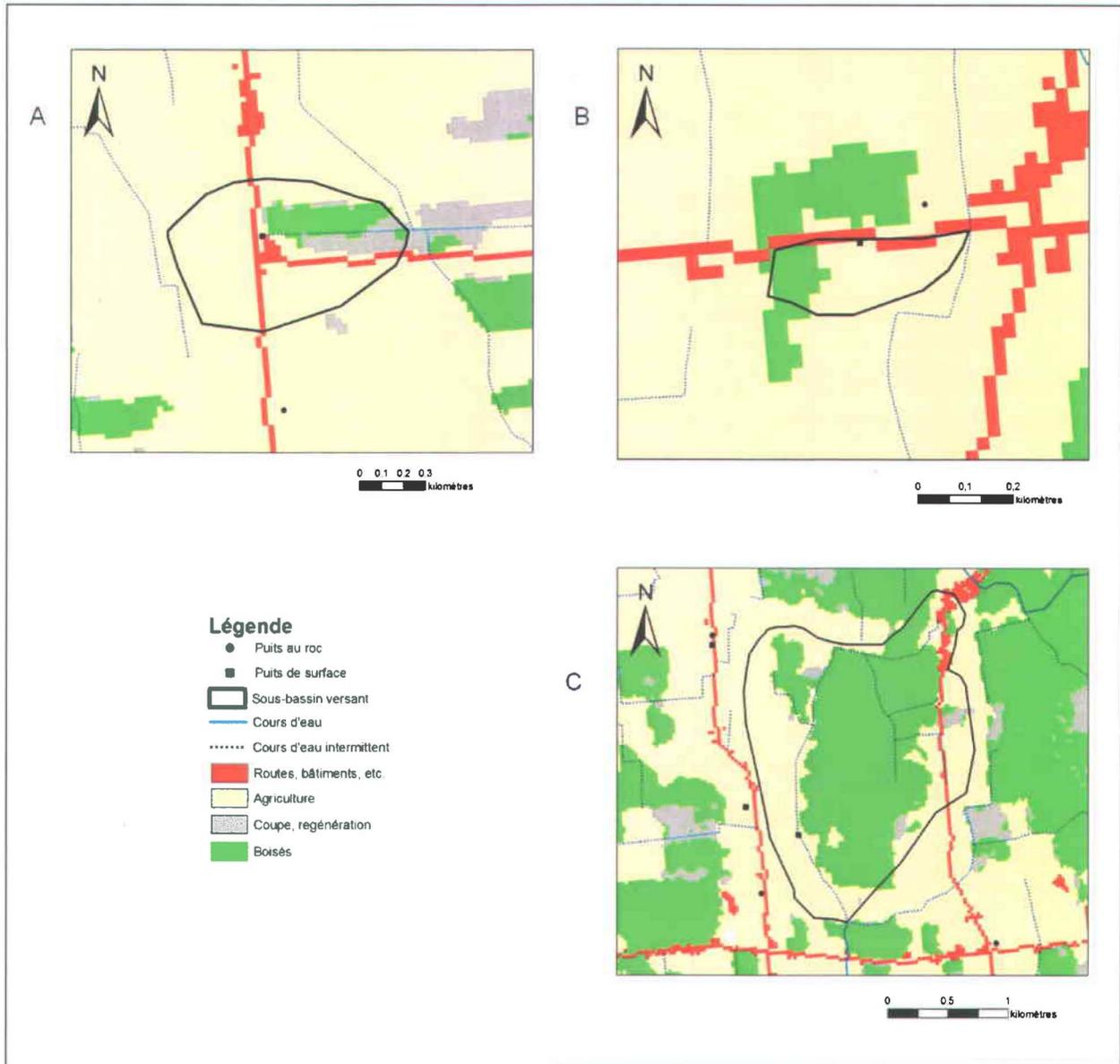


Figure 3.4 Occupation du sol dans les sous-bassins versants des ruisseaux échantillonnés pour l'eau de surface et emplacement de l'échantillonnage. A) Site R02, B) Site R06 et C) Site R08.

L'eau souterraine a été prélevée dans huit puits privés durant le mois de juillet 2010 (figure 3.2a, annexe 1). Trois puits résidentiels ont été échantillonnés dans le secteur du ruisseau Ewing (EW-01 à EW-03) et cinq dans le secteur du ruisseau Walbridge (WA-01 à WA-05). Les neuf piézomètres ont également fourni des échantillons d'eau souterraine des sédiments de surface, recueillis au mois d'août de la même année. Dans un cas comme dans l'autre, il était nécessaire d'effectuer une purge jusqu'à la stabilisation des paramètres physico-chimiques de l'eau. Ces paramètres, mesurés avec une sonde YSI, étaient la température, le pH, la conductivité, les particules solides dissoutes, l'oxygène dissous et le potentiel d'oxydoréduction. La mesure du

potentiel d'oxydoréduction était généralement très instable lors de la lecture. L'eau des échantillons était filtrée de la même manière que décrit précédemment et congelée dans les plus brefs délais.

3.1.3 Fertilisation azotée

Un questionnaire a été soumis aux agriculteurs exploitant les terres où les piézomètres ont été installés. Les exploitants étaient invités à fournir les informations concernant le type de culture, le travail du sol ainsi que le taux, la fréquence et le type de fertilisant azoté employé pour les années 2009 et 2010. Le questionnaire est inclus dans l'annexe II de ce mémoire. La valeur fertilisante du lisier a été déterminée à partir de la grille de calcul en format Excel d'AgriRéseau (Trépanier, 2002), disponible en ligne sur le site web de l'organisme.

De plus, des lisiers de porc et de vache et deux types de fertilisants chimiques, l'urée et le nitrate d'ammonium enrobé de chaux calcique et magnésique ont été obtenus afin de mesurer leurs rapports $\delta^{15}\text{N}$. Les échantillons de lisier ont été congelés après leur collecte. Les fertilisants ont ensuite été traités au laboratoire de l'INRS-ETE puis analysés au Delta-Lab de la Commission Géologique du Canada (Division Québec). La description de ces travaux est présentée à la section 3.2.

3.1.4 Collecte des précipitations

Les données climatiques de 1971 à 2000 de la station de Farnham d'Environnement Canada indiquent que la température moyenne annuelle est de 6 °C et que les précipitations moyennes annuelles sont de 1156,2 mm dont 224,5 mm sous forme de neige (Environnement Canada, 2012). Cela correspond à un climat de type continental humide. Cette station se trouve à une dizaine de kilomètres au nord des deux bassins à l'étude (figure 3.2b).

L'eau des précipitations a été recueillie pendant toute une année en vue d'établir la droite météorologique des eaux de la région. Deux collecteurs ont été installés dans les environs de Granby et Bromont (figure 3.2b). Le collecteur consiste en un bidon de grande capacité doté d'une valve à sa base qui permet d'en vidanger le contenu lors de la collecte mensuelle (figure 3.5). Une couche d'huile de paraffine d'environ 2 ou 3 cm d'épaisseur se trouve en permanence dans le bidon et flotte sur l'eau qui s'y accumule, empêchant l'évaporation. L'eau des précipitations était prélevée dans les derniers jours de chaque mois. En hiver, pour recueillir les

précipitations solides, un autre type de contenant (figure 3.5c) était utilisé pour recueillir la neige. Après une chute de neige, le contenant était emmené à l'intérieur pour que la neige puisse fondre. L'eau était ensuite recueillie et conservée au réfrigérateur.

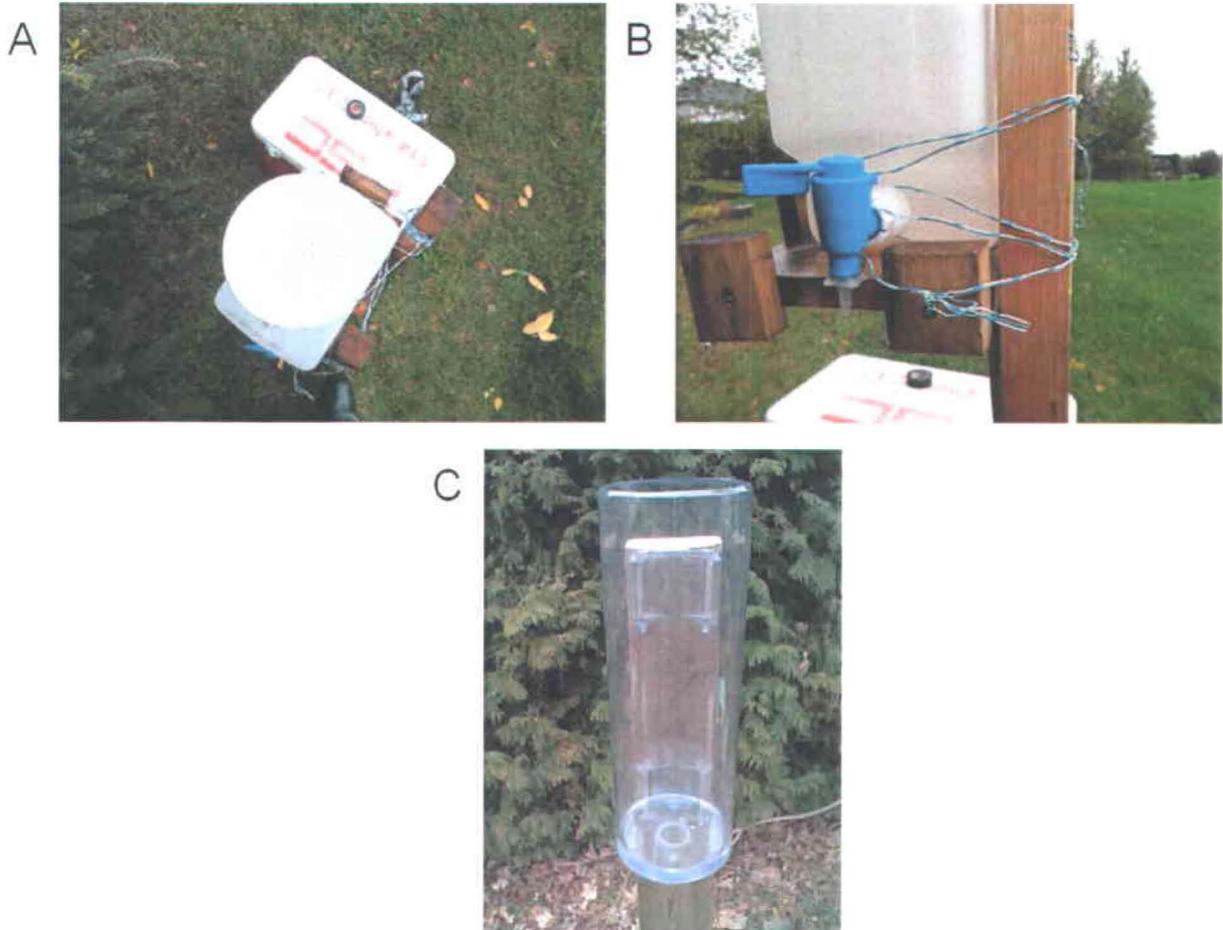


Figure 3.5 Collecte des précipitations A) Entonnoir faisant office de réceptacle pour les précipitations. B) Valve à la base du collecteur de précipitations. C) Collecteur de neige.

3.2 Travaux en laboratoire

3.2.1 Analyse isotopique des fertilisants

Les lisiers de porc et de vache ont été lyophilisés au laboratoire de l'INRS-ETE. Un lyophilisateur permet d'assécher un échantillon en captant l'eau obtenue par sublimation dans un chambre à vide initialement à $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Un vide est créé dans l'appareil et la seule pression de gaz à l'intérieur du lyophilisateur devient donc celle de la vapeur d'eau sublimée. L'échantillon perd donc progressivement son eau. La température a été progressivement augmentée pendant

5 jours pour atteindre +20°C lors de la dernière journée. La température peut être modifiée lorsque la pression affichée par l'appareil est stable pendant plusieurs heures consécutives.

Ensuite, les fertilisants ont été broyés en fine poussière. Les fertilisants chimiques (urée et nitrate d'ammonium calcique) se présentant sous forme de granules sont broyés manuellement à l'aide d'un mortier. Les lisiers desséchés sont broyés mécaniquement dans des capsules de métal cylindriques renfermant des billes de métal qui sont secouées vigoureusement pendant une minute. Ensuite, une très petite quantité de fertilisant broyé a été placée dans des capsules d'étain et placées dans l'auto-échantillonneur de l'analyseur élémentaire. Le tableau 3.1 présente les différentes masses requises en fonction du fertilisant analysé. Différents standards internes et internationaux (IAEA-N1, IAEA-N2 et USGS-25) composés de sulfate d'ammonium aux rapports isotopiques distincts ont également été placés dans des capsules similaires.

Tableau 3.1 Masses requises pour l'analyse isotopique des fertilisants.

	Masse requise (mg)
Standard interne	0,08 à 0,1
IAEA-N1	0,08 à 0,1
IAEA-N2	0,08 à 0,1
USGS-25	0,08 à 0,1
Lisiers (porc ou vache)	Environ 1,0
Urée	0,05 à 0,06
Nitrate d'ammonium calcique	0,07 à 0,08

À l'intérieur de l'analyseur élémentaire, la capsule d'étain et l'échantillon subissent une combustion instantanée à l'intérieur d'un tube dont la température est maintenue à 1020 °C (Révész & Qi, 2006) sous un flot continu d'hélium (90 ml/min). Une petite quantité d'oxygène (5 ml) est injectée dans ce tube pour favoriser la combustion. La réaction entre l'oxygène et l'étain est exothermique ce qui fait augmenter la température à 1800 °C et garantit une combustion complète de l'échantillon. Le gaz produit est acheminé par le flux d'hélium à travers une couche oxydante de Cr_2O_3 pour assurer une oxydation complète de l'azote en N_2O (McCarroll & Loader, 2005). Ensuite, le gaz passe par un second tube maintenu à 650 °C contenant du cuivre élémentaire et ayant la capacité de réduire le N_2O en N_2 tout en retenant l'oxygène en excès (Révész & Qi, 2006). Après cette étape, le mélange de gaz (N_2 , CO_2 et H_2O) passe par une trappe de $\text{Mg}_4(\text{ClO}_4)_2$ qui retient l'eau. Le N_2 et le CO_2 traverse ensuite une colonne chromatographique destinée à séparer les gaz et à laisser passer le N_2 .

Le N_2 traverse ensuite un Conflo dont le rôle est de modifier le débit d'hélium qui était jusqu'alors de 90 ml/min, débit nécessaire aux étapes décrites précédemment. Le Conflo diminue le débit d'hélium à 0,3 ml/min tel que requis par le spectromètre de masse à rapport isotopique (SMRI) pour l'analyse (Révész & Qi, 2006). Il permet également d'injecter en alternance le gaz produit par la combustion des échantillons de fertilisants solides et le gaz de référence. L'analyse des rapports isotopiques s'effectue à l'aide du SMRI.

3.2.2 Extraction du nitrate par lessivage des sols

L'extraction du nitrate à partir des échantillons de sol se fait par un lessivage à l'eau pour recréer, autant que possible, les conditions naturelles (annexe III). Dans un premier temps, le sol prélevé est déposé dans un bol en inox auquel on ajoute de 200 à 275 ml d'eau ultra-pure. On laisse ensuite reposer pendant une heure en s'assurant que l'eau recouvre le sol. Ensuite, les échantillons et l'eau ultra-pure sont transférés dans des bouteilles de polyéthylène et placés dans un bain à ultrasons pendant 15 minutes.

Après cette étape, le surnageant est centrifugé pendant 15 minutes à une vitesse de 5300 rpm. Enfin, le liquide surnageant est filtré en utilisant un système de pompe sous vide (figure 3.6a). La solution finale est transférée dans des bouteilles de polyéthylène de 60 ml (deux pour les analyses isotopiques et une pour la concentration en nitrate). La concentration des nitrates a été mesurée par chromatographie ionique au laboratoire de l'INRS-ETE. La concentration de certains échantillons a été validée par des mesures au LACHAT.

3.2.3 Teneur en eau des sols

Habituellement, la teneur en eau des sols est déterminée par un assèchement complet de l'échantillon dans une étuve à la suite des manipulations décrites dans la section précédente. Cependant, les multiples transferts d'un récipient à un autre causent une perte de matière. Pour cette raison, il n'a pas été possible de déterminer directement la teneur en eau pour le premier tiers des échantillons traités (datant du 9 octobre 2010).

Pour les sols du 4 décembre 2010 et du 9 mai 2011, nous disposions d'une balance à infrarouge (figure 3.6b). Un sous-échantillon de sol est alors prélevé avant de procéder aux manipulations de la section précédente et est asséché dans l'appareil (annexe III). La balance indique la masse initiale de l'échantillon et la masse finale, après assèchement. On obtient une teneur en eau massique qui permet de déterminer la concentration de nitrate dans le sol.

Cependant, la masse pouvant être pesée par cet appareil est limitée. Cela pourrait mener à une mesure inadéquate dans le cas de sols très hétérogènes.

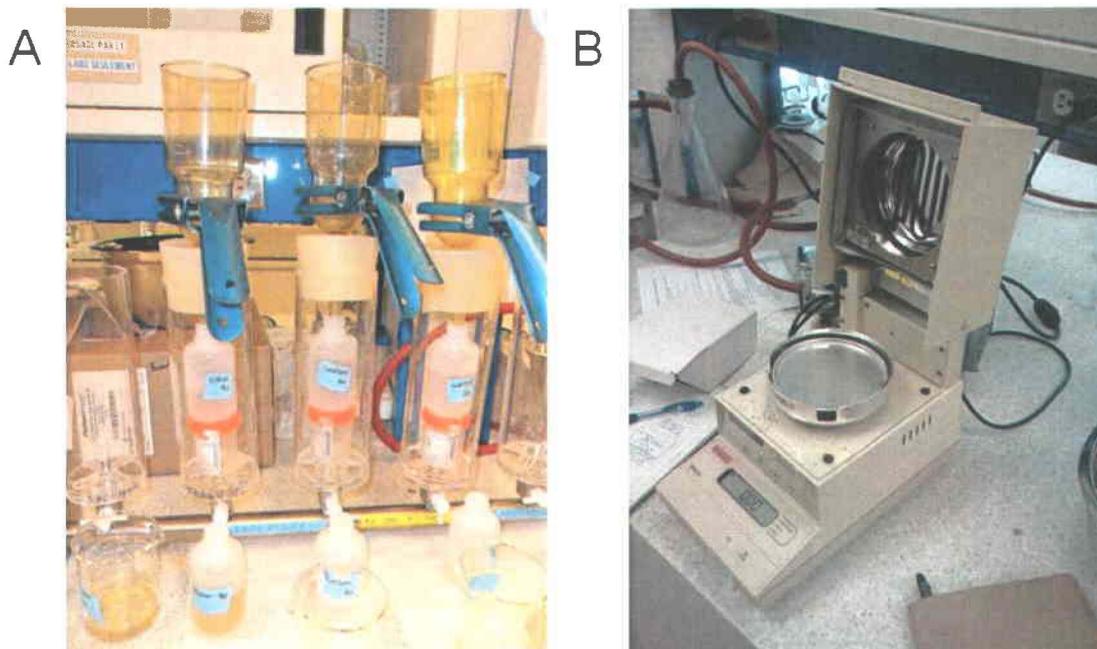


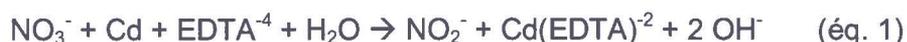
Figure 3.6 Travaux préparatoires en laboratoire a) Filtration des solutions de sol par un système de pompe à vide. b) Balance infra-rouge.

La teneur en eau des échantillons du 9 octobre a dû être estimée à partir des résultats obtenus pour les deux autres jeux de données. Les échantillons du 4 décembre ont donc également été asséchés dans une étuve dans leur totalité après les étapes du bain à ultrasons et de la centrifugation pour déterminer la perte de masse de sol de chaque échantillon. Connaissant la teneur en eau grâce à la pesée sur la balance infrarouge, il devenait possible d'estimer les pertes de masse de sol et de les reporter sur les échantillons du 9 octobre. Les teneurs en eau du 9 octobre 2010 correspondent à la teneur massique moyenne des échantillons du 4 décembre et du 9 mai. Par contre, puisque l'évapotranspiration en octobre est plus élevée qu'en décembre et en mai, il est possible que cette estimation surévalue la teneur en eau réelle du sol en octobre. Étant donné l'avancement du projet au moment de ces mesures, ces données sont les seules disponibles. Par contre, il aurait été préférable de mesurer la teneur en eau *in situ* ou encore de prélever deux échantillons de sol, l'un destiné au lessivage et le second, à l'estimation de la teneur en eau.

3.2.4 Conversion du nitrate en protoxyde d'azote

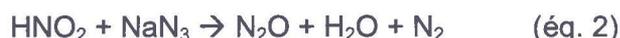
En vue de l'analyse isotopique des rapports $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$ de la molécule de nitrate, le nitrate doit être converti en nitrite puis en protoxyde d'azote. Plusieurs protocoles sont disponibles dans la littérature. Ils appartiennent en général à l'approche microbienne ou à l'approche chimique. Ici, c'est l'approche chimique novatrice décrite par Smirnof *et al.* (2012) qui est utilisée.

L'échantillon traverse une colonne réductrice de cadmium (figure 3.7a) ce qui mène à l'obtention du nitrite. La réaction impliquée est la suivante (Wood *et al.*, 1967) :



L'addition d'EDTA (acide éthylène diamine tétraacétique) joue un rôle primordial dans la stabilisation des espèces chimiques de la colonne et forme des complexes avec divers métaux, ce qui les empêche d'interférer lors de la réaction et assure donc l'efficacité de la colonne réductrice (Smirnof *et al.*, 2012).

Le nitrite est ensuite réduit en N_2O par l'azoture de sodium (NaN_3) à pH acide, comme le démontre l'équation suivante (McIlvin et Altabet, 2005) :



Le gaz produit est ensuite analysé à l'aide d'un SMRI (*delta plus XL*) combiné à un préconcentrateur (*GC/Precon*) modifié pour accommoder un tube de réaction à tige d'or afin d'obtenir simultanément les valeurs $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$ (Smirnof *et al.*, 2012).

Avant le passage dans la colonne de cadmium, l'échantillon original doit être dilué de façon à ne contenir que 0,1 mg N- NO_3^- /L. La concentration doit être faible pour obtenir une conversion maximale du nitrate en nitrite et ainsi prévenir le fractionnement qui pourrait avoir lieu dans le cas d'une conversion incomplète. Le taux de conversion du NO_3^- en NO_2^- doit être supérieur à 90 %, ce qui est vérifié après le passage de l'échantillon dans la colonne de cadmium en déterminant la concentration de nitrite dans la solution convertie (figure 3.7b). Pour valider l'efficacité de la colonne de cadmium, on utilise des standards azotés à concentration connue (KNO_3 -LAB, USGS-34, USGS-35, USGS-32 et IAEA- NO_3^-) en début, milieu et fin de journée. On peut préparer une dizaine d'échantillons quotidiennement.

On détermine le volume d'échantillon requis en se basant sur l'équation 3.

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (\text{éq. 3})$$

C_1 représente la concentration de l'échantillon, déterminée par chromatographie ionique ou par LACHAT ;

v_1 représente le volume de l'échantillon requis ;

C_2 représente la concentration voulue (0,1 mg N-NO₃/L) ;

v_2 représente le volume de la solution diluée finale (100 ml).

La méthode de conversion du nitrate est décrite intégralement dans l'annexe IV.

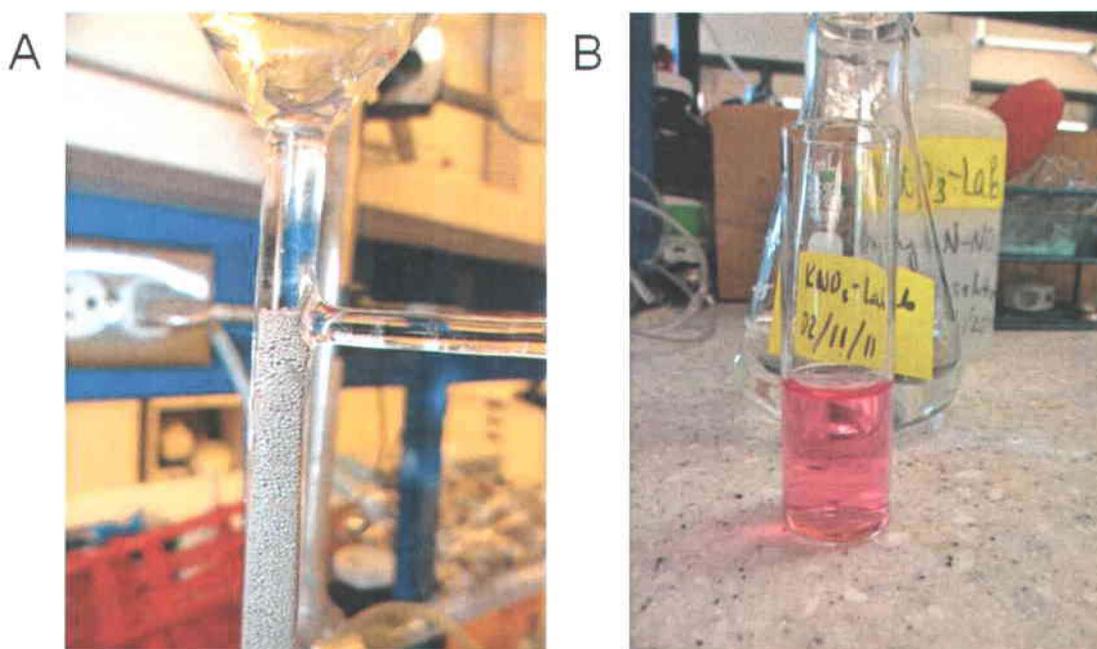


Figure 3.7 Préparation des échantillons pour les analyses isotopiques a) La colonne de cadmium. b) Le complexe colorimétrique formé par la réaction entre le sulfanilamide et le nitrite.

3.2.5 Analyses isotopiques du nitrate

Les analyses isotopiques sont effectuées par l'utilisation combinée d'un préconcentrateur (PreCon) à un système de chromatographie gazeuse (GC) et d'un spectromètre de masse de type SMRI. Le préconcentrateur a d'abord été conçu pour l'analyse des gaz atmosphériques à l'état trace comme le méthane ou le protoxyde d'azote. Le système du Delta-Lab a été modifié afin d'analyser le N₂O aqueux. La fournaise du système a été modifiée afin d'accueillir des tiges d'or permettant l'analyse du rapport $\delta^{17}\text{O}$, en plus des rapports $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$ (Kaiser *et al.*, 2006; Smirnoff *et al.*, 2012). Cet appareil permet de concentrer les gaz grâce à des trappes en « U » plongées dans l'azote liquide (-196 °C). En combinant le préconcentrateur au chromatographe,

on obtient en séquence un système à haut débit d'hélium (Precon) suivi d'un faible débit (GC). L'hélium, qui est un gaz inerte, est utilisé comme transporteur du N₂O à analyser.

Le gaz est injecté dans le système en introduisant deux aiguilles dans le tube contenant l'échantillon. La première aiguille injecte de l'hélium à haut débit (20-25 ml/min) dans l'eau ce qui permet de faire passer le N₂O en phase gazeuse. L'hélium achemine le protoxyde d'azote dans le système. Le gaz passe d'abord par une trappe de perchlorate de magnésium qui piège la vapeur d'eau de l'échantillon et par une seconde trappe de Mg(ClO₄)₂ et de NaOH qui retient la majorité du gaz carbonique. Ensuite, le gaz se rend dans la première trappe plongée dans l'azote liquide où il reste pendant 850 secondes. La trappe retient le N₂O. Ensuite, la deuxième trappe est plongée dans l'azote liquide où elle se refroidit pendant 60 secondes. La première trappe sort alors du bain d'azote ce qui libère le gaz qui y est contenu qui va par la suite se piéger dans la deuxième trappe pendant 420 secondes. À partir de ce moment, le débit d'hélium provient du système de chromatographie gazeuse et diminue à 2 ml/min. Cette étape permet de concentrer le gaz. Ensuite, la deuxième trappe est retirée du bain froid et le gaz poursuit son chemin, à faible débit, dans le système (Smirnoff *et al.*, 2012). La figure 3.8 schématise le processus.

Le gaz passe dans une première colonne capillaire GC (Poraplot) afin de séparer le N₂O des autres gaz qui pourraient s'y trouver, comme par exemple, le CO₂ ou le CH₄. Le N₂O subit ensuite une combustion à 875 °C dans la fournaise modifiée, ce qui brise le lien azote-oxygène (Kaiser *et al.* 2006). Un passage dans une deuxième colonne GC (Poraplot) sépare le N₂ et l'O₂. Le N₂ ayant plus d'affinité avec ce capillaire, il y demeure plus longtemps que l'oxygène qui est analysé le premier par le SMRI (Delta Plus XP; Smirnoff *et al.*, 2012).

À l'intérieur du SMRI, les atomes du gaz sont ionisés par impact électronique et sont déviés par un aimant tel qu'illustré sur la figure 3.9 (Calderone, 2004). La trajectoire des isotopes les plus lourds est moins altérée par l'aimant que celle des isotopes légers, ce qui permet de positionner des cages de Faraday, jouant le rôle de collecteurs indépendants, pour les différentes masses analysées. Les masses isotopiques de l'azote sont de 28 et 29 (¹⁴N¹⁴N et ¹⁵N¹⁴N) et celles de l'oxygène sont de 32, 33 et 34 (¹⁶O¹⁶O, ¹⁷O¹⁶O et ¹⁸O¹⁶O). Le décompte des isotopes est effectué pour les gaz de l'échantillon et il est comparé à celui d'un gaz de référence. Ce gaz de référence dont le rapport isotopique est connu est introduit et mesuré à deux ou trois reprises à chaque analyse. On peut ainsi établir un rapport isotopique selon les standards internationaux (le VSMOW pour l'oxygène et le N₂ atmosphérique pour l'azote).

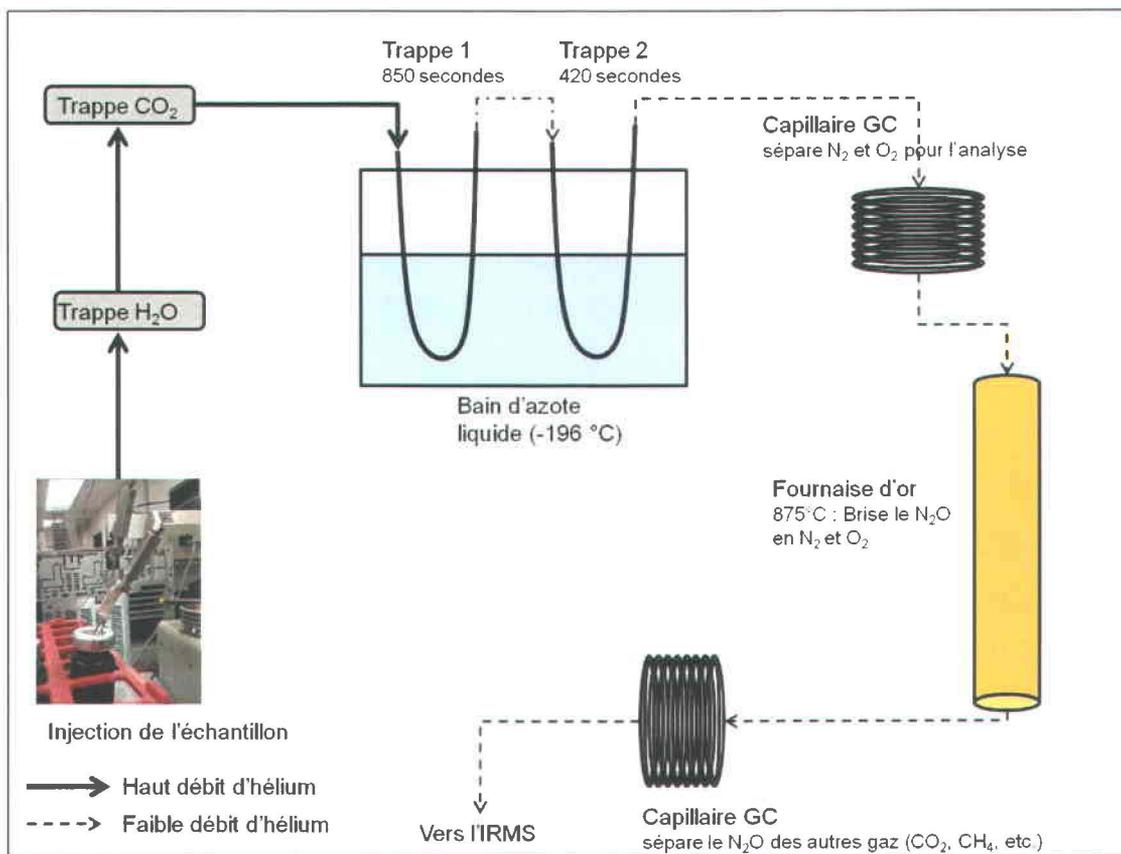


Figure 3.8 Schéma du système GC/Precon-SMRI permettant la préparation et l'analyse du gaz

À chaque journée d'analyse, une série de standards (USGS-32, USGS-34, USGS-35, IAEA-NO₃ et KNO₃-Lab) est analysée. Les valeurs $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$ obtenues pour ces standards sont utilisées pour la construction d'une droite de régression exprimant la relation entre la mesure obtenue et la valeur attendue. Cette opération permet de prendre en compte le fractionnement isotopique qui peut découler de la méthode de préparation des échantillons puisque le rapport isotopique des standards est connu. Cette droite ($y = mx+b$) est utilisée pour ensuite corriger et calibrer les mesures réalisées sur les échantillons.

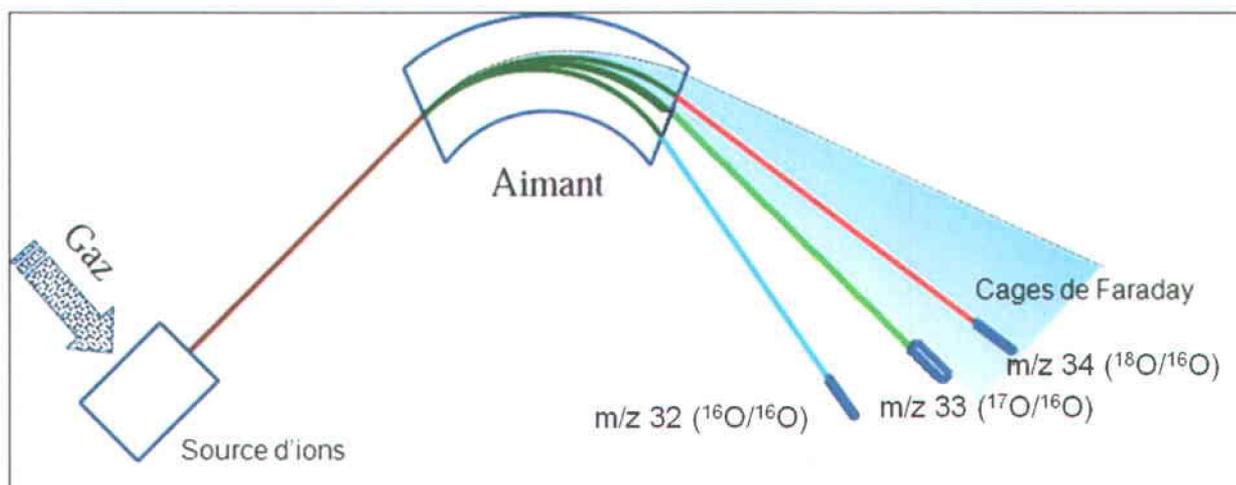


Figure 3.9 Schéma de la trajectoire des molécules d'O₂ à l'intérieur du SMRI (modifié de Calderone, 2004).

3.4 Modélisation avec Agriflux

3.4.1 Description du modèle numérique

Le logiciel Agriflux comporte trois modules. Le premier, Hydriflux, simule le transfert de l'eau de la surface du sol jusqu'à la nappe phréatique en considérant les processus suivants : précipitations, infiltration, ruissellement, prélèvement par les plantes, évaporation, percolation et drainage. Le second, Nitriflux, simule le cycle de l'azote dans le sol. Ce module tient compte des processus biochimiques tels que la minéralisation, la nitrification et la dénitrification d'après la température, la teneur en eau de chaque couche, la fertilisation, l'incorporation des résidus de récolte, le prélèvement des plantes et l'infiltration. Le troisième, qui n'a pas été utilisé dans le cadre de ce projet, Pestiflux, simule les processus liés aux pesticides (adsorption, biodégradation, etc).

Pour la simulation de l'écoulement de l'eau dans la zone non saturée, l'utilisateur doit entrer les données relatives aux conditions météorologiques sur une base mensuelle dans le logiciel, c'est-à-dire les précipitations, la température moyenne et l'évaporation potentielle. Il est également possible de fournir un fichier des précipitations journalières, ce qui a été fait dans cette étude. Les données météorologiques utilisées se trouvent dans la section 4.4. Le prélèvement de l'eau par les plantes et la profondeur maximale des racines sont également nécessaires. L'écoulement de l'eau est déterminé à l'aide d'une approche par réservoirs (figure 3.10). Le ruissellement est considéré en premier, puis le prélèvement par les plantes suivi par

l'évaporation. Enfin, l'infiltration, dénommée « lessivage » dans le logiciel, qui représente la portion de l'eau atteignant la limite inférieure du profil ainsi que le drainage, s'il y a lieu, sont calculés.

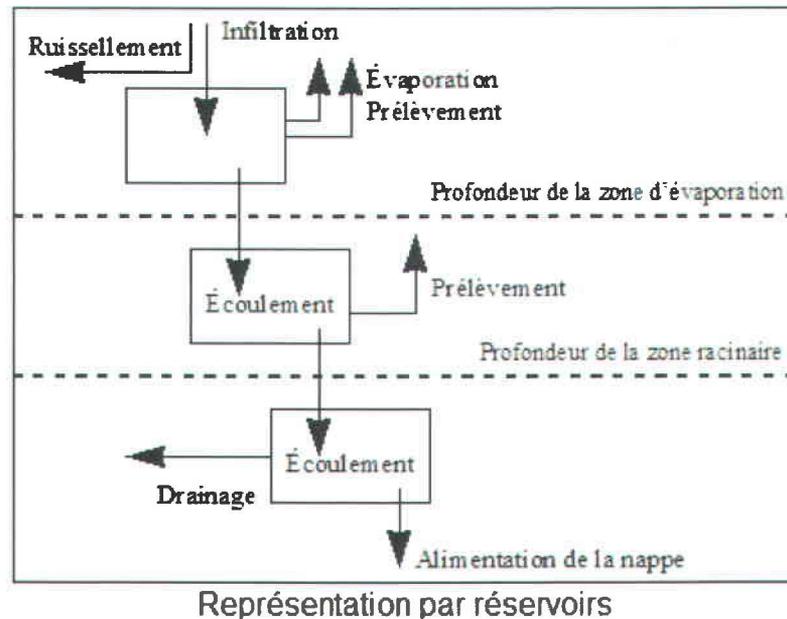


Figure 3.10 Représentation de l'écoulement par réservoirs dans Agriflux (Banton et Larocque, 1997).

Les processus liés au cycle de l'azote dans les sols incluent la minéralisation-immobilisation, la nitrification et la dénitrification. La minéralisation-immobilisation et la nitrification sont déterminées par des cinétiques de premier ordre et la dénitrification est considérée comme étant de type Michaelis-Menten (Larocque et Banton, 1995). Ces processus sont influencés par la température du sol et la teneur en eau du sol que calcule le logiciel. Agriflux considère l'ajout de fertilisants, l'incorporation des résidus de plantes, le prélèvement d'azote par les plantes et le lessivage du nitrate. Le nitrate est la seule forme azotée considérée mobile par le modèle.

3.4.2 Ruissellement et infiltration

Les propriétés du sol et les précipitations déterminent le taux de ruissellement et d'infiltration. Dans un premier temps, le ruissellement est possible lorsque la première couche de sol est saturée et ne peut accepter plus d'eau (Larocque et Pharand, 2010).

L'infiltration de l'eau se produit lorsque la capacité au champ d'une couche de sol est atteinte, ce qui permet à l'eau de s'écouler vers la couche suivante (Larocque et Banton,

1995). Sous la capacité au champ, il ne peut y avoir d'écoulement vertical mais l'évaporation et le prélèvement par les plantes sont possible et déduits quotidiennement des couches de sols affectées, tout en maintenant une quantité d'eau minimale dans le sol en fonction du point de flétrissement. La quantité d'eau (et de nitrate) atteignant le bas du profil est considérée comme étant représentative de la recharge de l'aquifère.

3.4.3 Réseau de drainage

Le réseau de drainage est une composante très importante du bilan hydrique en milieu agricole au Québec et spécifiquement en Montérégie (Michaud *et al.*, 2008). On peut considérer que les champs sous culture annuelle (maïs, soya...) sont pourvus de drains, ce qui représente approximativement 60 % de la surface cultivée dans le secteur de la rivière aux Brochets (Deslandes *et al.*, 2007). D'après la modélisation de Deslandes *et al.* (2007), faite à l'aide du modèle SWAT (Soil and Water Assessment Tool), le drainage serait responsable d'environ 30 % des transferts d'eau annuels (ce qui inclut le ruissellement, l'infiltration jusqu'à la nappe et le drainage artificiel) sur les parcelles cultivées, ce qui avoisine les 180 mm d'eau. Cependant, les travaux de terrain d'Enright et Madramootoo (2004) effectués dans la portion aval du bassin versant de la rivière aux Brochets laissent croire que le flux d'eau drainé pourrait être plus élevé que le résultat de cette modélisation alors que le flux d'eau de la recharge pourrait être amoindri. Cette exportation d'eau par le réseau de drains contribue donc au transport du nitrate dissous vers les cours d'eau. Dans la région de Saint-Lambert-de-Lauzon (Chaudière-Appalaches), Giroux *et al.* (2002) ont estimé que sous le maïs, 90 % des pertes annuelles de nitrate se font par les drains et 10 % par le ruissellement.

Le rôle des drains est d'abaisser le niveau de la nappe phréatique pour éviter l'engorgement des racines. Les drains induisent un flux d'eau horizontal dans le sol qui entraîne le nitrate et toute autre substance dissoute avec lui (Banton et Larocque, 1997). Dans Agriflux, la modélisation des drains considère que la zone non saturée a la forme d'une demi-ellipse entre deux drains parallèles (figure 3.11). Toutes les couches touchées par la demi-ellipse en subissent l'effet. L'espacement entre les drains, qui doit être inclus lors de l'entrée de données, varie généralement de 15 à 20 m dans les sols agricoles du Québec (Banton et Larocque, 1997). Le logiciel considère que le drainage n'est possible que lorsque le niveau phréatique est plus élevé que les drains. Cette représentation ne nous semble pas adéquate et elle implique que le niveau phréatique minimal doive se trouver très près de la surface du sol pour que le drainage soit sollicité dans Agriflux, ce qui ne correspond pas toujours à la réalité du terrain. Michaud *et al.*

(2008) qui ont utilisé le modèle SWAT ont par ailleurs souligné la même lacune dans la version SWAT-2005. Ils ont conséquemment modifié la programmation pour que le drainage devienne possible lorsque la couche de sol où se trouve le drain atteint la capacité au champ, ce qui ne peut être fait dans Agriflux. Novak *et al.* (2003) mentionnent que les drains peuvent être actifs même lorsque les précipitations ne suffisent pas à saturer le sol et évoquent pour cela les écoulements préférentiels dans les sols.

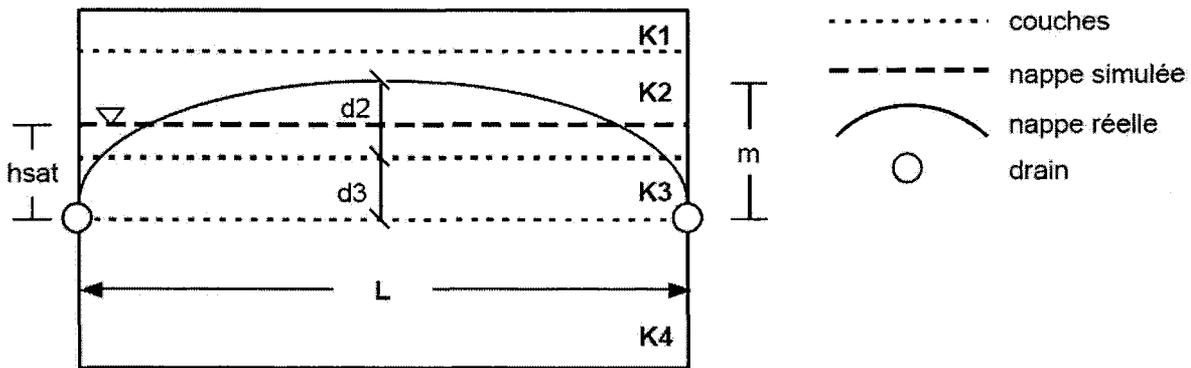


Figure 3.11 Représentation du drainage dans le logiciel Agriflux (tiré de Banton et Larocque, 1997).

3.4.4 Paramètres utilisés pour la modélisation

Pour cette étude, la zone non saturée a été divisée en quatre horizons qui respectent les horizons naturels des sols décrits à la section 4.2. L'horizon A a été subdivisé en une couche supérieure de 10 cm d'épaisseur et une seconde couche comprenant le reste de l'horizon d'origine pour pouvoir représenter adéquatement le ruissellement. La description de ces horizons est incluse dans la section 4.2 de ce mémoire. La couche 1 est celle qui se situe le plus près de la surface. L'épaisseur de chaque couche ainsi que son contenu en sable, en limon et en argile doivent être indiqués au logiciel. À partir des descriptions des profils pédologiques et des classes de texture, ces pourcentages ont été déterminés à l'aide d'un abaque (Agriculture et Agroalimentaire Canada, 2002). La conductivité hydraulique à saturation, la porosité, la capacité au champ et le point de flétrissement ont été déterminés à partir de la classe texturale, d'après la méthode de Rawls et Brankensiek (1989), proposée dans Agriflux.

L'épaisseur de la zone modélisée a été fixée à un mètre, ce qui correspond à la profondeur moyenne des drains, très présents dans la région, et à la profondeur maximale des racines du maïs. Sous la zone racinaire, les processus modifiant l'écoulement liés à l'évaporation et aux

plantes sont considérés comme étant nuls (Baran *et al.*, 2007; El-Amrani-Paaza *et al.*, 2007), tout comme les processus biogéochimiques (Minet *et al.*, 2012). On considère donc que la concentration de nitrate dans l'eau du lessivage est représentative de ce qui atteint la nappe.

Bien que les drains soient présents dans les sols à l'étude, ils ne sont pas inclus dans la modélisation en raison des lacunes que présente l'approche d'Agriflux à ce sujet. L'eau de la recharge (lessivage) déterminée par Agriflux est présumée se diriger vers la nappe ou être évacuée par les drains. Les résultats d'eau lessivée ont donc été subdivisés entre le réseau de drainage et la recharge en se basant sur d'autres études menées dans la région (Deslandes *et al.*, 2007; Michaud *et al.*, 2008; Michaud *et al.*, 2009b). Il est cependant impossible de déterminer la proportion de nitrate drainée ou lessivée à partir de ces mêmes chiffres et de vérifier si les proportions d'eau et de nitrate acheminées vers les drains et l'aquifère sont constantes toute l'année.

La simulation a été faite pour la période allant du 1^{er} novembre 2005 au 31 décembre 2011. Ceci aménage une période d'échauffement suffisante avant de générer des résultats pour la période d'intérêt qui comprend l'année 2010 et le printemps 2011. Les précipitations ont été fournies au logiciel sur une base quotidienne. Pour vérifier l'exactitude du bilan hydrique, les flux d'eau lessivée et ruisselée ont été compilés pour 2010 et 2011 en tenant compte de l'évaporation et du prélèvement par les plantes. Pour déterminer l'effet de ces paramètres, des simulations de flux d'eau ont été d'abord lancées en introduisant seulement les précipitations. De cette façon, il était facile de constater que toute l'eau des précipitations était soit lessivée, soit ruisselée. Par la suite, une nouvelle simulation était effectuée en introduisant les températures mensuelles, l'évaporation et la profondeur d'évaporation. La différence entre les précipitations et les flux d'eau ruisselée et lessivée pouvait donc être attribuée à l'évaporation. Enfin, le prélèvement d'eau par les plantes a été introduit et une troisième simulation a été faite. Puisque la quantité d'eau évaporée avait été estimée précédemment, il était alors possible d'attribuer la quantité d'eau manquante pour cette troisième simulation au besoin en eau des plantes.

Dans Agriflux, le cycle de l'azote est le bloc d'entrées de données le plus difficile à définir. Certains chercheurs qui ont simulé les flux de nitrate avec Agriflux ont d'ailleurs utilisé les paramètres proposés par Larocque et Banton (1995), inclus par défaut dans le logiciel (Baran *et al.*, 2007; El Amrani-Paaza *et al.*, 2007) (tableau 3.2). L'usage des données par défaut peut se justifier par le fait qu'Agriflux ajuste en continu les paramètres en fonction de la température et de l'humidité du sol qu'il détermine grâce aux données climatiques (El Amrani-Paaza *et al.*,

2007). Dans le cas présent, ces valeurs ont été également utilisées puisqu'elles se réfèrent originalement à un loam sableux du Québec supportant la culture du maïs, subissant donc des conditions climatiques similaires et présentant des caractéristiques comparables aux sols de la présente étude. Par ailleurs, la modélisation avec Agriflux ayant été ajoutée tardivement au projet, peu de paramètres ont pu être mesurés.

Tableau 3.2 Paramètres du cycle de l'azote (d'après Larocque et Banton, 1995).

Paramètre	Valeur moyenne (écart-type)
Constante de dégradation de la litière (j^{-1})	0,035 (0,0035)
Constante de dégradation des fèces (j^{-1})	0,035
Efficacité de la synthèse microbienne de la litière	0,5 (0,05)
Efficacité de la synthèse microbienne des fèces	0
Fraction de la litière passant à l'humus	0,15 (0,015)
Fraction des fèces passant à l'humus	0
Rapport C/N du sol (étendue des valeurs)	4 -10
Constante de minéralisation de l'humus (j^{-1})	3×10^{-5} (3×10^{-6})
Fraction de l'azote inorganique disponible	0,1 (0,01)
Rapport NO_3/NH_4 du sol (étendue des valeurs)	10 - 20
Constante de nitrification (j^{-1})	0,2 (0,02)
Constante de demi-saturation pour la dénitrification ($mg\ N\ l^{-1}$)	10 (1)
Constante de dénitrification ($g\ N\ m^{-2}j^{-1}$)	0,2 (0,02)
Profondeur maximale de dénitrification (m)	1 (0,1)
Patron de dénitrification	Constant
Contenu en N du réservoir humus ($kg\ N\ ha^{-1}$) couches 1 et 2	11000 (1100)
Contenu en N du réservoir humus ($kg\ N\ ha^{-1}$) couches 3 et 4	8600 (860)

Les blocs d'entrée de données concernant la fertilisation et les cycles culturaux ont été complétés à partir des informations obtenues des agriculteurs par le biais du « Questionnaire aux agriculteurs sur la fertilisation » (annexe II). Ces données sont présentées à la section 4.3.

Les paramètres concernant les caractéristiques d'une culture ont été obtenus à partir d'autres études utilisant les mêmes cultures ou à partir du Guide de référence en fertilisation du CRAAQ (2003). Le tableau 3.3 rapporte les valeurs utilisées pour la simulation. Les patrons racinaires du soya et du pois vert ont été simulés de trois façons différentes (cylindrique, hémisphérique et conique). Le patron utilisé pour la modélisation est celui ayant produit les simulations s'apparentant le plus aux résultats de terrain.

Tableau 3.3 Paramètres utilisés dans Agriflux pour les caractéristiques des cultures.

Paramètre	Maïs	Soya	Pois vert
Besoin en eau (m)	0,4 ^a	0,4 ^a	0,3
Besoin en azote (kg N/ha)	150 ^b	15 ^b	35 ^b
Fraction de l'azote récolté	0,1 ^c	0,87 ^d	0,84 ^d
Fraction de l'azote résiduel	0,8 ^c	0,13 ^d	0,16 ^d
Rapport C/N des résidus de récolte	60 ±6 ^c	67 ±11 ^d	43 ±13 ^d
Rapport C/N des racines	25 ±2,5 ^c	27±4 ^d	17 ±5 ^d
Profondeur des racines à maturité (m)	1,0 ^c	0,6 ^b	0,6 ^b
Patron racinaire	Cylindrique ^c	Hémisphérique	Cylindrique

^a Larocque et Pharand, 2010.

^b CRAAQ, 2003.

^c Larocque et Banton, 1995.

^d Lafond et Pageau, 2007.

CHAPITRE 4 : RÉSULTATS

4.1 Caractérisation des dépôts meubles

La stratigraphie des dépôts meubles aux neuf sites accueillant les piézomètres a été interprétée à partir des résultats obtenus suite aux sondages RPSS. L'extrait des journaux de sondage et la construction des piézomètres est présenté dans l'annexe V. Le taux d'avancement a été utilisé pour inférer la nature des dépôts.

La texture et l'épaisseur de ces dépôts permettent d'inférer qualitativement les contextes hydrogéologiques (tableau 4.1). L'épaisseur des dépôts peu perméables tels que le till et l'argile est utilisée pour déterminer les conditions de l'aquifère. Dans le cas présent, on ne distingue pas les différents types de till.

Tableau 4.1 Critères d'identification du contexte hydrogéologique (M.A. Carrier, comm. pers.)

	Nappe libre	Nappe semi-captive	Nappe captive
Critères d'identification	Argile < 1 m Till < 3 m	Argile > 1 m et < 5 m Till > 3 m	Argile > 5 m

L'épaisseur des dépôts meubles du bassin versant du ruisseau Walbridge (sites X05 à X09) varie entre 2,8 et 5,0 m. Les sites les plus en amont du bassin versant (X08 et X09) répondent aux conditions d'une nappe libre. En revanche, aux sites X07, X06 et X05, plus en aval de l'écoulement, les conditions sont celles d'une nappe semi-captive.

Dans le secteur du ruisseau Ewing (sites X01 à X04), l'épaisseur des dépôts est un peu plus importante (entre 5,5 et 7,0 m). Les sites X01, X02 et X04, dans la portion ouest du bassin sont en condition de nappe libre alors que le site X03, plus à l'est, serait dans une nappe semi-captive (tableau 4.1). Ces conclusions sont en accord avec l'interprétation faite à partir de la carte des dépôts meubles de la région.

4.2 Caractérisation de la couche pédologique

La description de la couche pédologique des sites X01 à X09 a été effectuée par Mme Lucie Grenon d'Agriculture Canada (tableau 4.2). Les valeurs de conductivité hydraulique de l'aquifère granulaire sous-jacent (K) déterminées par des essais de perméabilité y sont également

indiquées (annexe I). Le pH du sol, le pourcentage de matière organique et la superficie de la parcelle, obtenus auprès des exploitants agricoles y ont aussi été inclus.

Lors des échantillonnages de sol effectués en octobre et décembre 2010, la nappe phréatique était située près de la surface du sol. La profondeur de la nappe en décembre a été indiquée dans le tableau 4.2.

Dans l'ensemble, la présence de fragments de plus de 2 mm de diamètre, tels que les graviers et les cailloux, est plus importante dans le secteur du ruisseau Walbridge (sites X05 à X09). On remarque aussi que le volume occupé par ces fragments augmente avec la profondeur. À l'exception des sites X02 et X05, on note aussi que la texture du sol a tendance à devenir plus grossière en profondeur.

Tableau 4.2 Description de la couche pédologique et données sur la parcelle.

Site	Bassin versant	Superficie parcelle (ha)	pH du sol	Matière organique (%)	K des dépôts meubles (m/s)	Drainage naturel	Marques de gleyification (m)	Profondeur de la nappe (m)	Description de la couche pédologique
X01	Ewing	1,4	6,8	3,2	$3,01 \times 10^{-6}$	Modéré	0,8	0,8	0-0,44 m Loam sableux 0,44-0,62 m Sable loameux 0,62 m + Sable
X02	Ewing	8	6,1	38,5	$1,29 \times 10^{-8}$	Très mauvais	0,5	0,7	0-0,30 m Organique humique (terre noire) 0,30 à 0,50 m Loam argileux 0,50 m + Loam sableux très fin
X03	Ewing	ND	ND	ND	$1,02 \times 10^{-4}$	ND	ND	ND	Argile lourde
X04	Ewing	5,5	6,3	3,6	ND (crépine dénoyée)	Bon	Aucune	ND	0-0,35 m Loam sableux 0,35-0,55 m Sable graveleux loameux 0,55 m + Sable loameux avec fragments (51-60 % du volume)
X05	Walbridge	10	ND	ND	$1,05 \times 10^{-6}$ (bruit)	Mauvais	0,5	ND	0-0,40 m Loam sableux très fin 0,40-0,60 m Sable fin loameux 0,60 m+ Argile lourde

ND : Non déterminé

Tableau 4.2 (suite) Description de la couche pédologique et données sur la parcelle.

Site	Bassin versant	Superficie parcelle (ha)	pH du sol	Matière organique (%)	K des dépôts meubles (m/s)	Drainage naturel	Marques de gleyification (m)	Profondeur de la nappe (m)	Description de la couche pédologique
X06	Walbridge	5	6,4	4,6	ND (crépine dénoyée)	Modéré	0,8	ND	0-0,50 m Loam sableux avec fragments (11-20 % du volume) 0,50 m + Loam sableux avec fragments (31-40 % du volume)
X07	Walbridge	1,6	ND	ND	$3,6 \times 10^{-6}$	Mauvais	0,2	ND	0-0,20 m Loam avec fragments (41-50 % du volume) 0,20-0,40 m Loam argileux avec fragments (41-50 % du volume) 0,40 m + Loam sableux avec fragments (41-50 % du volume)
X08	Walbridge	5,9	6,7	5,4	$9,4 \times 10^{-5}$	Mauvais	0,3	0,8	0-0,34 m Loam sableux avec fragments (11-20% du volume) 0,34-0,69 m Sable très fin loameux avec fragments (11-20 % du volume) 0,69 m+ Sable loameux avec fragments (31-40 % du volume)
X09	Walbridge	ND	ND	ND	$9,6 \times 10^{-6}$	Bon	Aucune	ND	0-0,20 m Loam sableux avec fragments (11-20% du volume) 0,20-0,40 m Loam sableux avec fragments (31-40 % du volume) 0,40 m+ Sable graveleux loameux avec fragments (31-40 % du volume)

ND : Non déterminé

4.3 Apports azotés sur les parcelles à l'étude

Les agriculteurs ont fourni des informations concernant la fertilisation, les types de fertilisants et le travail du sol en 2009 et en 2010. Les sites X03 et X09 ne sont pas inclus. La méthode de lessivage à l'eau utilisée pour l'extraction des nitrates n'étant pas efficace sur les sols argileux, le site X03 n'a pas été échantillonné en raison de son contenu important en argile et il n'était donc pas nécessaire de connaître la fertilisation utilisée. Au site X09, la parcelle était utilisée comme pâturage depuis plusieurs années et ne recevait pas d'amendement. Les données compilées pour les autres sites permettent de calculer l'apport d'azote annuel par fertilisation pour chaque parcelle étudiée (tableau 4.3).

Au contact du sol, l'urée, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, se transforme en $\text{NH}_3(\text{g})$ qui réagit instantanément avec l'eau du sol pour former de l'ammonium (NH_4) et du gaz carbonique (CRAAQ, 2003). La solution azotée 32 % (solution N) est un mélange de nitrate d'ammonium et d'urée dilué dans l'eau qui fournit une importante part de l'azote sous forme d'ammonium et une part moindre sous forme de nitrate. Selon les employés de l'Agrocentre de Notre-Dame-de-Stanbridge, un des principaux fournisseurs de fertilisants de la région, les engrais synthétiques qu'utilisent les agriculteurs exploitant les parcelles à l'étude sont souvent préparés à partir de nitrate d'ammonium enrobé de chaux (27-0-0). La dénomination NPK réfère à la proportion d'azote, de phosphore et de potassium contenue dans les engrais.

Les valeurs $\delta^{15}\text{N}$ de l'azote contenu dans les fertilisants sont indiquées dans le tableau 4.4. Les résultats isotopiques obtenus pour les lisiers montrent beaucoup de variabilité. Cette variabilité est moindre pour l'urée et le nitrate d'ammonium. Lors de l'analyse élémentaire, dix standards ont également été mesurés. Les mesures de ces standards se situaient dans un intervalle de $\pm 0,1$ à $0,2$ ‰ des valeurs attendues, ce qui signifie que les résultats des analyses sont valides. Des valeurs $\delta^{15}\text{N}$ de lisiers mesurées dans le cadre d'une étude faite par Agriculture Canada et la Commission Géologique du Canada en 2008-2009 et analysées au Delta-Lab ont été incluses pour permettre la comparaison (Savard, données non publiées). Celles-ci s'apparentent aux valeurs isotopiques obtenues dans la présente étude.

Tableau 4.3 Apports d'azote par fertilisation en 2009 et 2010.

Année	Site	Culture	N total (kg/ha)	Fertilisant	Fraction de l'apport de N total	Date d'épandage	Date d'ensemencement	Date de récolte
2009	X01	Maïs	202,9	NPK 16-21-22	0,18	4-5 mai 2009	05-mai-09	03-nov-09
				Urée	0,82	3 mai et 24 juin 2009		
	X02	Maïs	155,2	NPK 20-10-10	0,25	20-mai-09	20-mai-09	28-oct-09
				Solution N 32 %	0,39	25-juin-09		
				Urée	0,36	18-mai-09		
	X04	Maïs	196,2	NPK 18,6-3,7-11,2	0,24	07-mai-09	06-mai-09	20-oct-09
				Solution N 32 %	0,54	15-juin-09		
				Lisier porc	0,22	05-mai-09		
X05	Maïs	163,9	NPK 21-10-10	0,26	15-mai-09	15-mai-09	15-nov-09	
			Urée	0,48	Fin juin 2009			
			Lisier porc	0,26	13-mai-09			
X06	Maïs	158,9	NPK 21-10-10	0,27	15-mai-09	Début mai	Début novembre	
			Urée	0,49	Fin juin 2009			
			Lisier vache	0,24	13-mai-09			
X07	Soya	28	Lisier porc	1	Fin mai 2009	1 ^{er} juin 2009	20-oct-09	
X08	Soya	0	Aucun	-	-	22-mai-09	20-oct-09	

Tableau 4.3 (suite) Apports d'azote par fertilisation en 2009 et en 2010.

Année	Site	Culture	N total (kg/ha)	Fertilisant	Fraction de l'apport de N total	Date d'épandage	Date d'ensemencement	Date de récolte
2010	X01	Soya	14,2	NPK 9-23-30	1	26-mai-10	26-mai-10	14-oct-10
	X02	Soya	0	Aucun	-	-	26-mai-10	05-oct-10
	X04	Pois vert	28	Lisier porc	1	1 ^{er} août 2010	24-juin-10	26-juil-10
	X05	Maïs	163,9	NPK 21-10-10	0,26	20-mai-10	20-mai-10	20-nov-10
				Urée	0,48	Fin juin 2010		
				Lisier porc	0,26	17-mai-10		
	X06	Maïs	158,9	NPK 21-10-10	0,27	15-mai-10	15-mai-10	10-sept-10
				Urée	0,49	Fin juin 2010		
Lisier vache				0,24	13-mai-10			
X07	Maïs	170,9	NPK 21-10-10	0,25	25-mai-10	25-mai-09	20-nov-10	
			Urée	0,46	Fin juin 2010			
			Lisier porc	0,29	23-mai-10			
X08	Maïs	165,2	NPK 24-13-18	0,28	14-mai-10	14-mai-10	16-nov-10	
			Urée	0,72	18-juin-10			

Tableau 4.4 Valeurs $\delta^{15}\text{N}$ des sources d'azote.

Source d'azote	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	Source
Lisier de porc (engraissement)	+13,9 ± 3,8 (n=5)	Cette étude
Lisier de porc (engraissement)	+12,6 à +16,2	Savard, données non publiées
Fumier de vache	+10,0 ± 1,3 (n=5)	Cette étude
Fumier solide bovin	+9,0	Savard, données non publiées
Urée	-1,0 ± 0,8 (n=5)	Cette étude
Nitrate d'ammonium	-0,1 ± 0,4 (n=7)	Cette étude

Les valeurs $\delta^{15}\text{N}$ mesurées pour les diverses sources (tableau 4.4) et les données de l'enquête auprès des agriculteurs (tableau 4.3) permettent d'estimer le rapport isotopique du nitrate du sol issu de la fertilisation (tableau 4.5; équation 4). Bien entendu, les valeurs estimées ne tiennent aucunement compte des changements qui pourraient survenir dans le sol en raison des processus biogéochimiques.

$$\delta^{15}\text{N}_{\text{fert}} = f_l \delta^{15}\text{N}_l + f_u \delta^{15}\text{N}_u + f_{\text{synt}} \delta^{15}\text{N}_{\text{synt}} \quad (\text{éq. 4})$$

$\delta^{15}\text{N}_{\text{fert}}$ = Valeur $\delta^{15}\text{N}$ du mélange de fertilisants ;

f_l = Fraction de l'amendement sous forme de lisier ;

$\delta^{15}\text{N}_l$ = Valeur $\delta^{15}\text{N}$ du lisier ;

f_u = Fraction de l'amendement sous forme d'urée ;

$\delta^{15}\text{N}_u$ = Valeur $\delta^{15}\text{N}$ de l'urée ;

f_{synt} = Fraction de l'amendement sous forme de fertilisant synthétique ;

$\delta^{15}\text{N}_{\text{synt}}$ = Valeur $\delta^{15}\text{N}$ du NPK synthétique.

Tableau 4.5 Valeur $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ estimée des apports azotés en fonction du mélange des fertilisants.

Site	Valeur $\delta^{15}\text{N}$ (‰)	
	2009	2010
X01	- 0,8	- 0,1
X02	- 0,4	Aucune fertilisation
X04	+ 1,6	+ 13,9
X05	+ 3,1	+ 3,1
X06	+1,9	+ 1,9
X07	+13,9	+ 3,5
X08	Aucune fertilisation	- 0,7

4.4 Données météorologiques et droite météorique

4.4.1 Précipitations, température et évaporation

Les données météorologiques utilisées proviennent de la station météorologique de Farnham d'Environnement Canada, (<http://www.climat.meteo.gc.ca>). Les précipitations totales et les températures moyennes sont compilées mensuellement pour 2010 (tableau 4.6). Les températures mensuelles moyennes de 2010 ainsi que l'évaporation calculée à partir de la méthode de Thornthwaite et Mather (1957) ont été introduites dans le logiciel Agriflux telle qu'elles sont indiquées dans ce tableau.

Le calcul de l'évaporation potentielle (ETP) se base sur les températures moyennes mensuelles (éq. 5).

$$\text{ETP} = C (10t / I)^a \quad (\text{éq. 5})$$

$$a = (6,75 \times 10^{-7} \times I^3) - (7,71 \times 10^{-5} \times I^2) + (1,79 \times I) + 0,492$$

$$I = \sum (t_i / 5)^{1,514} \text{ où } t_i \text{ correspond à la température moyenne mensuelle}$$

C = coefficient de correction en fonction de la longueur d'ensoleillement (dans le cas présent, cette valeur est fixé à 16).

Tableau 4.6 Données météorologiques de la station de Farnham pour 2010.

Mois	Précipitations mensuelles totales (mm)	Température moyenne mensuelle (°C)	Évaporation potentielle (mm)
Janvier	69,0	-6,8	0
Février	35,2	-4,8	0
Mars	81,4	3,0	10,8
Avril	99,8	9,0	39,1
Mai	57,8	15,1	71,7
Juin	210,4	18,0	88,1
Juillet	69,2	22,7	115,5
Août	123,6	20,1	100,2
Septembre	153,7	16,6	80,1
Octobre	85,7	8,1	34,6
Novembre	100,2	2,8	10,0
Décembre	108,1	-6,5	0
Moyenne	-	8,1	-
Total	1194,1	-	550,1

4.4.2 Droite météorique, valeurs $\delta^{18}\text{O}$ des précipitations et du nitrate des sols

La droite météorique a été compilée à partir des précipitations recueillies mensuellement à Bromont et Granby (figure 4.1). La droite montre la relation existant entre les rapports isotopiques du deutérium et de l'oxygène. Les valeurs isotopiques de l'eau des précipitations sont influencées par la température atmosphérique. En hiver, ces valeurs sont normalement plus faibles qu'en été autant pour les rapports isotopiques de l'oxygène que pour ceux de l'hydrogène. Sur la figure 4.1, les valeurs hivernales se situent dans la partie gauche inférieure et les valeurs estivales, dans la partie droite supérieure.

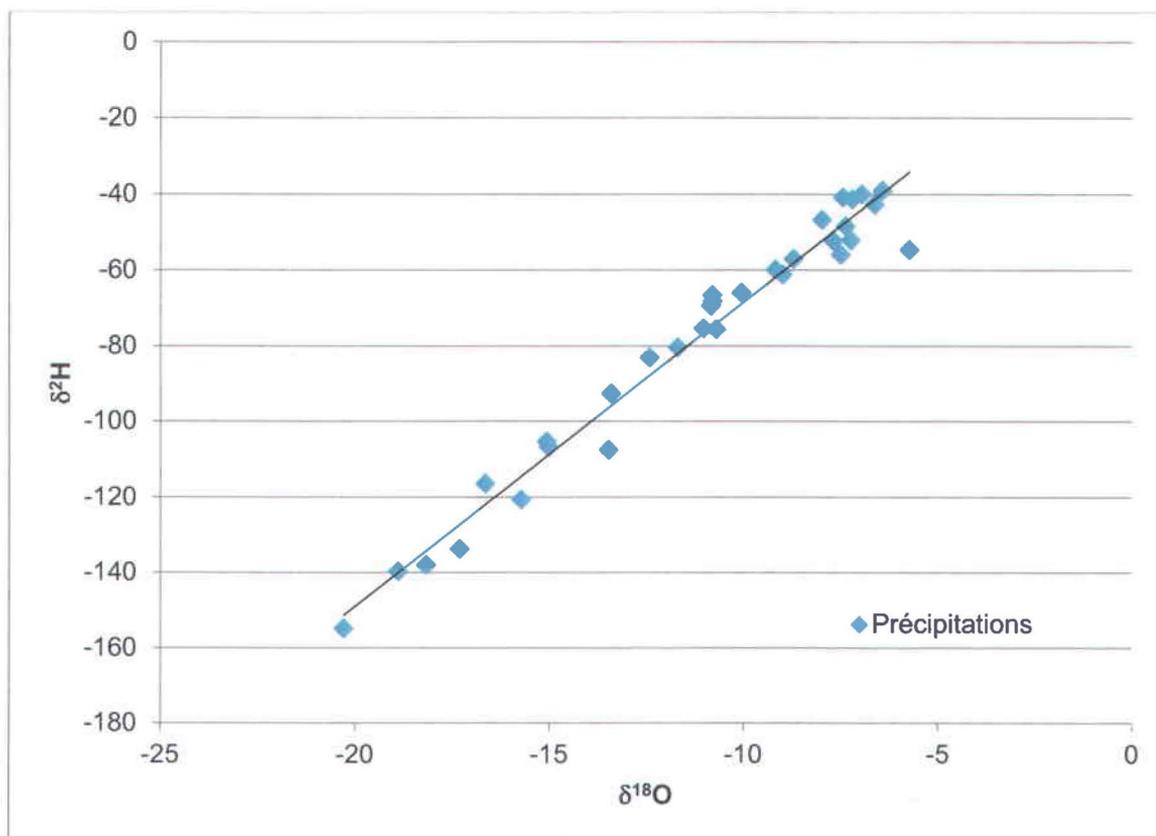


Figure 4.1 Droite météorologique régionale

Les valeurs moyennes mensuelles des valeurs $\delta^{18}\text{O}$ sont utilisées pour le calcul du rapport $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ issu de la nitrification dans les sols à partir de l'équation 6. On y présume que l'eau utilisée par les bactéries a la même signature que l'eau météorologique (Wassenaar, 1995; Savard *et al.*, 2007). Les données se rapportent à la période allant de juillet 2010 à novembre 2011. L'équation 6 exprime la valeur $\delta^{18}\text{O}$ du nitrate telle qu'attendue :

$$\delta^{18}\text{O}_{(\text{NO}_3)} = 2/3 \delta^{18}\text{O}_{(\text{H}_2\text{O})} + 1/3 \delta^{18}\text{O}_{(\text{O}_2)} \quad (\text{éq. 6})$$

Les valeurs $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ mensuelles estimées à partir de l'équation (6) se situent entre -5,2 ‰ en janvier et +3,4 ‰ en avril (tableau 4.7). Ces valeurs serviront de repères pour l'interprétation des valeurs $\delta^{18}\text{O}$ du nitrate extrait des sols, des eaux souterraines et de surface.

Tableau 4.7 Valeurs moyennes mensuelles $\delta^{18}\text{O}$ obtenues pour les eaux météoriques de Bromont et Granby et valeurs $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3$ estimées sur une base théorique pour la nitrification microbienne dans le sol entre juillet 2010 et juin 2011.

Mois	$\delta^{18}\text{O}\text{-H}_2\text{O}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3$ estimée pour la nitrification (‰)
Juillet	-7,4	2,9
Août	-9,6	1,4
Septembre	-8,1	2,4
Octobre	-13,1	-0,9
Novembre	-10,6	0,7
Décembre	-15,8	-2,7
Janvier	-19,6	-5,2
Février	-17,7	-4,0
Mars	-14,6	-1,9
Avril	-6,6	3,4
Mai	-7,3	2,9
Juin	-7,8	2,6
Moyenne	-11,5	0,1

4.5 Concentrations et rapports isotopiques du nitrate dans l'eau souterraine

Un total de 28 puits répartis dans les deux bassins versants à l'étude ont été échantillonnés pour ce projet, auxquels s'ajoutent 9 puits supplémentaires échantillonnés dans le cadre du projet de Châtelaine Beaudry sur la géochimie régionale de l'eau souterraine (annexe VI). Parmi ces puits, 12 se situent dans l'aquifère granulaire et 16 autres puisent leur eau dans l'aquifère fracturé. Lorsque disponibles, les élévations du niveau de l'eau, de la profondeur du puits et de la profondeur au roc ont été documentées. Les paramètres mesurés par la sonde YSI lors de la purge des puits comme le pH, le potentiel oxydoréducteur, la conductivité et le taux d'oxygène dissous sont aussi mentionnés (annexe VI). La figure 4.2 montre l'emplacement des puits et les concentrations de nitrate associées.

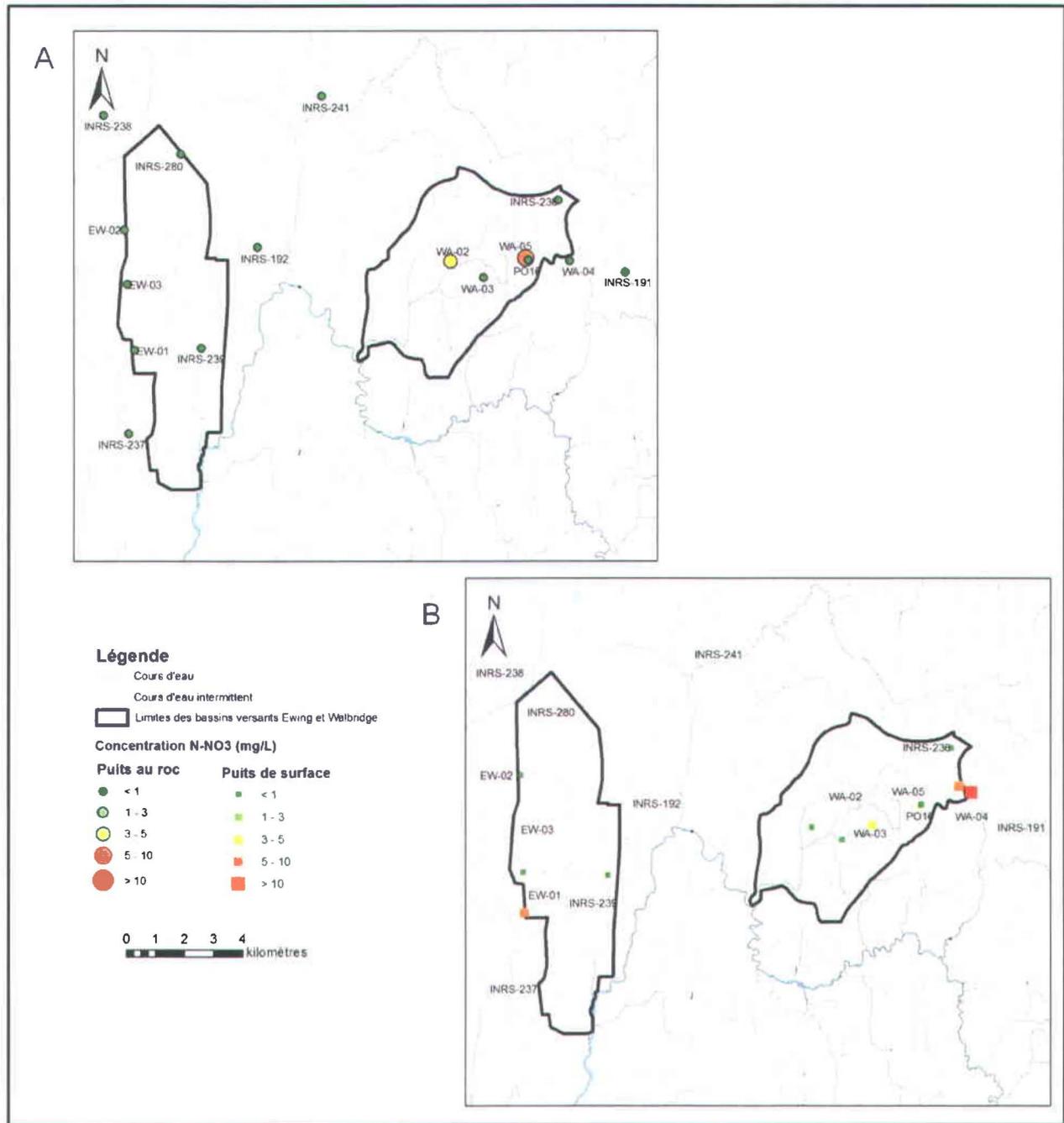


Figure 4.2 Concentration de nitrate dans les eaux souterraines de l'aquifère fracturé (A) et granulaire (B).

Dans le secteur du ruisseau Ewing, où l'eau souterraine a été échantillonnée dans 5 piézomètres (X01, X02a, X02b, X03 et X04) et 5 puits résidentiels au roc (EW-01 à EW-03, INRS-239 et INRS-280), les concentrations de nitrate dans l'eau souterraine sont inférieures seuil de détection (annexe VII), excepté dans le piézomètre X04 (6,9 mg N-NO₃/L; figure 4.2b). Le nitrate de l'eau souterraine de ce site se caractérise par des valeurs isotopiques de +11,4 ‰

pour l'azote et de +2,4 ‰ pour l'oxygène. En raison des faibles concentrations, les rapports isotopiques du nitrate dissous n'ont pu être examinés que pour ce site (annexe VII).

Dans le bassin du ruisseau Walbridge, l'eau souterraine a été prélevée dans 7 puits résidentiels dont 5 forés dans le roc (WA-02 à WA-05 et INRS-236) et 2 dans les dépôts de surface (WA-01 et INRS-240) ainsi que dans 5 piézomètres (X05 à X09) et 1 puits d'observation de l'aquifère rocheux (PO-16). La concentration de N-NO₃ est significative dans 2 puits au roc (WA-02 et WA-05) et 3 puits de surface (X06, X08 et WA-01). Au site X08, la concentration est supérieure à 10 mg N-NO₃ /L (annexe VII). Les valeurs isotopiques associées aux sites X08 et WA-02 sont élevées par rapport aux résultats obtenus ailleurs ($\delta^{15}\text{N}$ +16,7 ‰ et +15,7 ‰ et $\delta^{18}\text{O}$ +6,7 ‰ et +2,3 ‰ pour les sites X08 et WA-02, respectivement). Enfin, les 5 puits résidentiels au roc situés à l'extérieur des limites des deux bassins versants (INRS-191, INRS-192, INRS-237, INRS-238 et INRS-241) ne contenaient que peu ou pas de nitrate (annexe VII).

Au total, les valeurs isotopiques du nitrate de l'eau souterraine n'ont pu être déterminées que pour 6 des 28 sites. Les valeurs moyennes des rapports isotopiques mesurés de l'eau souterraine sont de $+0,7 \pm 4,2$ ‰ pour le rapport $\delta^{18}\text{O}$ et de $+11,2 \pm 4,2$ ‰ pour le rapport $\delta^{15}\text{N}$ (tableau 4.8).

Tableau 4.8 Moyennes et écart-types des valeurs isotopiques et des concentrations du nitrate.

Période d'échantillonnage	Paramètres*	Eau souterraine n = 6	Sols n = 15	Eau de surface n = 3
Août 2010	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	11,2 ± 4,2	ND	ND
	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	0,7 ± 4,2	ND	ND
	Concentration (mg N _{NO3} /L)	6,3 ± 2,4	ND	ND
Octobre 2010	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	ND	10,7 ± 5,8	10,3 ± 5,7
	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	ND	2,7 ± 4,7	4,37 ± 2,9
	Concentration (mg N _{NO3} /L)	ND	11,4 ± 10,2	0,80 ± 1,0
Décembre 2010	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	ND	11,6 ± 12,0	7,4 ± 0,8
	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	ND	-2,2 ± 8,4	-0,5 ± 1,7
	Concentration (mg N _{NO3} /L)	ND	9,2 ± 6,1	5,1 ± 1,2
Mai 2011	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	ND	10,8 ± 7,5	8,1 ± 1,9
	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	ND	-2,1 ± 5,0	-1,4 ± 2,2
	Concentration (mg N _{NO3} /L)	ND	7,0 ± 3,9	3,1 ± 1,0

* Les valeurs calculées incluent seulement les sites où des valeurs isotopiques ont pu être mesurées. Les concentrations sous la limite de détection ne sont donc pas comprises dans ces moyennes.

4.6 Concentrations et rapports isotopiques du nitrate dans l'eau de surface

L'eau de surface a été échantillonnée à trois reprises à proximité des piézomètres X02, X06 et X08 (figure 3.2a) afin d'être analysée pour ses concentrations en nitrate et ses valeurs isotopiques.

Dans tous les ruisseaux, on remarque que les concentrations sont à leur plus bas en octobre et à leur plus haut en décembre. L'amplitude de ces variations est plus grande dans les cours d'eau R02 (0,28 à 6,12 mg/L N-NO₃) et R06 (0,18 à 5,44mg/L N-NO₃) que dans le cours d'eau R08 (1,94 à 3,74 mg/L N-NO₃). Les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{15}\text{N}$ sont plus élevées en octobre pour les ruisseaux R02 et R08 (annexe VII).

Dans le ruisseau R06, la valeur $\delta^{18}\text{O-NO}_3$ en octobre est très haute (+7,5 ‰) comparativement aux résultats obtenus dans les eaux de surface à cette même période (valeur moyenne de +0,8 ‰) et pour les eaux souterraines (valeur moyenne de +0,7 ‰) (tableau 4.8). Elle est aussi plus élevée que la valeur associée au nitrate des sols (valeur moyenne de +2,7 ‰) et à la valeur estimée à partir des eaux météoriques pour la nitrification dans le sol (tableau 4.8, valeur de +2,4 ‰ pour le mois de septembre). La valeur $\delta^{15}\text{N}$ du nitrate dissous dans l'eau de ce ruisseau pour le mois d'octobre est de +4,9 ‰. Cette valeur s'éloigne également des rapports moyens obtenus pour le nitrate des sols (valeur moyenne de +10,7 ‰), du nitrate des cours d'eau (valeur moyenne de +10,3 ‰) et de l'eau souterraine (valeur moyenne de +11,2 ‰).

Par ailleurs, on remarque que les écarts de valeurs isotopiques $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ des eaux de surface sont plus importants pour les échantillons pris en octobre (+10,3 ± 5,7 ‰) que pour ceux de décembre (+7,4 ± 1,7 ‰) et de mai (+8,1 ± 1,9 ‰ ; tableau 4.8). Pour les rapports isotopiques de l'oxygène, on observe un écart moins important entre les valeurs mesurées lors d'une même période. Les différences sont plutôt manifestes entre les périodes d'échantillonnage : en octobre (+4,4 ± 2,9 ‰) en décembre (-0,5 ± 1,7 ‰) et en mai (-1,4 ± 2,2 ‰) (tableau 4.8).

4.7 Concentrations et rapports isotopiques du nitrate dans les sols

Suite à un premier sondage à la tarière à chacun des neuf sites en date du 25 septembre 2010, il a été décidé que le sol du site X03 ne serait pas échantillonné en raison de son important contenu en argile (tableau 4.2). Par ailleurs, les concentrations de nitrate dans le sol étaient insuffisantes pour permettre l'analyse des isotopes stables des sites X02 et X09. Les

échantillons issus du site X05 ont permis de procéder à trois analyses isotopiques seulement, ce qui ne suffit pas pour étudier le cycle sol-aquifère de l'azote à ce site. Les analyses isotopiques présentées dans cette section portent donc uniquement sur les sites X01, X04, X06, X07 et X08 et sont regroupées en fonction du degré de drainage naturel des sites tel qu'indiqué au tableau 4.2.

4.7.1 Sol bien drainé

Cette catégorie ne comprend que le site X04, en rouge sur les figures 4.3 à 4.5. Un sol bien drainé répond à trois critères : l'eau du sol provient des précipitations, l'eau excédentaire se retire facilement, mais lentement, et la nappe phréatique est absente du premier mètre (Robitaille et Allard, 1997).

On constate peu de variabilité de la valeur $\delta^{15}\text{N}$ à l'intérieur du profil et entre les saisons. On remarque cependant que le rapport isotopique de l'azote est légèrement plus élevé à 30 cm en octobre et que le profil s'inverse en mai (figure 4.3). Les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ montrent une tendance à la diminution vers le bas de profil, peu importe la saison, et des valeurs nettement différentes entre chaque période d'échantillonnage, les plus basses étant celles observées en décembre et les plus élevées en octobre (figure 4.4). Le profil de concentration en nitrate s'inverse tout comme celui des rapports $\delta^{15}\text{N}$, c'est-à-dire qu'en octobre, la concentration la plus élevée se situe à 30 cm et qu'en mai, le maximum apparaît à 90 cm (figure 4.5).

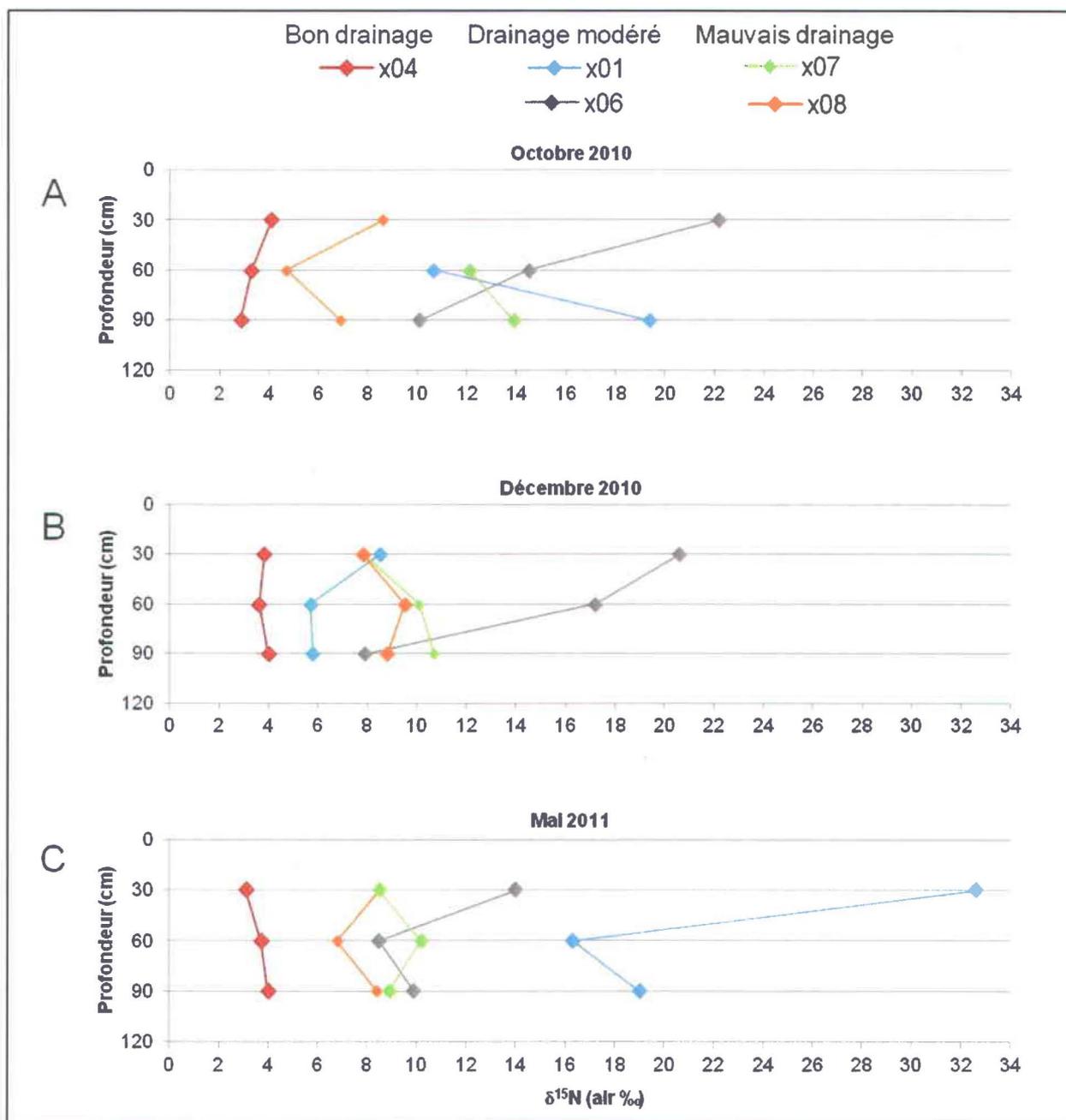


Figure 4.3 Profils des valeurs $\delta^{15}\text{N}$ du nitrate dans les sols pour les cinq sites pour les mois d'octobre (A), de décembre (B) et de mai (C).

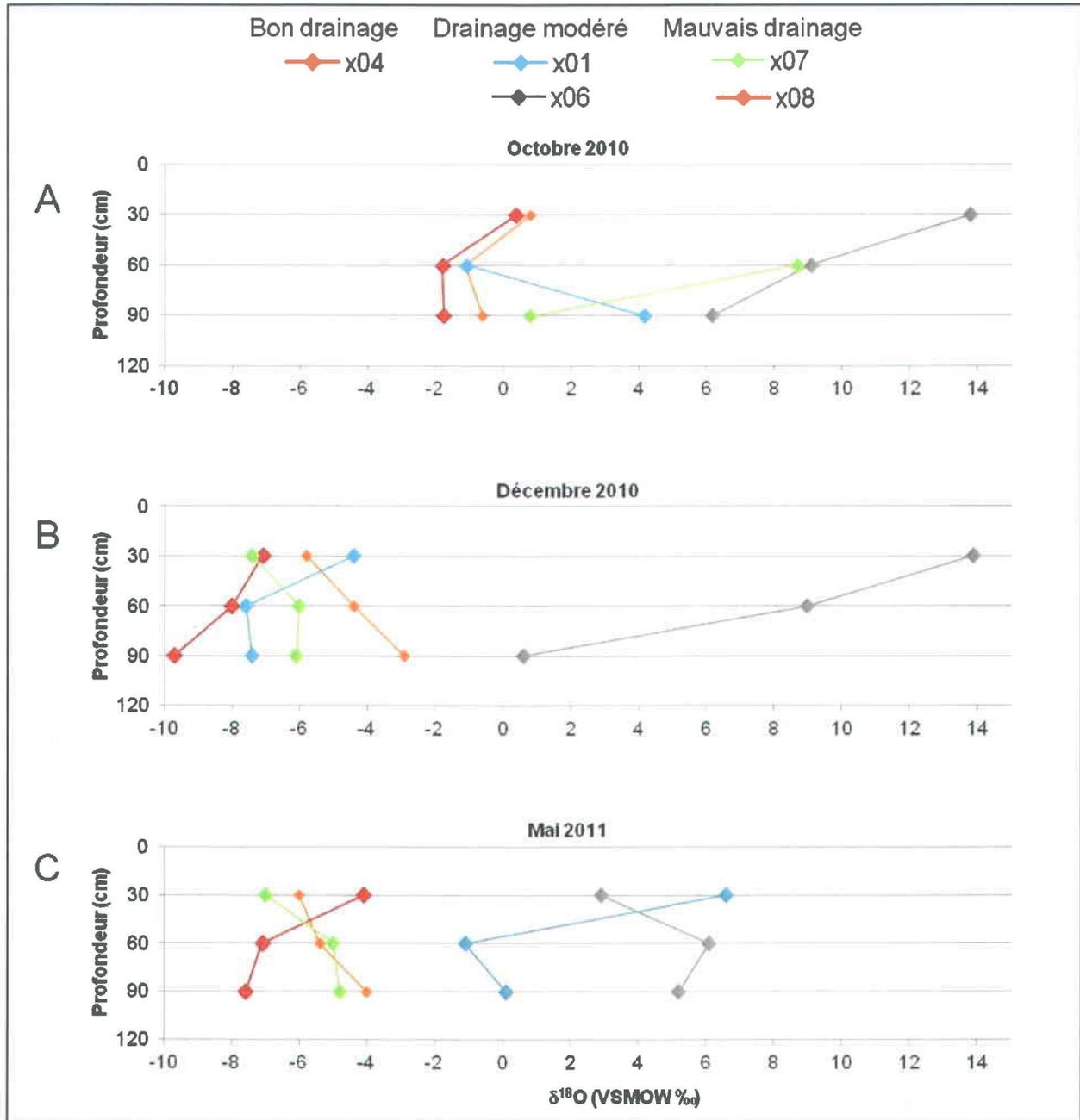


Figure 4.4 Profils des valeurs $\delta^{18}\text{O}$ du nitrate dans les sols pour les cinq sites pour les mois d'octobre (A), de décembre (B) et de mai (C).

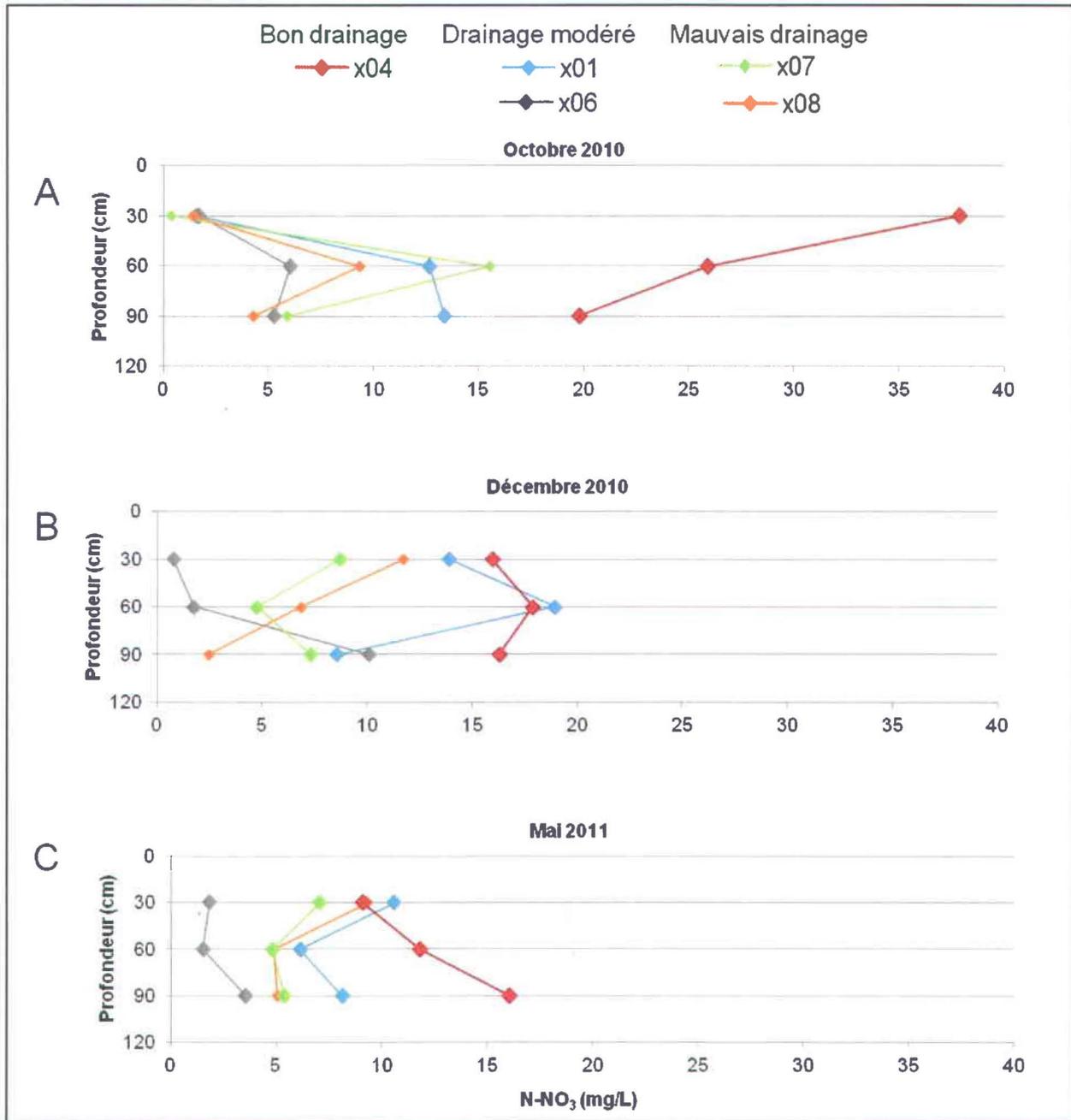


Figure 4.5 Profils de concentration du nitrate dans les sols pour les cinq sites pour les mois d'octobre (A), de décembre (B) et de mai (C).

4.7.2 Sols au drainage modéré

Les sites X01 (Ewing) et X06 (Walbridge) ont été définis comme étant modérément drainés (tableau 4.2). Pour que le drainage soit considéré modéré, l'eau du sol doit principalement provenir des précipitations, l'évacuation de l'eau excédentaire doit être plutôt lente et la nappe

phréatique ne doit généralement pas être visible dans le premier mètre (Robitaille et Allard, 1997). La présence de marques de gleyification à 80 cm de profondeur dans ces deux profils (tableau 4.2) et le bas du profil saturé au site X01 indiquent que la nappe phréatique y oscille de façon intermittente avec des périodes prolongées de saturation périodique ou permanente sous des conditions réductrices. La saturation d'eau peut être due soit à une nappe phréatique élevée ou à l'accumulation temporaire d'eau au-dessus d'une couche relativement imperméable ou les deux (Agriculture et agroalimentaire Canada, 2002).

Au site X01, les valeurs isotopiques maximales sont atteintes à 90 cm de profondeur en octobre ($\delta^{15}\text{N} = +19,4 \text{ ‰}$ et $\delta^{18}\text{O} = +4,2 \text{ ‰}$) alors que c'est à 30 cm qu'on les retrouve en mai ($\delta^{15}\text{N} = +32,6 \text{ ‰}$ et $\delta^{18}\text{O} = +6,2 \text{ ‰}$). Le profil du site X01 montre une augmentation des valeurs isotopiques et de la concentration vers le bas du profil en octobre et une inversion de la tendance en décembre (où l'on retrouve cependant une concentration élevée de nitrate à 60 cm de profondeur). En mai, les valeurs sont maximales à 30 cm et diminuent rapidement à 60 cm pour remonter quelque peu à 90 cm. À cette période, les rapports $\delta^{15}\text{N}$ sont beaucoup plus élevés qu'à tous les autres sites d'échantillonnage (figure 4.3c).

Par contre, au site X06, les valeurs isotopiques maximales se trouvent toujours à 30 cm et elles diminuent vers le bas du profil alors que la concentration suit la tendance inverse. Ces valeurs sont de $+22,2 \text{ ‰}$ pour le rapport $\delta^{15}\text{N}$ et $+13,8 \text{ ‰}$ pour le rapport $\delta^{18}\text{O}$ à 30 cm en octobre (annexe VII). À 90 cm, les valeurs diminuent à $+10,1 \text{ ‰}$ pour le rapport $\delta^{15}\text{N}$ et à $+6,2 \text{ ‰}$ et pour le rapport $\delta^{18}\text{O}$. Les valeurs sont du même ordre de grandeur en décembre sauf pour l'oxygène, qui à 90 cm, est beaucoup plus bas qu'en octobre (figure 4.4). Le seul accroc à cette tendance est le profil des rapports isotopiques de l'oxygène en mai qui, à 30 cm, est inférieur au reste du profil ($+2,9 \text{ ‰}$ comparé à $+6,1 \text{ ‰}$ et à $+5,2 \text{ ‰}$ à 60 et 90 cm). Les valeurs $\delta^{15}\text{N}$ y sont aussi moins élevées qu'en décembre et en octobre ($+14,0 \text{ ‰}$ à 30 cm).

4.7.3 Sols mal drainés

Les sites X07 et X08, tous deux dans le bassin versant du ruisseau Walbridge, sont mal drainés (figures 4.3 à 4.5). Des marques de gleyification sont visibles dans le haut du profil de ces deux sites, soit à 20 cm de profondeur au site X07 et à 30 cm au site X08 (tableau 4.2). Le mauvais drainage se caractérise par la présence d'eau dans le sol provenant des eaux souterraines et des précipitations, un sol très humide où l'on observe un excès d'eau toute l'année et une nappe

phréatique qui atteint fréquemment la surface (Robitaille et Allard, 1997). Lors de l'échantillonnage du site X08, ce profil était saturé d'eau à partir de 80 cm de profondeur.

Pour les deux sites en question, les profils obtenus pour les valeurs $\delta^{15}\text{N}$ sont assez variables et il est assez difficile d'y distinguer une tendance claire, que ce soit en lien avec la profondeur ou avec la saison, bien qu'il y ait en général une cohérence des résultats de ces deux sites (figure 4.3). Au site X08, ces valeurs sont minimales à 60 cm de profondeur (octobre et mai) et au site X07, à 30 cm (décembre et mai). Les valeurs sont nettement plus élevées dans le profil X07 que dans le profil X08 en octobre. Cette différence s'amenuise en décembre et en mai, au point où les valeurs $\delta^{15}\text{N}$ à 30 cm y sont identiques. On peut noter que les rapports $\delta^{15}\text{N}$ du site X07 sont plus élevés en octobre et diminuent en décembre pour demeurer similaires en mai. Au site X08, les valeurs $\delta^{15}\text{N}$ sont plus faibles en octobre et augmentent en décembre où elles sont semblables à celles du site X07.

En octobre, les profils des rapports $\delta^{18}\text{O}$ montrent une tendance à la baisse vers le bas du profil (figure 4.4). Cette tendance s'inverse pour les mois de décembre et mai. Le site X07 possède les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ les plus élevées lors de l'échantillonnage d'octobre (+8,7 et +0,8 ‰ à 60 et 90 cm) alors qu'elles sont plus basses et moins variables au site X08 (+0,8, -1,1 et -0,6 ‰ à 30, 60 et 90 cm, respectivement). Les profils deviennent moins variables par la suite comme le montrent les valeurs obtenues pour décembre et mai (annexe VII et figure 4.4) et on observe que les valeurs ont tendance à être plus basses au site X07 qu'au site X08.

Les concentrations varient de manière similaire. Aux deux sites, on remarque que la concentration maximale est atteinte à 60 cm au mois d'octobre alors que la concentration minimale se trouve à 30 cm (figure 4.5). En décembre, les concentrations deviennent maximales à 30 cm aux deux sites. Elles diminuent de façon régulière dans le profil X08, mais dans le profil X07 elles diminuent pour ensuite augmenter de nouveau à 90 cm. En mai, elles sont toujours maximales à 30 cm et les valeurs sont similaires plus bas dans le profil.

4.8 Écart entre les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ prédites et mesurées

Dans plusieurs cas (figure 4.4), on remarque que le rapport $\delta^{18}\text{O}$ du nitrate est inférieur à celui prédit par l'équation 6 qui suppose qu'un atome d'oxygène du nitrate provient de l'air et deux atomes proviennent de l'eau. Les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ attendues pour la nitrification dans le sol devraient se situer autour de +2,4 ‰ en octobre, +0,7 ‰ en décembre et +3,4 ‰ en mai (tableau 4.7). Puisque l'échantillonnage des sols avait lieu dans les premiers jours du mois, les

valeurs du nitrate échantillonné ont été associées à celles du mois précédent. Par exemple, le nitrate échantillonné le 9 octobre devrait posséder un rapport $\delta^{18}\text{O}$ s'apparentant au nitrate formé à partir de l'eau météorique de septembre.

La figure 4.6 illustre ces écarts par rapport à la valeur prédite. Ces écarts sont en moyenne de l'ordre de +0,5 ‰ en octobre, -4,2 ‰ en décembre et -5,1 ‰ en mai et ils sont encore plus grands si on exclut le site X06 de cette observation (-1,5 ‰ pour octobre, -7,0 ‰ pour décembre et -6,8 ‰ pour mai). Les écarts négatifs sont plus importants au site X04 et les écarts positifs, au site X06.

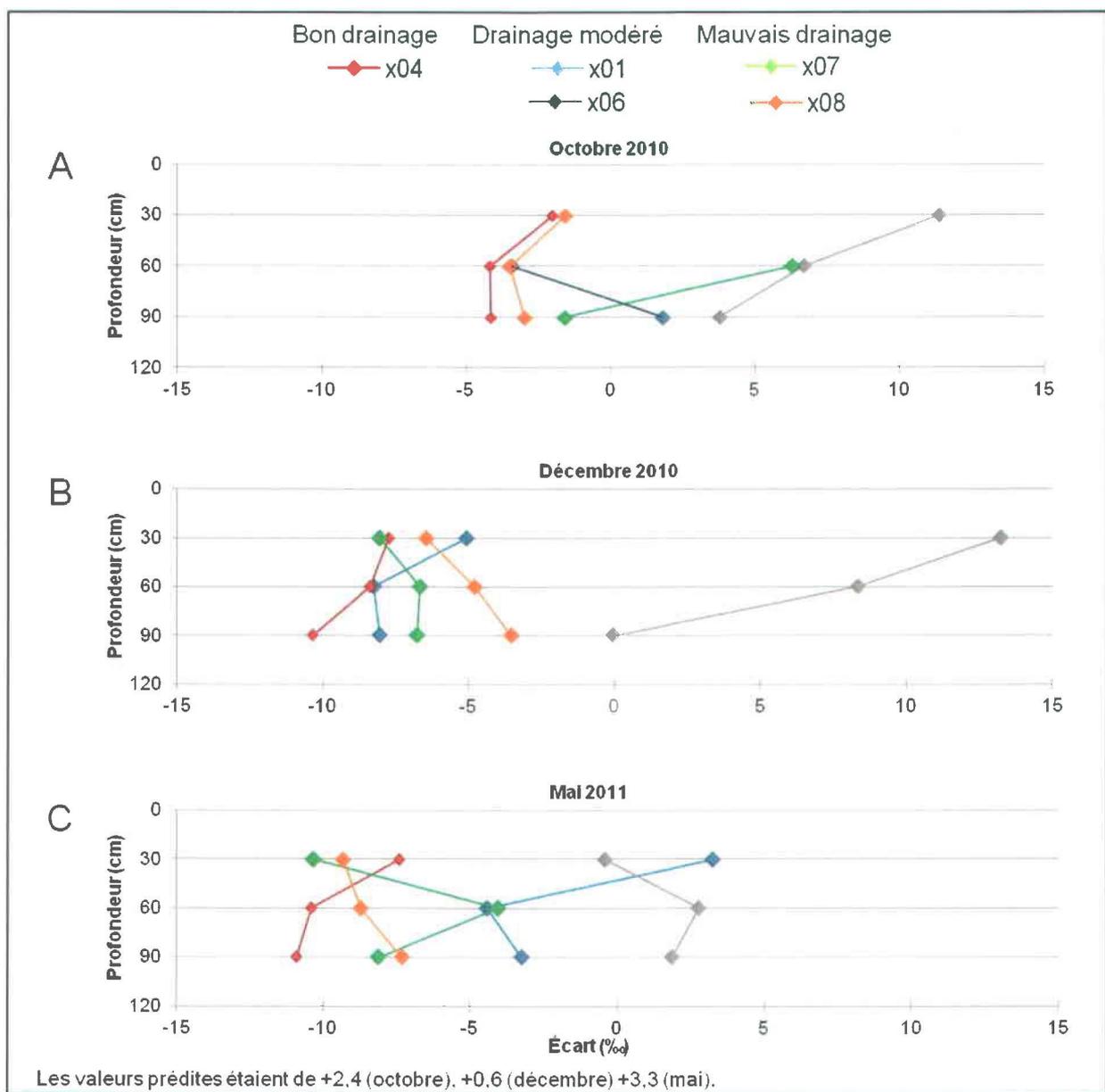


Figure 4.6 Écart entre la valeur $\delta^{18}\text{O}$ du nitrate prédite et la valeur mesurée dans le profil de sol.

On remarque qu'en décembre, les valeurs isotopiques de l'oxygène se regroupent davantage en-dessous de la valeur prédite alors qu'il existe plus d'étalement en octobre et en mai. En mai, les écarts sont plus importants qu'en décembre pour les sites X04, X07 (sauf à 60 cm) et X08. Au site X01, ils se sont amenuisés par rapport aux deux autres périodes d'échantillonnage.

4.9 Résultats de modélisation avec Agriflux

Dans cette section, le terme « lessivage » sera utilisé comme synonyme du terme « infiltration » puisque c'est ainsi qu'Agriflux dénomme les flux d'eau qui s'infiltrent vers l'aquifère. Les résultats fournis par Agriflux représentent les flux d'eau exportés par lessivage (infiltration) ou ruissellement (en mm) ainsi que les flux de nitrate associés (kg N-NO₃/ha). Le logiciel donne également la concentration de nitrate dans les eaux (mg N-NO₃/L) et le contenu en N-NO₃ (kg/ha) des sols.

Les résultats présentés s'appliquent à la période débutant le 1^{er} janvier 2010 et allant jusqu'à la fin de la simulation, en mai 2011. Ils font abstraction de la période antérieure, bien que celle-ci ait été modélisée à des fins d'échauffement. Ils se rapportent aux cinq sites où les concentrations de nitrate dans les sols étaient suffisantes pour permettre des analyses isotopiques, c'est-à-dire, les sites X01, X04, X06, X07 et X08.

4.9.1 Flux d'eau exportés

Les précipitations sur la région totalisent 1194 mm pour l'année 2010 et l'évaporation représente 46 % des apports d'eau (tableau 4.6). Les flux d'eau ruisselée et infiltrée simulés sont présentés dans le tableau 4.9. L'infiltration (tableau 4.9) réfère au flux d'eau exporté par lessivage selon Agriflux. Dans le tableau 4.9, cette valeur a été divisée entre le réseau de drain et la recharge de l'aquifère en utilisant les valeurs mentionnées par Deslandes *et al.* (2007) en attribuant 30 % du flux au drainage et 42 % au lessivage (recharge). Les résultats donnés par Agriflux présentent un taux de ruissellement moyen pour les cinq sites équivalent à 32 % des flux d'eau, soit environ 154 mm d'eau, ce qui correspond bien aux valeurs obtenues par Deslandes *et al.* (2007) et Michaud *et al.* (2009a).

Tableau 4.9 Flux d'eau simulés avec Agriflux.

Site	Ruissellement de surface (mm/an)	Infiltration (mm/an)	Drainage (mm/an)	Recharge (mm/an)	Total (mm/an)
X01	98,0	386,4	162,3	224,1	484,3
X04	150,4	378,1	158,8	219,3	528,5
X06	132,2	308,2	129,5	178,8	440,4
X07	227,3	250,1	105,0	145,0	477,4
X08	163,2	310,9	130,6	180,3	474,1
Moyenne	154,2	326,7	137,2	189,5	480,9

La répartition temporelle des transferts d'eau par ruissellement et lessivage permet d'évaluer les moments où l'aquifère reçoit le plus de nitrate (figure 4.7). En moyenne, c'est le mois d'avril, en réponse à la fonte des neiges, qui contribue le plus à la recharge (28,3 % des infiltrations annuelles en moyenne). L'automne et le début de l'hiver (octobre à décembre) représentent une deuxième période d'infiltration importante, ce qui concorde avec les observations d'autres chercheurs sous un climat similaire. L'été, en raison de l'effet de l'évapotranspiration, et l'hiver, en raison de l'accumulation de l'eau en phase solide sur le sol, sont des périodes moins propices au lessivage (Cane et Clark, 1999).

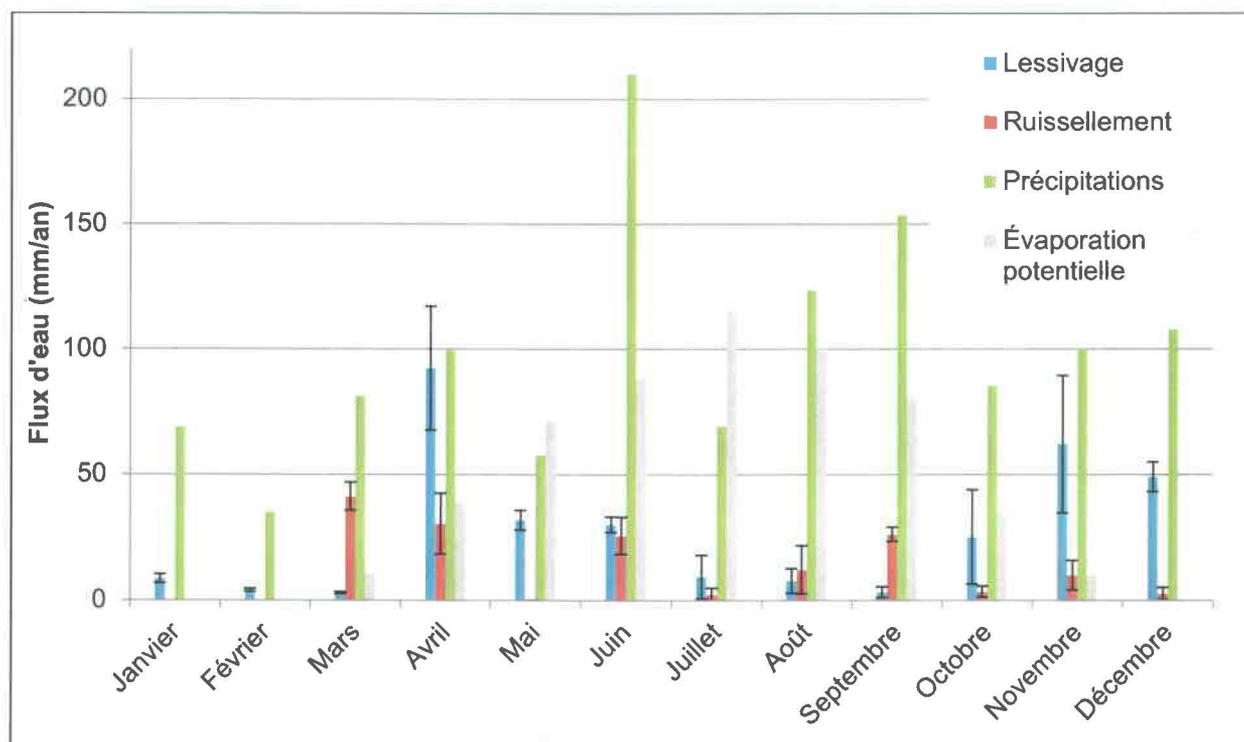


Figure 4.7 Répartition temporelle des flux d'eau moyens en 2010. Les barres d'erreurs pour le lessivage et le ruissellement représentent la variabilité des résultats obtenus pour les différents sites.

4.9.2 Flux et concentrations de nitrate

Les proportions de nitrate transporté (kg N/ha) se distinguent des flux d'eau simulés (tableau 4.10). Le flux de nitrate ruisselé moyen pour l'ensemble des sites correspond à 15 % de la charge annuelle. Il est reconnu que le nitrate est davantage susceptible d'être transporté de manière souterraine (drains, lessivage, écoulement latéral hypodermique) que par ruissellement de surface (Giroux *et al.*, 2002).

Tableau 4.10 Flux de nitrate simulés par Agriflux.

Site	Infiltration (kg N-NO ₃ /ha)	Ruissellement de surface (kg N-NO ₃ /ha)	Total (kg N-NO ₃ /ha)
X01	126,8	2,1	128,9
X04	122,8	8,5	131,3
X06	126,6	18,8	145,4
X07	88,7	34,4	123,1
X08	113,8	38,9	152,7
Moyenne	115,7	20,5	136,3

La répartition temporelle des flux de nitrate lessivés (figure 4.8) est liée à celle des flux d'eau, c'est-à-dire que le printemps et l'automne sont les deux périodes les plus propices à la contamination. La perte de nitrate par ruissellement est cependant plus importante pendant l'été, à cause des épandages en surface des sols.

Le flux de nitrate lessivé n'a pas été divisé comme le flux d'eau présenté au tableau 4.9 car les proportions ne sont pas nécessairement les mêmes. Par exemple, on remarque que le nitrate exporté par ruissellement représente 15 % de la charge annuelle simulée alors que le flux d'eau ruisselé serait de l'ordre de 32 % du flux d'eau simulé total.

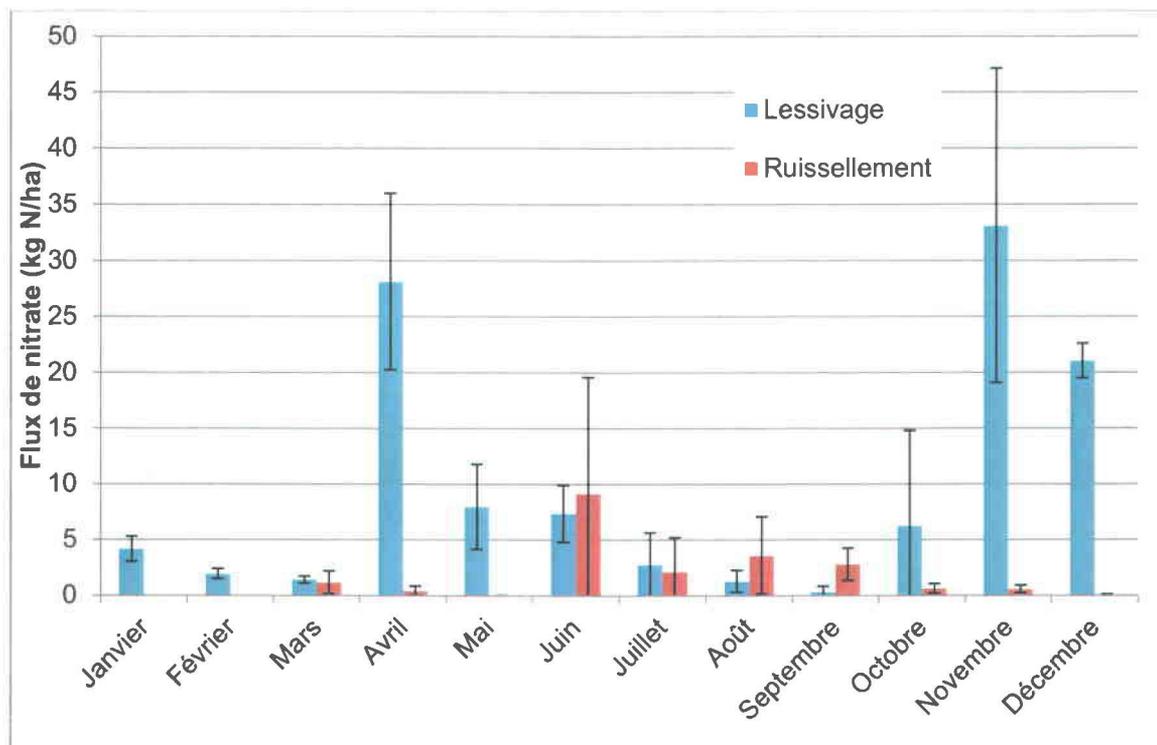


Figure 4.8 Répartition temporelle des flux de nitrate simulés. Les barres d'erreur représentent la variabilité des résultats obtenus pour les différents sites.

Les concentrations de nitrate dans l'eau de lessivage (infiltration), dont une bonne partie contribue à la recharge, sont également simulées par le logiciel. Comme on peut le constater à la figure 4.9, les concentrations simulées sont très élevées (la limite de potabilité de l'eau étant de 10 mg N-NO₃/L). Les concentrations mesurées en août dans l'eau des dépôts de surface sont beaucoup plus faibles que celles des simulations. Ceci peut indiquer qu'il y a une dilution importante dans l'aquifère due à un apport d'eau beaucoup moins concentrée en nitrate provenant de l'amont ou bien qu'une part significative des eaux de lessivage sont en fait évacuées par les drains agricoles.

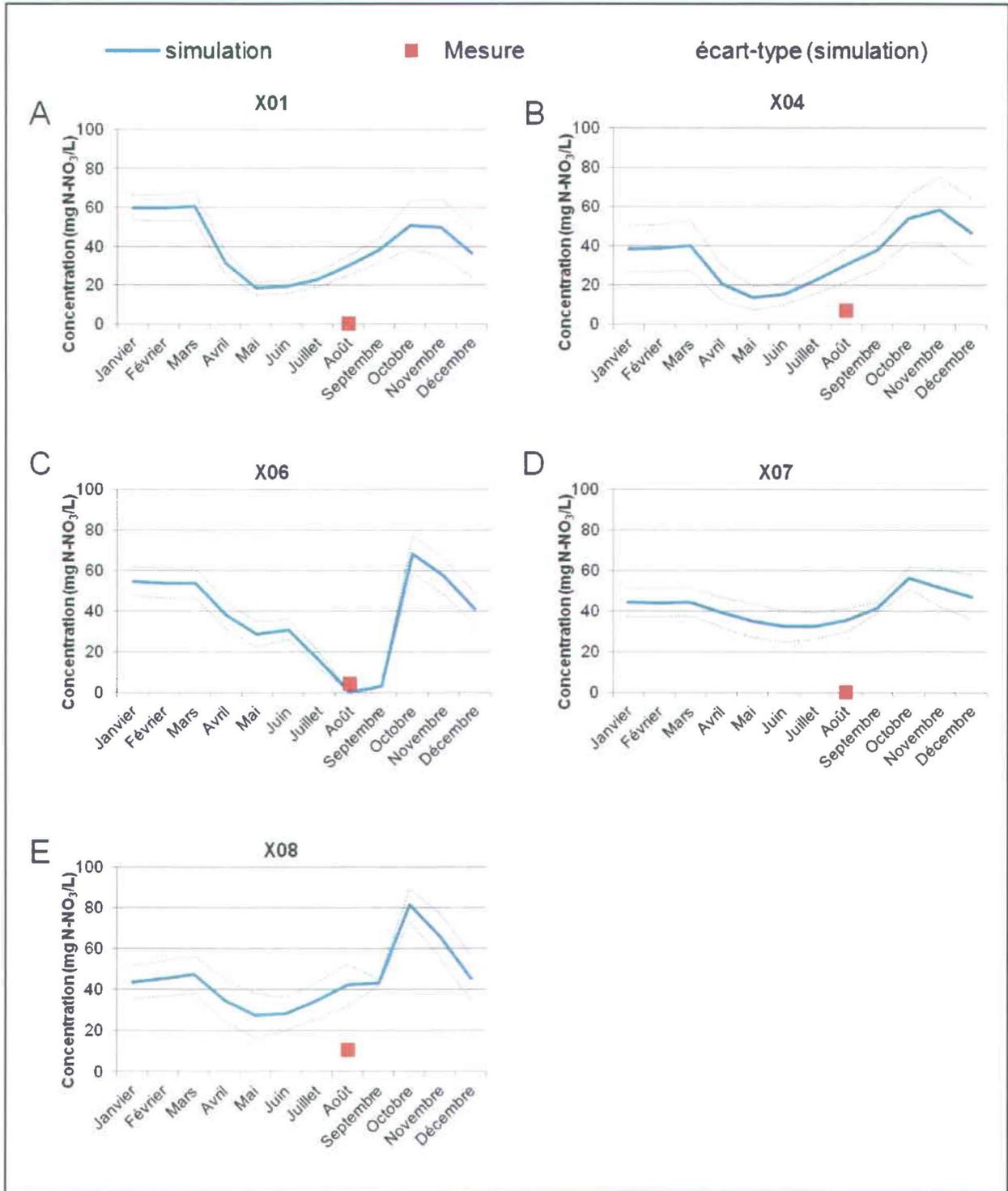


Figure 4.9 Concentrations simulées par Agriflux dans l'eau de lessivage et concentration mesurée en août 2010 dans l'eau des dépôts de surface.

Agriflux peut également calculer la teneur en nitrate dans les sols (figure 4.10). On remarque que les concentrations simulées sont beaucoup plus élevées que les concentrations mesurées dans les échantillons de sol, particulièrement dans la troisième couche. Les teneurs en nitrate

de toutes les couches du site X06 et de la deuxième couche des sites X07 et X08 sont également surestimées.

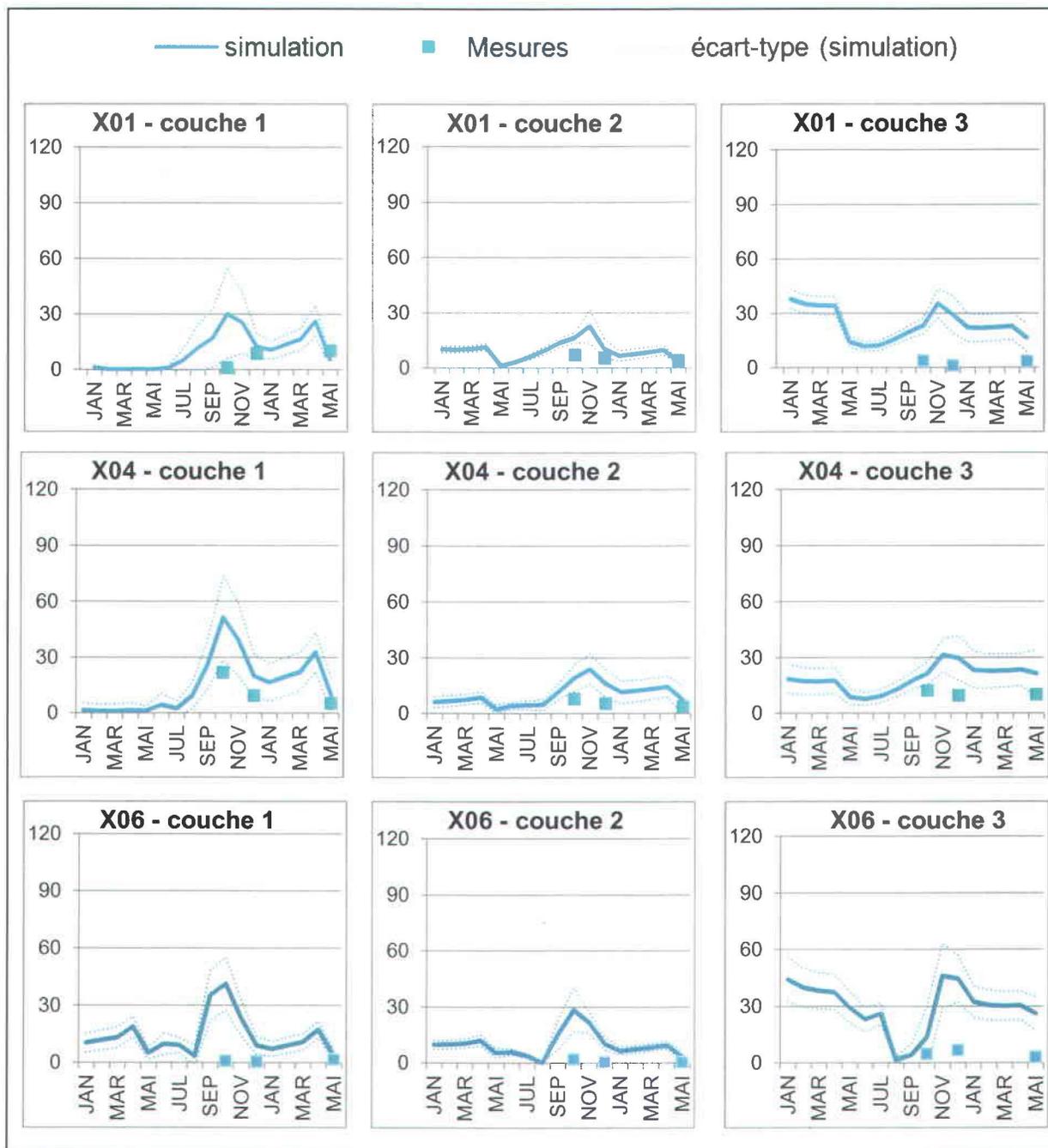


Figure 4.10 Teneurs en nitrate (kg N-NO₃/ha) simulées et mesurées dans les sols des cinq sites modélisés pour les trois horizons.

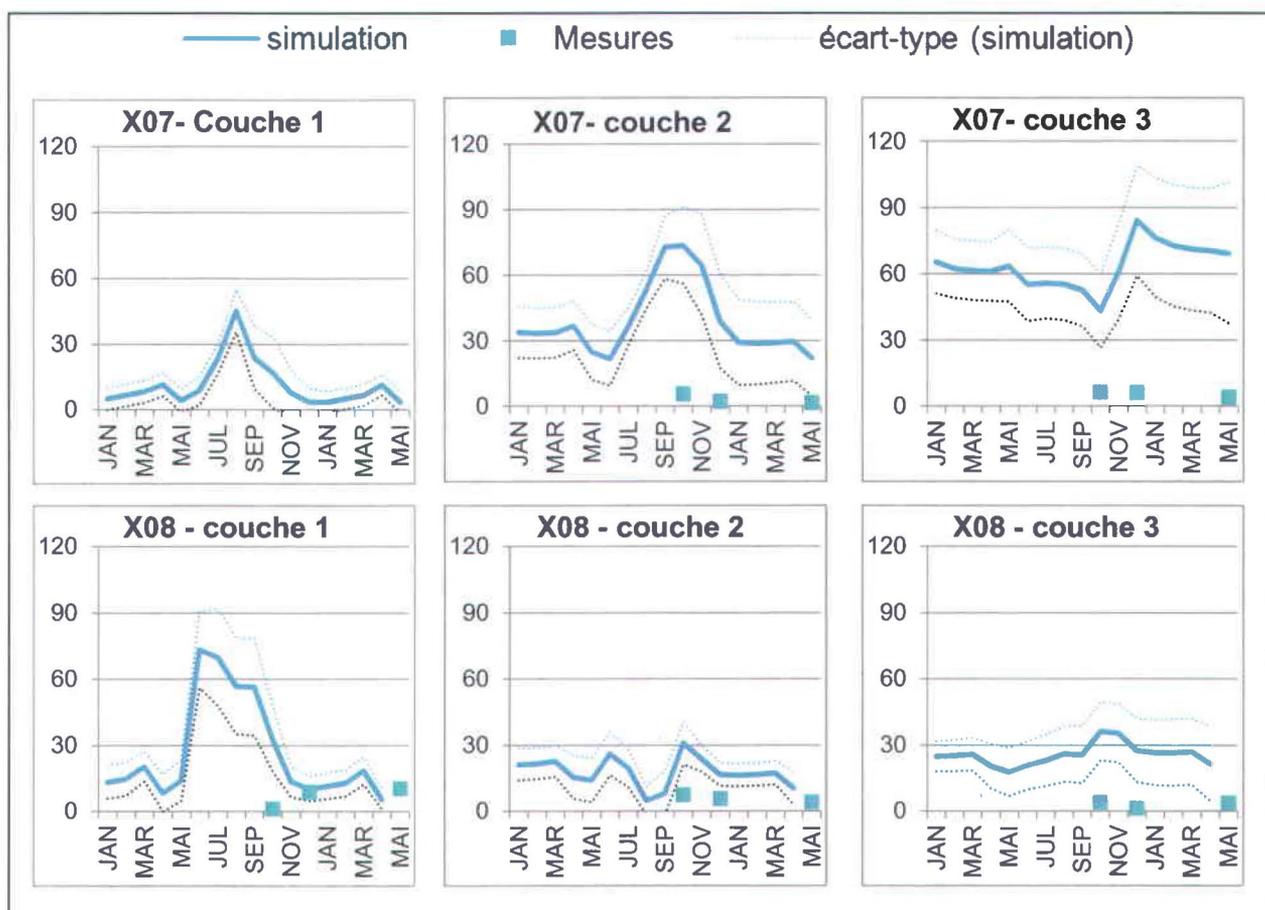


Figure 4.10 (suite) Teneurs en nitrate (kg N-NO₃/ha) simulées et mesurées dans les sols des cinq sites modélisés pour les trois horizons.²

Malgré les disparités entre la teneur en nitrate simulée et la concentration mesurée, il ne faut toutefois pas pour autant douter de la validité de la simulation. En effet, les concentrations mesurées suite à l'extraction à l'eau dépendent de la facilité avec laquelle un sol donné peut être lessivé de cette façon. Il n'est pas réellement étonnant que sur ces sols, contenant une proportion appréciable de particules fines, le lessivage en laboratoire n'est pas extrait tout le nitrate présent dans l'échantillon. De plus, la concentration mesurée en laboratoire sur les solutions d'eau et de nitrate a dû être ajustée en fonction de la teneur en eau mesurée dans les sols, une valeur à laquelle est associée une grande incertitude.

² Pas de mesure de concentration dans la couche 1 du site X07 (moins de 20 cm de profondeur).

CHAPITRE 5 : INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS ET DISCUSSION

5.1 Eaux souterraines

5.1.1 Vulnérabilité

Dans le bassin versant du ruisseau Ewing, les concentrations de nitrate dans l'eau souterraine sont pratiquement nulles (EW-01, EW-02, EW-03, X01, X02, X03, INRS 239, INRS 280) excepté au site X04. Les sites INRS192, INRS 237, INRS 238 et INRS 241, situés dans les environs immédiats du bassin Ewing possèdent eux aussi de très faibles teneurs en nitrate (figure 4.2). Dans ce secteur, l'eau souterraine est donc peu influencée par les épandages agricoles, sauf parfois localement. La majeure partie de ce bassin versant est recouverte de sols imparfaitement drainés ou mal drainés (figure 2.6), ce qui isole l'aquifère rocheux qui est exploité par les puits résidentiels. La contamination de l'aquifère granulaire est néanmoins possible localement comme on le constate au site X04. Ce site est le mieux drainé parmi ceux étudiés, en raison de sa texture sableuse. On y trouve aussi le niveau phréatique le plus bas, à plus de 5 m sous la surface et la nappe y est libre. Cet endroit favorise la recharge de manière très ponctuelle dans l'espace.

Du côté du bassin versant du ruisseau Walbridge, quelques sites sont exempts de nitrate (X05, X07, X09, WA-03, WA-04, INRS 236, INRS 240 ainsi que INRS 191, situé à l'extérieur du bassin – voir figure 4.2) alors que d'autres ont des concentrations importantes (X06, X08, WA-01, WA-02, WA-05) découlant des activités anthropiques. Deux de ces puits (WA-02 et WA-05) puisent l'eau dans l'aquifère rocheux et les trois autres (X06, X08 et WA-01) dans les dépôts de surface. Les puits contaminés par le nitrate sont relativement éloignés l'un de l'autre et les sources de nitrate concernées peuvent donc être distinctes et très locales. Les puits situés dans les dépôts de surface sont souvent plus vulnérables puisqu'ils ne sont généralement pas protégés par une couche imperméable ou semi-perméable dans cette région. Les sites contaminés peuvent aussi refléter une combinaison de facteurs favorisant la contamination : une forte perméabilité des dépôts de surface et une faible profondeur de la nappe (annexe V et tableau 4.2), ainsi que l'absence de scellement du puits qui permettrait une infiltration le long du tubage.

L'atténuation naturelle par la dénitrification dans l'eau souterraine semble peu probable. La teneur en oxygène dissous, mesurée avec la sonde YSI lors de l'échantillonnage ne permet pas

de conclure que les conditions dans l'aquifère sont réductrices (oxygène dissous au-delà de 0,5 mg/L dans la majorité des cas, annexe VI). De plus, les mesures de potentiel oxydoréducteur semblaient peu fiables en raison de leur instabilité lors des lectures.

Dans la région, le drainage des terres agricoles joue un rôle important dans le bilan hydrique. Les écoulements latéraux engendrés par le réseau de drains évacuent une bonne partie de l'eau et des contaminants s'infiltrant dans les sols de la Montérégie vers les cours d'eau, au détriment de la recharge de l'aquifère profond, mais en le préservant, dans une certaine mesure, de la contamination due aux activités agricoles (TechnoRem, 2008; Giroux *et al.*, 2009; Deslandes *et al.*, 2007; Larocque et Pharand, 2010).

L'infiltration de l'eau et du nitrate en solution vers l'aquifère est limitée en de nombreux endroits par la texture fine du sol ou la présence d'un horizon peu perméable. C'est le cas aux sites X03 et X05 où il y a présence d'argile dans des proportions importantes (annexe V). Au site X07, on retrouve un horizon peu perméable (loam argileux, tableau 4.2) qui peut favoriser le développement d'une nappe perchée près de la surface et drainer latéralement une bonne partie de l'eau et du nitrate. Les travaux de doctorat de Jean-Sébastien Gosselin (en cours) ont permis de découvrir la présence de till dense et intact à une profondeur de 1 à 1,5 m sous le till remanié dans la région. Cette couche relativement imperméable favorise le drainage latéral des sols vers les eaux de surface. Par ailleurs, les connaissances déjà existantes sur la texture des sols et les classes de drainage de cette région (figure 2.6) confirment la dominance de dépôts peu perméables (argile ou till) dans ce secteur ce qui favorise le confinement des eaux souterraines.

Les résultats obtenus, selon lesquels la contamination de l'eau souterraine par le nitrate semble plus présente dans le bassin versant du ruisseau Walbridge que dans celui du Ewing, montrent bien que les endroits où les sols sont plus fins et mal drainés favorisent le ruissellement de surface et de sous-surface, ce qui protège les aquifères d'une contamination par les nitrates, mais qui empêche une recharge importante des aquifères rocheux régionaux. La faible vulnérabilité de l'aquifère régional résulte donc vraisemblablement de la faible perméabilité des sols près de la surface, couplée à un réseau de drainage agricole développé.

5.1.2 Identification des sources de nitrate dans les aquifères

Dans le bassin versant Ewing, les rapports isotopiques du nitrate n'ont pu être analysés que pour le site X04 (dépôts de surface). Les valeurs isotopiques de ce site peuvent être associées

à la nitrification de l'azote du lisier de porc utilisé à ce site en août 2010, peu de temps avant l'échantillonnage de l'eau du piézomètre ($\delta^{15}\text{N} = +11,4 \text{ ‰}$ et $\delta^{18}\text{O} = +2,4 \text{ ‰}$; figure 5.1). La présence de ce type de nitrate est facilitée par le drainage rapide dans ce sol aéré qui ne favorise pas les transformations associées à la dénitrification ou au cycle de minéralisation-immobilisation. Contrairement aux fertilisants chimiques, le lisier libère graduellement l'azote qu'il contient, ce qui empêche des pertes rapides par le lessivage, suivi par l'infiltration ou par le ruissellement.

Dans le bassin du ruisseau Walbridge, le nitrate est présent dans l'eau souterraine à cinq endroits. Deux puits au roc, le WA-02 et le WA-05, contenaient suffisamment de nitrate pour les analyses isotopiques. Les valeurs obtenues sont plutôt contrastées (annexe VII). Dans le WA-02, elles sont élevées ($\delta^{15}\text{N} = +15,7 \text{ ‰}$ et $\delta^{18}\text{O} = +2,3 \text{ ‰}$) comparativement au WA-05 ($\delta^{15}\text{N} = +8,6 \text{ ‰}$ et $\delta^{18}\text{O} = -4,1 \text{ ‰}$) ce qui indique des sources de contamination distinctes. Dans le puits WA-02, les valeurs élevées ne peuvent être associées à la dénitrification dans l'aquifère rocheux puisque les conditions y sont oxydantes (annexe VI). La valeur $\delta^{15}\text{N}$ élevée peut donc être associée à du nitrate issu de la minéralisation de lisier. La valeur $\delta^{18}\text{O}$ peut être liée à la nitrification de ce dernier en été. Dans le puits WA-05, la valeur $\delta^{15}\text{N}$ s'apparente à ce qui pourrait être produit à partir de résidus de plantes, alors que la valeur $\delta^{18}\text{O}$ faible pourrait s'expliquer par la nitrification hivernale ou printanière de ces résidus.

Pour l'eau des dépôts de surface (figure 5.1), des valeurs isotopiques sont disponibles pour trois sites. Le premier, le X08, est situé en amont du bassin versant Walbridge et les valeurs obtenues y sont très élevées ($\delta^{15}\text{N} = +16,7 \text{ ‰}$ et $\delta^{18}\text{O} = +6,7 \text{ ‰}$). Au site X08, il est connu que seuls des fertilisants chimiques ont été utilisés en 2010 et qu'aucun épandage n'a eu lieu en 2009. La dénitrification dans l'aquifère semble être un facteur peu probable à ce site car les conditions n'y sont pas propices. La valeur $\delta^{15}\text{N}$ élevée peut découler du nitrate résiduel présent dans le sol qui peut être fortement enrichi en isotopes lourds (Kellmann, 2005). Une autre possibilité est que l'urée utilisée pour la fertilisation à ce site ait été sujette à la volatilisation de l'ammoniac (NH_3), menant à la formation de nitrate dont la valeur $\delta^{15}\text{N}$ serait élevée. La valeur $\delta^{18}\text{O}$ également élevée pourrait être issue du mélange entre le nitrate synthétique et le nitrate formé sur place.

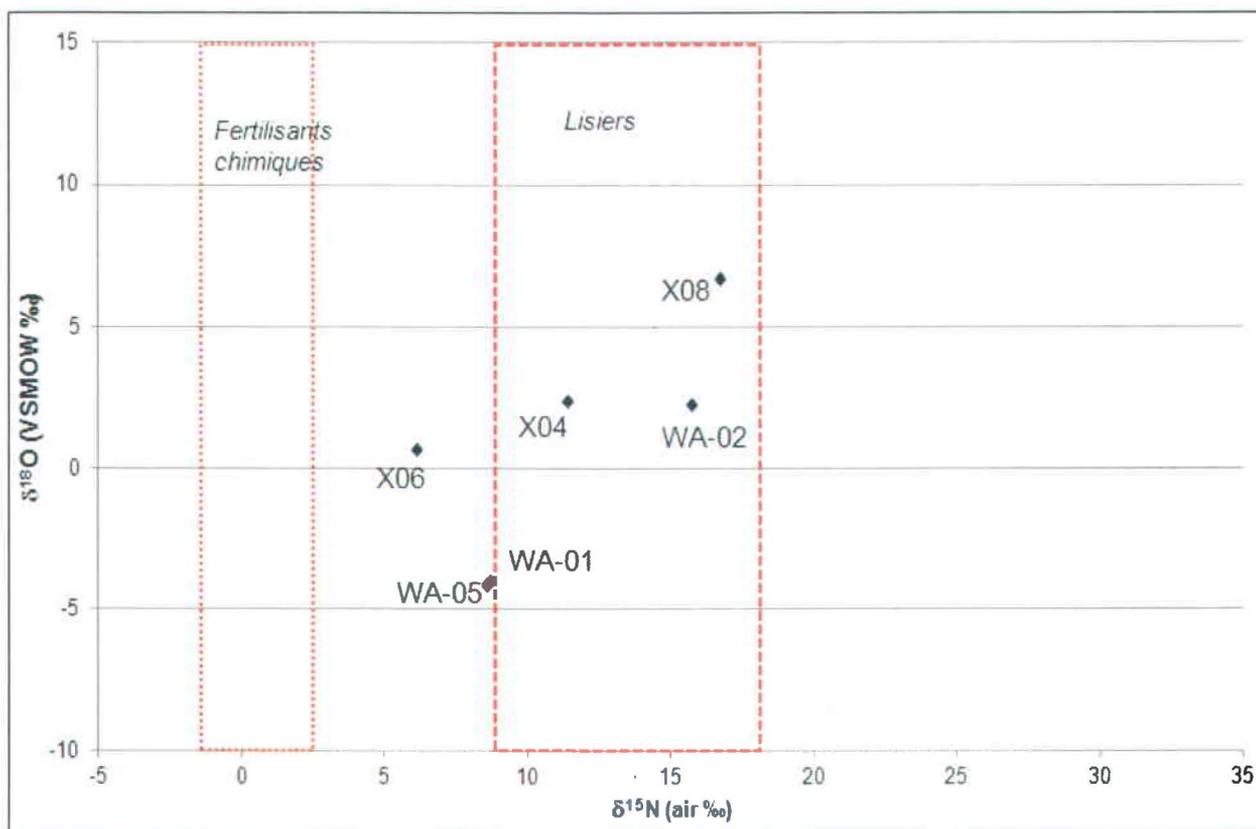


Figure 5.1 Isotopes stables du nitrate dans l'eau souterraine échantillonnée. Les encadrés délimitent les valeurs $\delta^{15}\text{N}$ obtenues pour les fertilisants analysés dans le cadre de cette étude.

Le site WA-01 possède une concentration et des rapports isotopiques identiques à ceux du site WA-05, décrit plus haut. Cela indique une origine similaire, c'est-à-dire, la minéralisation de résidus de plantes en période hivernale suivie d'une infiltration importante au printemps.

Enfin, au site X06, les valeurs isotopiques obtenues ($\delta^{15}\text{N} = +6,1 \text{ ‰}$ et $\delta^{18}\text{O} = +0,7 \text{ ‰}$) laissent supposer qu'il peut s'agir encore de la minéralisation de la matière organique du sol, mais cette fois à une période plus chaude. Cette hypothèse peut être envisagée en raison de la valeur $\delta^{18}\text{O}$. Ces valeurs peuvent également s'expliquer par le mélange de diverses sources, comme les résidus de plantes, les fertilisants chimiques et le lisier, ces différents fertilisants ayant été utilisés à ce site en 2010. Ces rapports isotopiques ne semblent pas associés à la dénitrification telle que décrite dans les sols de ce site (section 5.3). On peut supposer que le nitrate présent dans l'eau souterraine a pu être transporté par des écoulements préférentiels rapides, évitant ainsi les effets de la dénitrification dans le sol.

La contamination de l'eau souterraine des aquifères rocheux et granulaire de la région est un phénomène ponctuel dans l'espace. Seuls 6 puits parmi les 28 échantillonnés contenaient suffisamment de nitrate pour l'analyse isotopique. À partir des résultats isotopiques, on peut

conclure que l'utilisation de lisier comme fertilisant semble être à l'origine d'une partie de la contamination dans l'eau souterraine (sites X04 et WA-02). Les résidus de plantes nitrifiés pendant la période froide (sites WA-01, WA-05 et X06) ou encore le mélange de diverses sources de fertilisants (particulièrement au site X06) sont une autre source importante de nitrate. Par ailleurs, le résultat obtenu au site X08 montre qu'il est important de considérer l'historique des pratiques de fertilisation dans l'interprétation des résultats isotopiques.

5.2 Eaux de surface

5.2.1 Identification des sources du nitrate dans les eaux de surface

Les eaux de surface intègrent les signatures du nitrate contenu dans l'eau souterraine (écoulement de base), les dépôts atmosphériques (précipitations directes) et les sols (ruissellement, réseau de drainage, écoulement latéral) dans des proportions variables. La concentration de nitrate mesurée dans l'eau de surface est à son minimum lors de l'échantillonnage du mois d'octobre (annexe VII), alors que le niveau d'eau est près de l'étiage, ce qui a été constaté lors des visites sur le terrain. À ce moment, environ 40 % des précipitations sont susceptibles de s'évaporer (tableau 4.6). La concentration de nitrate est plus élevée en décembre et en mai, dépassant même la norme environnementale pour le nitrate dans les eaux de surface (2,9 mg N-NO₃/L; CCME, 2006). Les eaux souterraines de la région, qui contiennent généralement très peu de nitrate, alimentent en partie les ruisseaux de façon assez stable, en plus du ruissellement qui est très variable selon les saisons. Pour cette raison, en période sèche (étiage) alors que les ruisseaux sont alimentés surtout par l'eau souterraine, comme nous l'avons observé en octobre, la concentration en nitrate dans les ruisseaux est faible, alors que c'est l'inverse lorsque la contribution provenant du ruissellement est plus importante.

En décembre et en mai, l'évapotranspiration est faible et l'écoulement latéral dans les sols par le ruissellement et le drainage représentent une part importante des débits des ruisseaux. Ceci contribue à un important lessivage du nitrate contenu dans les sols, ce qui explique les concentrations de nitrate plus hautes lors de l'échantillonnage de l'eau de surface. Ceci concorde avec les observations de Michaud *et al.* (2009a) qui ont noté une hausse de concentration du nitrate concomitante à la hausse du niveau d'eau des ruisseaux en réponse aux précipitations. L'eau des précipitations qui ruisselle est acheminée directement vers les

cours d'eau, après avoir lessivé les sols, transportant le nitrate qui était jusqu'alors emmagasiné dans le sol, ce qui contribue à l'augmentation de la concentration en nitrate de l'eau de surface.

En octobre, les valeurs isotopiques du nitrate des différents ruisseaux échantillonnés sont très différentes (figure 5.2). Cela pourrait indiquer différents mécanismes prenant place dans l'alimentation de ces ruisseaux ou des sources distinctes. Dans le ruisseau pérenne R08, dont une bonne partie du territoire drainé se trouve sous couvert forestier, les valeurs isotopiques du nitrate ($\delta^{15}\text{N} = +9,9 \text{ ‰}$ et $\delta^{18}\text{O} = +1,8 \text{ ‰}$; annexe VII) peuvent refléter l'importance de la nitrification de résidus de plantes. L'apport de cette source à l'eau souterraine locale serait donc constant et dominant dans ce secteur.

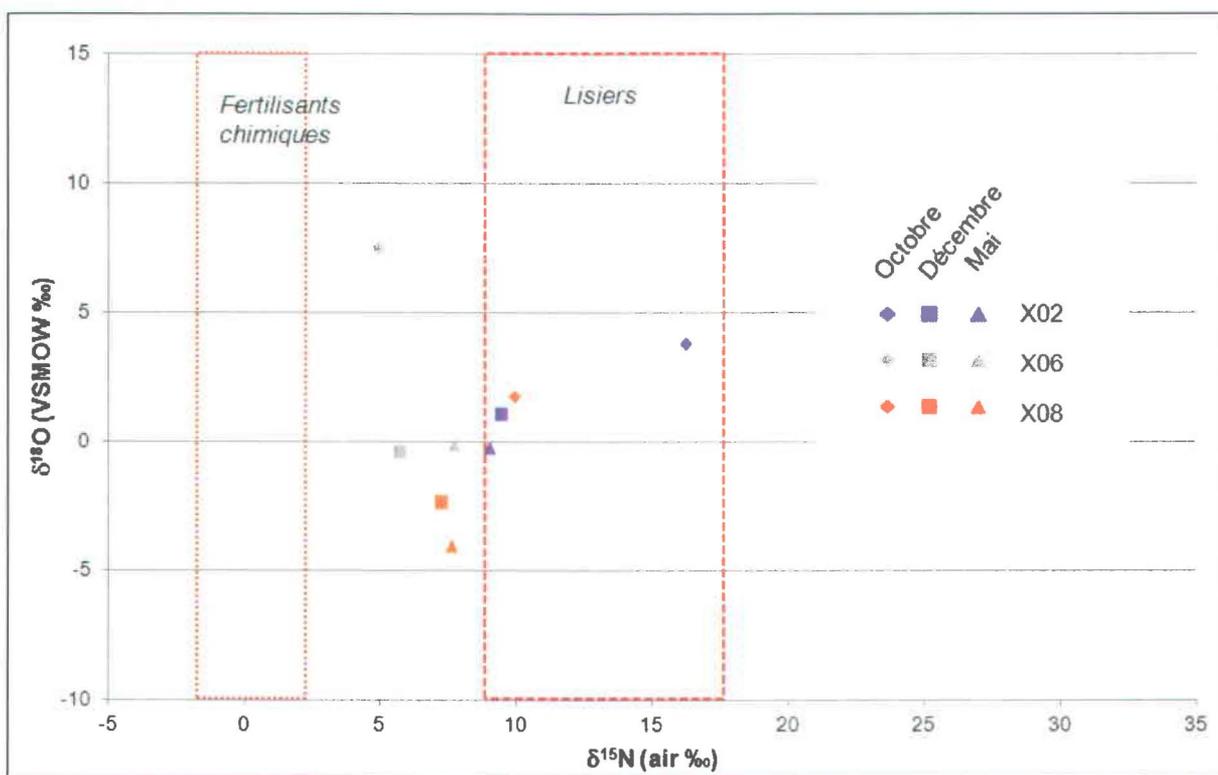


Figure 5.2 Isotopes stables dans les eaux de surface échantillonnées. Les encadrés délimitent les valeurs $\delta^{15}\text{N}$ obtenues pour les fertilisants analysés dans le cadre de cette étude.

Au site R06, le territoire drainé est agricole et le ruisseau est intermittent. Les rapports isotopiques observés en octobre ($\delta^{15}\text{N} = +4,9 \text{ ‰}$ et $\delta^{18}\text{O} = +7,5 \text{ ‰}$; annexe VII), pourraient être attribués à un mélange de sources contenant notamment du nitrate synthétique ou atmosphérique, ce qui expliquerait la valeur $\delta^{15}\text{N}$ relativement faible et la valeur $\delta^{18}\text{O}$ élevée relativement à ce qui a été observé dans les eaux et même les sols de ce secteur. Enfin, au ruisseau R02, qui draine lui aussi un territoire essentiellement agricole, les rapports isotopiques sont élevés ($\delta^{15}\text{N} = +16,2 \text{ ‰}$ et $\delta^{18}\text{O} = +3,8 \text{ ‰}$; annexe VII) et correspondent à une faible

concentration en nitrate de 0,3 mg N-NO₃/L. Ce nitrate pourrait être issu de la nitrification du lisier dans les sols environnant ce cours d'eau, comme l'indique la valeur $\delta^{15}\text{N}$ élevée. Les faibles concentrations de nitrate dans les ruisseaux R02 et R06 peuvent s'expliquer par de faibles apports d'eau provenant des sols au moment de l'échantillonnage d'octobre. La contribution de l'eau souterraine au débit des ruisseaux peut être considérée comme étant dominante, ce qui est confirmé par les faibles concentrations mesurées lors de la première campagne d'échantillonnage.

En décembre et en mai, les rapports isotopiques du nitrate retrouvé dans les différents ruisseaux semblent converger vers des valeurs plus similaires (figure 5.2), ce qui s'accompagne d'une hausse de la concentration de nitrate dans l'eau de surface (annexe VII). Cette tendance suggère une source commune de nitrate qui est possiblement le résultat de la nitrification des résidus de plantes dans les sols.

Le cours d'eau pérenne (R08) montre moins de variabilité autant en ce qui concerne la concentration que les rapports isotopiques du nitrate. La taille du cours d'eau et du territoire drainé ainsi que la présence importante de la forêt peuvent expliquer cette constance. Une bonne portion du territoire drainé (60%) n'est pas affectée par les pratiques agricoles. Par contre, les cours d'eau intermittents sont apparemment plus sensibles aux changements entre conditions sèches et humides. En condition sèche, les concentrations sont faibles en raison du faible apport d'eau provenant des environs immédiats du cours d'eau et portant une signature isotopique plus marquée par les conditions locales. Lors des périodes plus humides, le drainage devient plus efficace, ce qui contribue à augmenter la concentration de nitrate dont la provenance semble liée de façon dominante à la décomposition des résidus de plantes.

5.3 Sols

5.3.1 Identification de la source de nitrate dans les sols à l'aide du rapport $\delta^{18}\text{O}$

En 2010, le nitrate synthétique a été utilisé sur toutes les parcelles, excepté au site X04. La valeur $\delta^{18}\text{O}$ de ce nitrate se situe habituellement entre +18 et +22 ‰ (Kendall et Aravena, 2000). Aravena *et al.* (1993) avaient d'ailleurs étudié un panache de contamination provenant d'une fosse septique en milieu agricole et n'avaient pas réussi à retracer la signature $\delta^{18}\text{O}$ du nitrate utilisé comme fertilisant. Ils avaient conclu que tout le nitrate avait donc été nitrifié sur place et

remis en doute l'utilité de ce traceur pour l'identification de la source de nitrate. Dans le sud de la Montérégie Est, il semble également que tout le nitrate retrouvé dans les sols ait été nitrifié sur place puisque les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ se situent entre -9,7 et +13,9 ‰. Les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ ont d'ailleurs tendance à être très faibles dans les sols de la région (figure 4.6), même lorsque l'on attribue tout le nitrate à la nitrification *in situ*.

Pour la majorité des sites, l'écart entre la valeur $\delta^{18}\text{O}$ mesurée et la valeur prédite (équation 6) est important et les valeurs mesurées sont inférieures à la prédiction. Ces écarts peuvent être de près de -5 ‰ en octobre et s'accroître jusqu'à -11 ‰ en décembre et en mai (figure 4.6). Quelques études récentes ont rapporté des observations allant en ce sens (Kool *et al.*, 2007 et 2011; Snider *et al.*, 2010; Minet *et al.*, 2012). La figure 4.6 montre bien que les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ sont souvent plus basses que celles produites par la nitrification dans le sol.

La disparition du rapport $\delta^{18}\text{O}$ original du nitrate a été signalée dans d'autres travaux et peut s'expliquer par le CMI (Mengis *et al.*, 2001; Burns et Kendall, 2002; Lee *et al.*, 2008; Minet *et al.*, 2012). Ce processus est à considérer dans les sols à texture fine, là où le temps de résidence de l'eau et des nutriments peut être long (Mengis *et al.*, 2001), ce qui est vraisemblablement le cas dans les sols plus ou moins bien drainés de la région.

Les valeurs fortement négatives obtenues dans le nitrate extrait des sols indiquent que, lors de la nitrification, il serait possible que la fraction d'atomes d'oxygène provenant de l'eau soit supérieure à 67 %, contrairement à ce qui est prévu par le modèle classique présenté par l'équation 6 (Kool *et al.* 2007; Snider *et al.* 2010). De plus, cet apport semble plus important lorsque la température diminue (décembre et mai), ce qui est plausible puisque les échanges seraient plus susceptibles de se produire lorsque le taux de nitrification ralentit, ce qui est le cas lorsque la température est basse (Ostrom *et al.*, 1998; Snider *et al.*, 2010). Dans le cas des échantillons provenant du mois de mai, l'importance de cet écart s'explique également par une contribution importante de l'eau provenant de la fonte des neiges qui se caractérise par un rapport $\delta^{18}\text{O}\text{-H}_2\text{O}$ inférieur à celui de la pluie.

L'utilité de la valeur $\delta^{18}\text{O}$ du nitrate dans l'identification de la source de nitrate à l'intérieur de la zone vadose est donc discutable. Il semble que le séjour du nitrate dans le sol soit très dynamique et puisse mener à la réinitialisation du signal $\delta^{18}\text{O}$ du nitrate synthétique qui se fond alors au signal du nitrate formé sur place. L'incorporation d'atomes d'oxygène provenant de l'eau peut aussi effacer ce signal et dans le cas de nitrification *in situ*, mener à un rapport

isotopique très faible en comparaison aux prédictions émises par l'équation (6). Toutefois, ce traceur reste d'une grande utilité pour l'étude du cycle du nitrate dans le sol.

5.3.2 Identification de la source de nitrate dans les sols à l'aide du rapport $\delta^{15}\text{N}$

Contrairement au rapport isotopique de l'oxygène, le rapport de l'azote ne peut être réinitialisé. Il peut toutefois subir des modifications dû au mélange de nitrate de différentes sources et par incréments (Burns et Kendall, 2002). Avec le temps, le réservoir d'azote (NH_4) s'amenuise et le nitrate produit possède un rapport $\delta^{15}\text{N}$ plus élevé. La dénitrification et la volatilisation de NH_3 conduisent également à une hausse de la valeur $\delta^{15}\text{N}$.

En 2009 et en 2010, les sites X01 et X08 n'ont reçu que des engrais de synthèse, dont le rapport $\delta^{15}\text{N}$ se trouve entre -1,4 et +2,4 ‰ (tableaux 4.3 et 4.4). Les valeurs $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ retrouvées dans les sols sont beaucoup plus élevées (figure 5.3) que ne le laissent présager les engrais utilisés. Même si tous les engrais qui ont été utilisés dans la région n'ont pu être analysés, il est reconnu que la valeur $\delta^{15}\text{N}$ typique de ces engrais chimiques se situe normalement entre -7 et +5 ‰ (figure 1.1). En octobre, les valeurs $\delta^{15}\text{N}$ au site X01 sont de +10,7 et +19,4 ‰. En décembre, les valeurs $\delta^{15}\text{N}$ se situent entre +5,7 et +8,5 ‰, ce qui peut découler de la minéralisation et de la nitrification des résidus de plante sur place, d'autant plus que la récolte du soya a eu lieu à la mi-octobre, augmentant la quantité d'azote disponible dans le sol, ce qui peut avoir eu pour effet de diminuer les valeurs $\delta^{15}\text{N}$. En mai, ces valeurs sont encore une fois plus élevées que celles qui sont associées aux fertilisants synthétiques. De plus, l'échantillonnage du sol au mois de mai a eu lieu avant le premier épandage. Au site X08, les valeurs isotopiques de l'azote se situent entre +4,7 et +9,5 ‰ (toutes saisons confondues), probablement aussi à cause de la production de nitrate dérivé des résidus de plantes.

Par ailleurs, il est intéressant de noter que les cultures des sites X01, X07 et X08, qui ont été récoltées après la campagne d'échantillonnage d'octobre, possèdent des valeurs $\delta^{15}\text{N}$ similaires à 30 cm de profondeur en décembre (+8,1 \pm 0,4 ‰ ; figure 4.3), ce qui renforce l'hypothèse d'une contribution des résidus de plante puisque ceux-ci auraient alors été intégrés récemment dans le cycle de l'azote du sol. Cela s'accompagne d'une hausse des concentrations de nitrate à ces trois sites, notamment à 30 cm de profondeur (figure 4.5).

Au site X04, il y a eu apport de lisier en août 2010, ce qui ne se manifeste pas au niveau des valeurs isotopiques du nitrate dans le sol qui se situent entre +2,9 et +4,1 ‰ pour les trois

saisons d'échantillonnage. On y trouve des valeurs plutôt similaires entre elles dans le temps et dans l'espace qui se rapprochent de celles des résidus de plantes (figure 5.3). Toutefois, les pois verts sont des légumineuses qui devraient fournir des rapports isotopiques autour de 0 ou +1 ‰ (Bohlke, 2002; Oelmann *et al.*, 2007). On peut supposer que le nitrate issu de la minéralisation de ces résidus peut être mélangé au nitrate provenant du lisier, expliquant ces valeurs intermédiaires (Minet *et al.*, 2012). C'est aussi le site où la quantité de nitrate extraite à l'eau est la plus élevée parmi les sites étudiés.

Enfin, les sites X06 et X07 ont reçu, en 2009 et 2010, des épandages de lisier et de fertilisants de synthèse. Bien que la plante cultivée en 2010 y soit la même (maïs) et que les types et les taux de fertilisation soient similaires (tableau 4.3), c'est-à-dire un apport d'azote sous forme de nitrate d'ammonium, d'urée et de lisier dans des quantités semblables et au tout début de la saison de croissance, les valeurs isotopiques y sont très distinctes. Au site X07, il est possible que les valeurs $\delta^{15}\text{N}$ représentent le mélange utilisé, bien que celui-ci ait pu subir un enrichissement en isotopes lourds (+12,1 et +13,9 ‰). Par la suite, les valeurs sont plus basses et se situent entre +7,9 et +10,7 ‰, probablement en lien avec les résidus de plantes. Au site X06, les valeurs isotopiques sont élevées et pourraient être attribuées à l'utilisation de lisier ou à la volatilisation, mais la relation existant entre les valeurs $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$ démontre que cela pourrait plutôt relever de l'effet de la dénitrification. Il est difficile à ce stade de déterminer si le nitrate est issu originalement du mélange entre les divers fertilisants utilisés ou de la minéralisation de la matière organique du sol et quelles sont les proportions du mélange initial.

Les valeurs $\delta^{15}\text{N}$ sont fortement influencées par la composition isotopique des résidus de plante et la qualité du drainage. Les plantes qui croissent avec un amendement en lisier possèderaient d'ailleurs des tissus plus riches en isotopes lourds que les plantes qui n'ont reçu que des fertilisants chimiques (Choi *et al.*, 2002; Kendall *et al.*, 2007). Lors de la décomposition des tissus, l'azote retourné aux sols contribue à la production de nitrate dont la composition isotopique est plus ou moins enrichie en isotopes lourds en fonction de l'amendement reçu. En période de dormance, l'apport des résidus de plante à la charge en nitrate est considérable et peut atteindre 55 % de la charge annuelle (Savard *et al.*, 2010; Somers et Savard, 2011). Sur la figure 5.3, les valeurs $\delta^{15}\text{N}$ de décembre sont rassemblées dans le domaine de valeurs situé entre les valeurs isotopiques du lisier et des fertilisants de synthèse et qui peut être associé aux rapports isotopiques provenant des résidus de plante. Cela indique qu'à cette période, le nitrate provient surtout de ces résidus et que les processus biochimiques dans le sol ont tendance à s'uniformiser, en dépit des différences au niveau du drainage ou des pratiques culturales.

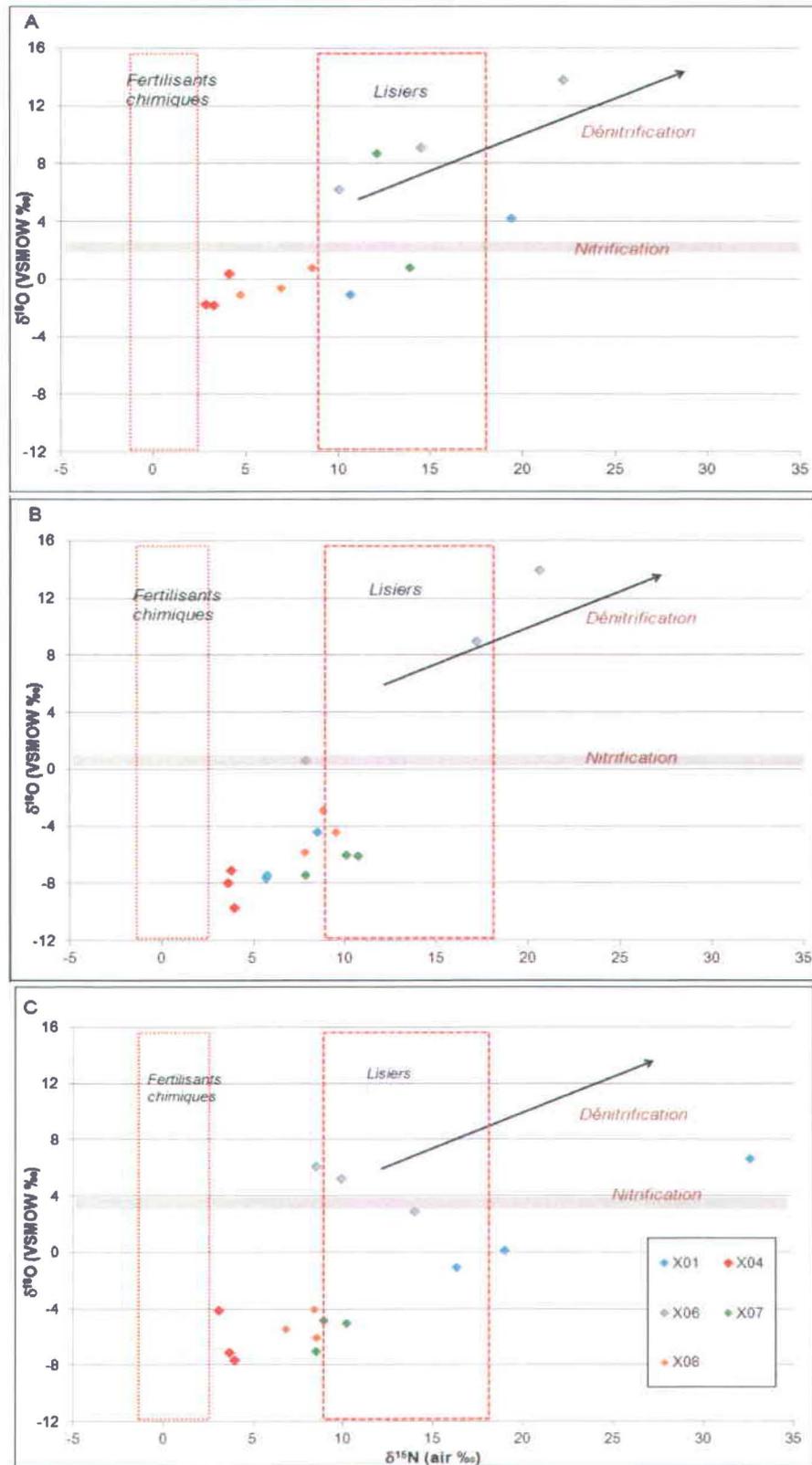


Figure 5.3 Isotopes stables du nitrate dans les sols en A) octobre, B) en décembre et C) en mai. Les encadrés délimitent les valeurs $\delta^{15}\text{N}$ obtenues pour les fertilisants analysés dans le cadre de cette étude.

L'utilisation de l'isotope de l'azote ne permet pas d'identifier les sources de nitrate de façon directe dans les sols étudiés. Les profils complexes et les valeurs variant considérablement entre les sites et les saisons rendent l'interprétation difficile. Il est donc important de vérifier les types de fertilisants utilisés par les exploitants agricoles. En plus de l'historique agricole, l'écoulement d'eau rapide par des chemins préférentiels (racines, fissures et fractures) dans les sols à drainage modéré ou mauvais est possiblement un facteur qui peut rendre les profils complexes. Les concentrations et les rapports isotopiques observés dans le profil ou même dans l'eau souterraine découlent de l'écoulement lent, à travers la matrice du sol, et de l'écoulement rapide de l'eau par les macropores (Larocque et Banton, 1995).

5.3.3 Cycle du nitrate dans la zone vadose

Les rapports $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$ ne permettent pas d'effectuer directement l'identification des sources de nitrate dans la plupart des sols étudiés. Par contre, ils fournissent des informations précieuses concernant le cycle du nitrate dans la zone vadose. Les processus affectant le nitrate peuvent être regroupés en fonction du drainage naturel des sols.

Les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{15}\text{N}$ élevées aux sites X01 et X06, modérément drainés, suggèrent de la dénitrification dans les sols. Cela se manifeste davantage au bas du profil (90 cm) en octobre pour le X01 ainsi qu'en haut du profil de sol (30 cm) aux deux sites. Koba *et al.* (1997) ont écrit que la dénitrification peut avoir lieu assez profondément dans le sol, dû à une moins bonne oxygénation en profondeur et au battement de la nappe. D'autres auteurs croient que la dénitrification dans un sol agricole mal drainé aurait plutôt tendance à décroître en intensité avec la profondeur en raison d'une source d'énergie limitée ou d'une population bactérienne plus faible (Mills et Zwarich, 1982; Cannavo *et al.*, 2004). Le développement de conditions anoxiques près de la surface du sol est associé à une forte activité biologique menant à l'épuisement de l'oxygène disponible. Une température élevée contribue également à un taux de dénitrification plus important car elle stimule la respiration dans le sol, ce qui amoindrit la disponibilité de l'oxygène (Snider *et al.*, 2009). À la suite de précipitations importantes, la diffusion de l'oxygène à travers le sol se voit réduite, ce qui peut également induire des conditions anoxiques temporaires (Mills et Zwarich, 1982). Près de la surface, la volatilisation de l'ammoniac pourrait également mener à la hausse de la valeur $\delta^{15}\text{N}$ mais n'explique pas la valeur $\delta^{18}\text{O}$ également élevée. Invoquer la nitrification à partir d'eau ayant subi de l'évaporation

irait également à l'encontre des observations faites dans cette région où les valeurs $\delta^{18}\text{O-NO}_3$ sont généralement assez faibles.

Aux sites X07 et X08, mal drainés, les valeurs isotopiques ne montrent pas d'augmentation simultanée des rapports $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$, ce qui écarte, *a priori*, l'hypothèse de la dénitrification dans le sol. Les valeurs $\delta^{15}\text{N}$ sont beaucoup plus élevées que celles des fertilisants utilisés (tableaux 4.4 et 4.10), alors que les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ semblent plus influencées par les précipitations saisonnières. La présence de nitrate résiduel découlant des années précédentes et possédant un rapport $\delta^{15}\text{N}$ élevé (Kellmann, 2005; Giroux *et al.*, 2009) pourrait expliquer ces profils. Le mauvais drainage de ces sites pourrait également favoriser l'accumulation de nitrate résiduel comparativement aux sites mieux drainés. La présence d'un mécanisme favorisant la réinitialisation du rapport $\delta^{18}\text{O}$ (CMI), tel que celui décrit par Mengis *et al.* (2001), pourrait également faire en sorte que la dénitrification puisse se produire sur place sans toutefois mener à la hausse simultanée des rapports $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$. La volatilisation de l'ammoniac (NH_3) peu de temps après les épandages peut mener à une hausse des valeurs $\delta^{15}\text{N}$. Ceci pourrait expliquer les valeurs $\delta^{15}\text{N}$ élevées et les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ variant d'une saison à l'autre.

Au site X04, les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{15}\text{N}$ évoluent de façon découplée (figures 4.3 et 4.4), ce qui démontre l'absence de dénitrification. Les rapports $\delta^{15}\text{N}$ stables à l'intérieur du profil et dans le temps appuient cette hypothèse et confirment la présence d'une source de nitrate stable à travers le temps. Les variations des valeurs $\delta^{18}\text{O}$ sont associées aux changements des valeurs des eaux météoriques et, donc, à la température. Les changements dans la concentration de nitrate du sol sont dus au lessivage suivi du transport par écoulement souterrain ou de surface.

Kellmann (2005) et Minet *et al.* (2012) ont utilisé les isotopes stables du nitrate pour tenter d'en identifier les sources dans les sols agricoles et ont remarqué que les valeurs $\delta^{15}\text{N}$ du nitrate étaient habituellement plus élevées que celles des fertilisants utilisés. Les sols mal drainés ayant reçu des fertilisants, notamment des lisiers, depuis plusieurs années pourraient receler un signal $\delta^{15}\text{N}$ plus élevé que les sols naturels, ce qui aurait pour effet d'augmenter le rapport $\delta^{15}\text{N}$ du nitrate (Kellmann, 2005). Une autre explication peut être que le nitrate est sujet à la dénitrification dans le sol, et ce de manière plus intense lorsque la température est élevée (Ostrom *et al.*, 1998), menant à des valeurs isotopiques plus grandes au début d'octobre. Aussi, le mélange entre le signal isotopique issu des résidus de plante et celui provenant des fertilisants aurait pour effet d'augmenter la valeur $\delta^{15}\text{N}$ sur les sites ne recevant que des fertilisants de synthèse et d'abaisser cette valeur sur les sites où on épand du lisier (Minet *et al.*

2012). Spoelstra *et al.* (2007) suggèrent que des cycles répétés de dénitrification, immobilisation et reminéralisation peuvent mener à l'augmentation de la valeur $\delta^{15}\text{N}$ tout en réinitialisant à chaque fois le rapport de l'oxygène, menant ainsi à des valeurs éloignées de celles de la source, ce qui nuit à l'identification du processus de dénitrification.

Les rapports isotopiques du nitrate des sols montrent une diversité de processus prenant place dans la zone non saturée. Dans un milieu bien aéré et bien drainé (X04), peu de changements semblent affecter le nitrate et la zone vadose est une simple zone de transition (figure 5.4). Les rapports isotopiques peuvent alors permettre l'identification des sources de nitrate contenu dans le sol assez aisément. Dans un milieu au drainage modéré (X01 et X06), on peut détecter les effets de la dénitrification de manière évidente. Enfin, un milieu mal drainé (X07 et X08) semble être le siège de transformations diverses dont l'effet peut être estompé par la multiplicité des processus y prenant place (figure 5.4). Les sites au drainage modéré (X01 et X06) semblent avoir été plus sujets à la dénitrification que les sites mal drainés (X07 et X08) (figure 5.3). Cela se manifeste par l'augmentation du rapport $\delta^{18}\text{O}$ en synchronisation avec le rapport $\delta^{15}\text{N}$. On peut comparer les résultats des analyses isotopiques des sites ayant reçu des fertilisants similaires mais dont le drainage diffère. Ainsi, les sites X06 (drainage modéré) et X07 (mauvais drainage) ont reçu un mélange de lisier et de fertilisants chimiques et les sites X01 (drainage modéré) et X08 (mauvais drainage) n'ont reçu que des fertilisants de synthèse. Les valeurs $\delta^{15}\text{N}$ sont plus élevées aux sites ayant un drainage modéré, même si les fertilisants sont de même nature.

Par ailleurs, bien que les résultats obtenus démontrent l'occurrence de la dénitrification dans la zone non-saturée, il est peu probable que ce mécanisme d'atténuation naturelle soit responsable, à lui seul, de l'absence (ou presque) de nitrate dans l'eau souterraine dans les sous-bassins étudiés. L'effet de la qualité du drainage agricole et de la texture du sol sur les rapports isotopiques du nitrate est connu depuis longtemps. Gormly et Spalding (1979) ont rapporté que le nitrate dans les eaux souterraines situées à plus de 3 m de profondeur dans des sols à texture grossière pouvait être relié à sa source à partir des valeurs $\delta^{15}\text{N}$. À l'opposé, lorsque la nappe phréatique est près de la surface (par exemple, au site X08), et que la texture est fine, le nitrate subit des modifications rendant l'identification des sources beaucoup plus difficile.

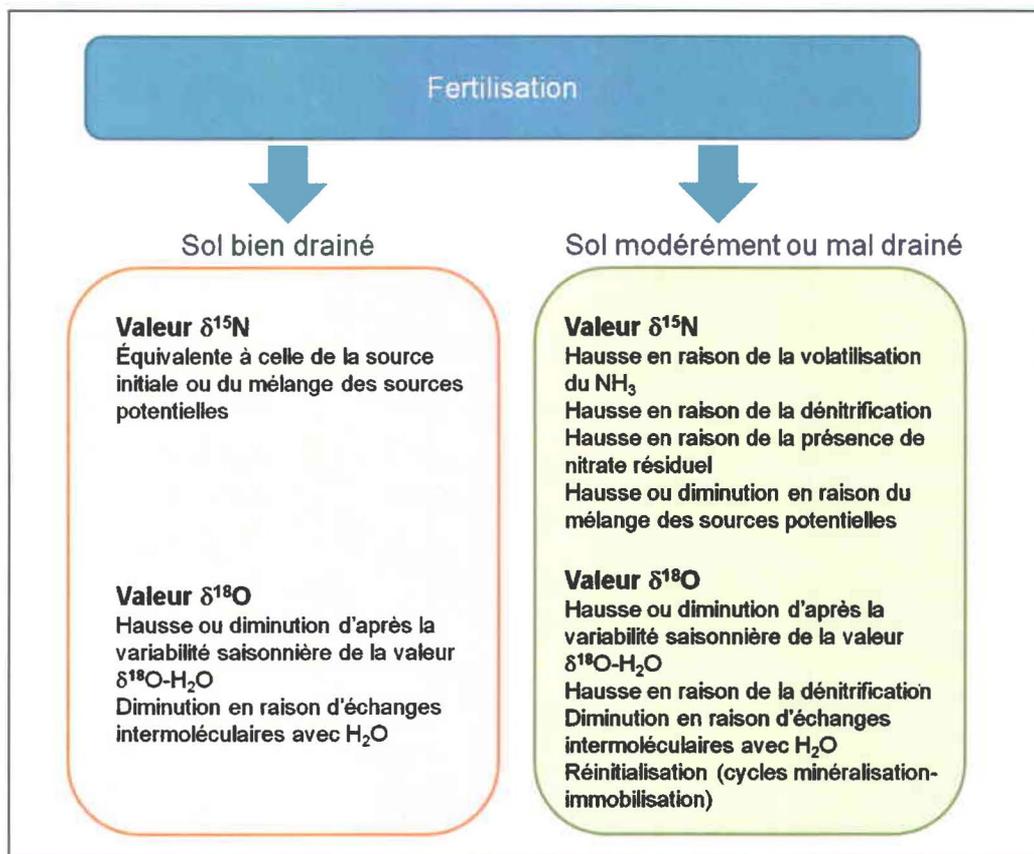


Figure 5.4 Processus contrôlant les caractéristiques isotopiques du nitrate dans la zone vadose.

5.4 Modélisation avec Agriflux

Le flux d'eau ruisselée (154 mm d'eau ou 32 % des flux modélisés) est en accord avec les résultats obtenus par Deslandes *et al.* (2007) qui ont effectué une modélisation avec le logiciel agronomique SWAT pour l'ensemble du bassin versant de la rivière aux Brochets et aux observations de terrain de Michaud *et al.* (2009a). Le ruissellement prend principalement place au printemps (47 %), en mars et en avril. Au début du printemps, l'infiltration de l'eau est limitée par la présence de glace dans le sol alors que plus tard, la couche supérieure est sans doute trop saturée pour permettre l'infiltration de l'eau. Les autres périodes de ruissellement sont probablement plutôt associées à des précipitations journalières importantes saturant l'horizon supérieur.

Puisque le drainage agricole n'a pas pu être modélisé dans Agriflux, le flux lessivé a simplement été divisé en deux parts comme suggéré par les résultats de Deslandes *et al.* (2007). Il est donc considéré que 29 % des flux d'eau sont captés par les drains (137 mm) et 39 % (190 mm), s'infiltrant jusqu'à l'aquifère. Il ne s'agit que d'une valeur moyenne annuelle présumée. Cela ne

permet pas d'étudier les proportions de drainage et de recharge dans l'année. On peut toutefois noter que le printemps et l'automne sont propices à l'écoulement souterrain (lessivage et drainage). En effet, 38 % de l'eau s'infiltré en avril ou en mai, tandis qu'en novembre et décembre ce pourcentage est de 34 %. On constate que les flux simulés par Agriflux totalisent seulement 481 mm d'eau (154 mm par ruissellement, 137 mm par les drains et 190 mm par infiltration). Le reste de l'eau s'est principalement évaporé (550 mm), surtout en période estivale, mais a aussi été utilisé par les plantes.

D'après les résultats des simulations, le ruissellement est responsable d'environ 15 % des flux de nitrate (kg N-NO₃/ha). Giroux *et al.* (2002) avaient obtenu un résultat semblable (10 % des flux de nitrate ruisselés) à partir de mesures sur le terrain à Saint-Lambert-de-Lauzon. Le transport par ruissellement du nitrate se produit principalement en été, particulièrement en juin, peu après les périodes d'épandage.

La charge de nitrate pouvant être lessivée est très grande (115 kg N-NO₃/ha en moyenne). Comme pour l'eau, le printemps (31 %) et l'automne (47 %) sont les périodes où le transport souterrain du nitrate est le plus important. La quantité de nitrate lessivée en automne domine notamment en raison de la nitrification des résidus de culture après les récoltes, du lessivage plus efficace du nitrate en raison de l'évaporation moins importante et de l'absence de prélèvement d'eau et d'azote par les plantes (Giroux *et al.*, 2002). En Beauce, Piché et Gangbazo (1991) ont d'ailleurs mesuré des pertes de nitrate automnales sous le maïs représentant 72,6 % des pertes annuelles de nitrate. La modélisation par Agriflux n'a pas permis de déterminer l'importance de la prise en charge des pertes de nitrate par les drains, ce qui aurait diminué les quantités d'eau et de nitrate lessivés vers l'aquifère. On ne peut pas supposer que la proportion de nitrate drainé est nécessairement équivalente à la proportion d'eau drainée car les taux de nitrification et de lessivage varient en cours d'année. Suite à des mesures sur le terrain, Giroux *et al.* (2002) avaient conclu que 90 % des pertes de nitrate annuelles passaient par les drains. Sans prétendre que ce chiffre puisse être appliqué tel quel en Montérégie, on suppose que la proportion de nitrate évacuée par les drains peut représenter une partie très importante des pertes de nitrate par voie souterraine. Cela est confirmé par les mesures dans les puits qui ont montré des concentrations en nitrate généralement très faibles.

Les concentrations de nitrate dans l'eau de lessivage pour les quelques sites modélisés sont nettement supérieures aux concentrations retrouvées dans les eaux souterraines des dépôts granulaires. Toutefois, il faut garder à l'esprit qu'une grande partie du nitrate est évacué par les drains, ce qui signifie que la charge de nitrate atteignant l'aquifère doit être grandement

diminuée comparativement aux résultats obtenus. De plus, la charge de nitrate atteignant l'aquifère est probablement diluée par l'eau souterraine venant de l'amont qui est moins affectée par la contamination. L'échantillonnage de l'eau des puits a montré que l'eau souterraine des dépôts de surface et l'aquifère rocheux régional sont peu affectés par le nitrate. À certains sites modélisés (X06 et X07), où l'aquifère est considéré semi-captif, il n'est pas surprenant que les concentrations dans l'eau de lessivage ne se retrouvent pas dans l'aquifère sous-jacent.

La teneur en nitrate des sols modélisée était beaucoup plus grande que la teneur mesurée sur les échantillons de sols par extraction à l'eau ultra-pure. Cependant, les teneurs mesurées sont plutôt fonction de l'efficacité du lessivage par l'eau et ne sont pas nécessairement équivalente à la teneur réelle de ces sols. Par ailleurs, comme il a été mentionné plus tôt, la teneur en nitrate des sols qui a été déterminée à partir des mesures était dépendante de la teneur en eau calculée pour les sols, une valeur empreinte d'incertitude dans le contexte présent.

Les écoulements simulés à travers la matrice de sol par Agriflux sont lents et excluent la présence d'écoulements par des voies préférentielles (Larocque et Banton, 1995; Novak *et al.*, 2003). Ces écoulements rapides permettent aussi le lessivage du nitrate. Toutefois, il est en ce moment impossible d'évaluer l'importance de ce mécanisme. La version 2.01 du logiciel Agriflux comprend une option permettant d'inclure les paramètres liés à la macroporosité mais puisque celle-ci n'a pas été caractérisée lors de nos campagnes sur le terrain, cette option n'a pas été retenue lors de la modélisation. Enfin, comme mentionné plus haut, la proportion de nitrate entraînée par les drains ne peut être évaluée correctement à partir des résultats de la modélisation. Une modélisation incluant ces divers mécanismes permettrait probablement d'obtenir des résultats plus réalistes.

Les concentrations de nitrate dans l'eau de lessivage modélisées, entre 25 et 40 mg N-NO₃/L annuellement pour une parcelle donnée, sont préoccupantes. Elles montrent que beaucoup trop de fertilisants sont utilisés chaque année sur ces terres agricoles, et que le surplus se retrouve, principalement dans l'eau de surface après avoir transité par les drains. Giroux *et al.* (2002) qui ont effectué des mesures sur le terrain rapportent que la concentration de nitrate de l'eau des drains au Québec se situe entre 1 et 40 mg N-NO₃/L, le maïs-grain et la pomme de terre étant les cultures engendrant le plus de pertes.

Lorsque l'on compare la concentration de nitrate des sols (en mg N-NO₃/L, annexe VII) et la concentration de nitrate dans l'eau souterraine (lorsqu'il y en a), on constate que le nitrate est présent en quantité importante dans le premier mètre de sol, mais que cela ne se reflète pas nécessairement dans l'eau souterraine. Larocque et Banton (1995) ont aussi fait mention des

concentrations de nitrate plus élevées dans le sol comparativement à la concentration de l'eau recueillie dans des lysimètres à la base du même profil de sol. Ils expliquent cette divergence par le fait que l'eau recueillie par les lysimètres, que l'on peut associer à l'eau de la recharge ou même du drainage, est constituée d'eau gravitaire, libre de s'écouler, contrairement à l'eau capillaire. Par contre, l'eau des échantillons de sol contient à la fois l'eau gravitaire et l'eau fortement liée aux particules de sol. De même, la méthode d'extraction à l'eau du nitrate qui a été utilisée dans la présente étude ne représente peut-être pas la concentration réelle en nitrate du sol. L'extraction au KCl est reconnue pour être plus efficace à cet effet, mais moins représentative des conditions naturelles (Herbel et Spalding, 1993). Ceci contribue sans aucun doute à sous-estimer les concentrations en nitrate mesurées dans les sols. La simulation par Agriflux de la concentration du nitrate représente la totalité du nitrate dissous dans une couche de sol et intègre donc l'eau libre ainsi que l'eau gravitaire.

CHAPITRE 6 : CONCLUSION

En dépit de l'intensité des activités agricoles dans la région d'étude et de l'utilisation de fertilisants qui y est associée, on constate que le nitrate ne représente pas une menace pour la qualité des eaux souterraines de la Montérégie Est. Bien que la concentration de nitrate soit élevée par endroit par rapport aux normes environnementales, nos travaux permettent de conclure que des mécanismes naturels et anthropiques limitent le lessivage du nitrate vers l'aquifère. Le seuil naturel de concentration du nitrate dans les eaux souterraines de Montérégie est très faible (moins de 0,2 mg N-NO₃/L).

D'abord, la présence d'horizons de sols à texture fine, peu perméables, répandue en Montérégie Est, engendre des écoulements latéraux limités en grande partie près de la surface du sol, et qui atteignent généralement les cours d'eau. Ensuite, le réseau de drains agricoles contribue à détourner beaucoup d'eau infiltrée, ainsi que le nitrate en solution, vers les eaux de surface. Enfin, les sols de la région, à texture fine et au drainage modéré ou mauvais, atténuent naturellement les concentrations en nitrate et permettent l'établissement de conditions réductrices, donc dénitrifiantes. Par contre, l'aquifère rocheux semble suffisamment oxygéné et ne favorise pas la dénitrification.

Les rapports isotopiques du nitrate contenu dans l'eau souterraine indiquent que le lisier en est probablement une source importante. Par ailleurs, les rapports isotopiques élevés observés dans le nitrate de l'eau souterraine peuvent aussi être le résultat de la dénitrification de nitrate dans la zone vadose. La décomposition des résidus de plante semble également être une source significative de nitrate. Dans les eaux de surface, la présence de nitrate est critique lors des crues alors qu'elle peut être négligeable en période d'étiage. Lors des crues, en période de dormance, les rapports isotopiques du nitrate semblent découler de la minéralisation des résidus de plantes à l'intérieur de la zone vadose. Les drains sont alors fortement responsables de l'acheminement de cette eau très chargée en nitrate directement vers les cours d'eau.

Les résultats montrent que dans les sols le nitrate peut subir des transformations répétées, un phénomène d'autant plus important dans les sols les moins bien drainés, entraînant une modification des rapports isotopiques du nitrate initial. Ces processus peuvent entraîner une hausse du rapport $\delta^{15}\text{N}$, comme c'est le cas avec la dénitrification ou la volatilisation ainsi qu'avec la succession de cycles de minéralisation-immobilisation. Une hausse de la valeur $\delta^{18}\text{O}$ peut aussi se produire lors de la dénitrification. La valeur $\delta^{18}\text{O}$ peut aussi être réinitialisée lors

des cycles de minéralisation-immobilisation ou encore diminuer par le biais d'échanges intermoléculaires avec l'eau du sol, dans la zone non saturée. Les résultats de cette étude montrent également que le rapport $\delta^{18}\text{O}$ est très sensible aux saisons.

Globalement, les processus entraînant des modifications des rapports isotopiques d'origine du nitrate semblent se produire dans les sols où la texture est plus fine, mais surtout, dans les sols où le drainage naturel est moins efficace. Dans la majorité des sols étudiés, les rapports isotopiques du nitrate ne s'apparentent pas à ceux des fertilisants utilisés et sont souvent beaucoup plus élevés. L'usage des isotopes dans le but d'identifier les sources de nitrate dans les sols de cette région semble donc inadéquat, exception faite des sites bien drainés. Toutefois, l'utilisation des isotopes du nitrate permet d'identifier les processus biochimiques des sols et de comprendre l'évolution temporelle des stocks d'azote et représente un outil intéressant à cet égard. Pour identifier les sources de nitrate dans les sols, il serait approprié d'utiliser des indicateurs complémentaires comme les isotopes du bore ou la géochimie organique.

Vers la fin de l'automne, les rapports $\delta^{15}\text{N}$ du nitrate de la zone vadose tendent à se rassembler dans un intervalle de valeur plus restreint et attribuable à la minéralisation des résidus de plantes, ce qui correspond, dans plusieurs cas, à des concentrations de nitrate plus élevées. C'est aussi une période propice au lessivage, comme le démontre la modélisation numérique avec Agriflux. L'eau des ruisseaux en crue contient alors du nitrate marqué par la signature des résidus de cultures, ce qui indique qu'une bonne partie de l'eau s'infiltrant dans le sol gagne les eaux de surface rapidement.

La modélisation avec Agriflux confirme que le printemps et l'automne sont les périodes où les plus grands volumes d'eau lessivent les sols et peuvent possiblement atteindre la nappe phréatique. La charge de nitrate est un peu moins importante au printemps qu'elle ne l'est à l'automne. Le bilan hydrique simulé par Agriflux est comparable aux résultats obtenus par d'autres méthodes dans ce secteur de la Montérégie. Cependant, des différences importantes existent entre les concentrations de nitrate simulées et les mesures effectuées sur des échantillons d'eau et de sol. Il n'est donc pas possible, à partir de la modélisation, de quantifier la proportion de nitrate lessivée vers l'aquifère et celle qui est évacuée par les drains. Les résultats de concentrations de nitrate dans l'aquifère et dans l'eau de surface laissent toutefois supposer que le réseau de drains peut avoir une contribution majeure. En ce qui concerne les flux d'eau latéraux en sous-surface, ils ne peuvent être quantifiés par ce logiciel.

Pour mieux comprendre la complexité des transformations que subi le nitrate dans le sol, il serait nécessaire d'effectuer des travaux ciblés sur la compréhension des processus dans la zone vadose. Un suivi plus complet devrait inclure un contrôle de la fertilisation et du type de plante cultivée, une sélection de sols appartenant à différentes classes de drainage et de texture et un échantillonnage plus fréquent. L'échantillonnage de l'eau souterraine et de l'eau des drains à ces sites et l'installation de lysimètres à la base du profil de sol contribueraient à valider le type d'environnement où la méthode de traçage par isotopie est efficace et à mieux comprendre les facteurs influençant les modifications de rapports isotopiques. L'échantillonnage de l'eau des drains permettrait de confirmer l'importance de la charge de nitrate qui est évacuée vers les cours d'eau. Par ailleurs, la variabilité des rapports isotopiques du nitrate entre les différents réservoirs (eau de surface, eau souterraine, sols et possiblement eau des drains) semble importante. Il est donc important d'échantillonner les différentes matrices au même moment et dans un même secteur pour permettre une meilleure comparaison. Enfin, il pourrait être intéressant d'utiliser d'autres modèles numériques en complémentarité avec Agriflux pour valider les flux d'eau et de nitrate.

Cette étude a tenté d'établir des liens entre les processus biogéochimiques prenant place dans la zone racinaire et les observations faites dans l'eau souterraine et l'eau de surface d'une région donnée sur la base de la signature isotopique du nitrate. Les résultats de l'étude soulignent le dynamisme de la zone vadose, qui représente beaucoup plus qu'une simple zone de production et de transfert de nitrate. Conséquemment, l'usage des isotopes du nitrate à des fins d'identification des sources dans l'eau souterraine doit être fait avec prudence, surtout lorsque la zone non saturée est constituée de dépôts à texture fine et qu'elle est mal drainée.

LISTE DES RÉFÉRENCES

Agriculture et agroalimentaire Canada (2002). *Le système canadien de classification des sols*. Ottawa, Conseil National de Recherche du Canada. 202 p.

Aleem, M.I.H., G.E. Hoch & J.E. Varner (1965). Water as the source of oxidant and reductant in bacterial chemosynthesis. *Biochemistry* 54: 869-873.

Andersson, K.K. & R.A.B. Hooper. (1983). O₂ and H₂O are each the source of one O in NO₂ produced by Nitrosomonas : ¹⁵N-NMR evidence. *FEBS Letters* 164: 236-240.

Aravena, R., M.L. Evans & J.A. Cherry (1993). Stable Isotopes of Oxygen and Nitrogen in Source Identification of Nitrate from Septic System. *Ground Water* 31(2): 180-186.

Agence internationale de l'énergie atomique (AIEA) (2003-2004). *Abondances naturelles des isotopes stables de C, O et H*. [http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/documents/FRENCH%20VERSION/Vol I/Vol%20I CH7-frh.pdf](http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/documents/FRENCH%20VERSION/Vol%20I/Vol%20I_CH7-frh.pdf). (Consulté le 13 juillet 2012)

Banton O. & M. Larocque (1997). AgriFlux. Logiciel d'évaluation des risques de contamination des eaux superficielles et souterraines reliés à l'épandage au champ d'engrais et de pesticides. Version 2.01. Manuel d'utilisation 146 p. Téléchargeable sur www.hydrriad.com.

Baran, N., J. Richert & C. Mouvet (2007). Field data and modelling of water and nitrate movement through deep unsaturated loess. *Journal of Hydrology* 345 : 27-37.

Beaudin, I., J. Deslandes, A.R. Michaud, F. Bonn & C.A. Madramootoo (2006). Variabilité spatio-temporelle des exportations de sédiments et de phosphore dans le bassin versant de la Rivière aux Brochets, au sud du Québec. *Agrosolutions* 17(1) : 4-20.

Beaudry, C. (2013). Hydrogéochimie de l'aquifère rocheux en Montérégie Est, Québec. Mémoire de maîtrise en Sciences de la Terre. Institut National de Recherche Scientifique. 195 p.

Beaudry, C., R. Lefebvre, C. Rivard, & V. Cloutier (2012). Hydrogeochemistry of regional fractured rock aquifers in Montérégie Est, Québec, Canada, 39th IAH Congress, Niagara Falls, ON, September 16-21, 2012, affiche.

Blanchette, D. (2006). *Caractérisation géochimique des eaux souterraines du bassin versant de la rivière Châteauguay, Québec, Canada*. Mémoire de maîtrise en Sciences de la Terre. Institut National de Recherche Scientifique. 185 p.

Bohlke, J.K. (2002). Groundwater recharge and agricultural contamination. *Hydrogeology Journal* 10: 153-179.

Bordeleau, G. (2012). Atténuation naturelle de la nitroglycérine provenant de résidus de propulsif : Caractérisation du transport et des processus de dégradation dans la zone non saturée. Thèse de doctorat en Sciences de l'eau. Institut National de Recherche Scientifique. 261 p.

Burns, D.A. & C. Kendall. (2002). Analysis of $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ to differentiate NO₃ sources in runoff at two watersheds in the Catskill Mountains of New York. *Water Resources Research* 38(5): 1051-1062.

Calderone, G. (2004). *Application des techniques isotopiques modernes pour la caractérisation de produits alimentaires et de boissons*. Thèse de doctorat. Faculté des Sciences et des Techniques. Nantes, Université de Nantes. 252 p.

- Campbell, J.L., M.J. Mitchell & B. Mayer (2006). Isotopic assessment of NO₃⁻ and SO₄²⁻ mobility during winter in two adjacent watersheds in the Adirondack Mountains, New York. *Journal of Geophysical Research* 111. Doi : 10.1029/2006JG000208.
- Cane, G. & I.D. Clark (1999). Tracing ground water recharge in an agricultural watershed with isotopes. *Ground Water* 37(1) : 133-139.
- Cannavo, P., A. Richaume & F. Lafolie (2004). Fate of nitrogen and carbon in the vadose zone : in situ and laboratory measurements of seasonal variations in aerobic respiratory and denitrifying activities. *Soil Biology & Biochemistry* 36 : 463-478.
- Carrier, M.-A., R. Lefebvre, C. Rivard, M. Parent, J.-M. Ballard, N. Benoit, H. Vigneault, C. Beaudry, X. Malet, M. Laurencelle, J.-S. Gosselin, P. Ladevèze, R. Thériault, I. Beaudin, A. Michaud, A. Pugin, R. Morin, H. Crow, E. Gloaguen, J. Bleser, A. Martin & D. Lavoie (2013) Portrait des ressources en eau souterraine en Montérégie Est, Québec, Canada. Projet réalisé conjointement par l'INRS, la CGC, l'OBV Yamaska et l'IRDA dans le cadre du Programme d'acquisition de connaissances sur les eaux souterraines Rapport final INRS R-1412, soumis en mars 2013.
- Carrier, M.-A., R. Lefebvre, C. Rivard, Beaudin, I., C. Beaudry, E. Gloaguen, H. Vigneault, N. Benoît, M. Parent & A. Michaud (2010). *Premier rapport d'étape (Version préliminaire) Projet de Connaissances sur les Eaux Souterraines en Montérégie Est*. INRS-ETE (rapport préliminaire interne non publié)
- Casciotti, K.L., M. McIlvin & C. Buchwald (2010). Oxygen isotopic exchange and fractionation during bacterial ammonia oxidation. *Limnology and Oceanography* 55(2): 753-762.
- Centre de référence en agriculture et agroalimentaire du Québec (CRAAQ) (2003). *Guide de référence en fertilisation*. Sainte-Foy, Centre de référence en agriculture et agroalimentaire du Québec. 294 p.
- Choi, W.-J., S.-M. Lee, H.-M. Ro, K.-C. Kim & S.-H. Yoo (2002). Natural ¹⁵N abundances of maize and soil amended with urea and composted pig manure. *Plant and Soil* 245: 223-232.
- Conseil Canadien des Ministres de l'Environnement (CCME) (2006). *Tableau sommaire des recommandations canadiennes pour la qualité de l'environnement*. <http://st-ts.ccme.ca/?lang=fr> (Consulté le 4 avril 2012).
- Delwiche, C.C. et P.L. Steyn. (1970). Nitrogen Isotope Fractionation in Soils and Microbial Reactions. *Environmental Science & Technology* 4(11): 929-935.
- Deslandes, J., I. Beaudin, A. Michaud, F. Bonn & C.A. Madramootoo (2007). Influence of landscape and cropping system on phosphorus mobility within the Pike River watershed of Southwestern Quebec: Model parameterization and validation. *Canadian Water Resources Journal* 32(1): 21-42.
- DiSpirito, A.A. & A.B. Hooper. (1986). Oxygen exchange between nitrate molecules during nitrite oxidation by Nitrobacter. *Journal of Biological Chemistry* 261(23): 10 534 - 10 537.
- Dubé-Loubert, H., M. Parent, A. Brazeau (2013). Cartographie des dépôts de surface du bassin versant contigu des rivières Yamaska, Richelieu et de la baie Missisquoi. Ministère des Ressources Naturelles, Québec, RG-2013-01. 34p. En préparation.
- Dupuy, A, O. Banton & M. Razack (1997). Contamination nitratée des eaux souterraines d'un bassin versant agricole hétérogène : 1. Évaluation des apports à la nappe (modèle Agriflux). *Revue des Sciences de l'Eau* 10 (1) : 23-40.

- Durka, W., E.Z. Schulze, G. Gebauer & S. Voerkelius (1994). Effects of forest decline on uptake and leaching of deposited nitrate determined from ^{15}N and ^{18}O measurements. *Nature* 372: 765-767.
- El Amraani-Paaza, N., M. Larocque, O. Banton & J. Benavente (2007). Simulation de la contamination des eaux souterraines du delta du Rio Adra et eutrophisation des albuferas (Almérie, Espagne). *Revue des Sciences de l'Eau* 29 (1) : 15-25.
- Enright, P. & C.A. Madramootoo (2004). Phosphorus losses in surface and subsurface drainage waters on two agricultural fields in Quebec. Proceeding of the eight international drainage symposium. Publié par ASAS MI, USA p. 160-700.
- Environnement Canada (2012). *Archives nationales d'information et de données scientifiques*. http://www.climat.meteo.gc.ca/advanceSearch/searchHistoricData_f.html?Prov=QC&StationID=30173&Year=2012&Month=7&Day=12&timeframe=1 (Consulté le 3 juillet 2012)
- Financière agricole du Québec (FADQ) (2008-2009). Base de données des cultures assurées. Base de données du PACES-Montérégie Est (INRS-ETE, Québec)
- Fogg, G.E., D.E. Rolston, D.L. Decker, D.T. Louie & M.E. Grismer (1998). Spatial variation in nitrogen isotope values beneath nitrate contamination sources. *Ground Water* 36 (3) : 418-426.
- Foster, N. W. (1989). Influences of seasonal temperature on nitrogen and sulfur mineralization/immobilization in a maple-birch forest floor in Central Ontario. *Canadian Journal of Soil Science* 69: 501-514.
- Galloway, J.N., W.H. Schlesinger, H.I. Levy, A. Michaels & J.L. Schnoor (1995). Nitrogen fixation: anthropogenic enhancement-environmental response. *Global Biogeochemistry Cycles* 9: 235-252.
- Gaudreau, D. (1998). *La contamination de l'eau des puits privés par les nitrates en milieu rural*. Régie Régionale de la Santé et des Services Sociaux - Montérégie: 49 p.
- Giroux, M., J.B. Sarr et A. N'Dayegamiye (2009). Influence des apports d'engrais azotés sur l'efficacité de l'azote et les teneurs en nitrates résiduels des sols cultivés en maïs grain. Québec, Institut de recherche et de développement en agroenvironnement. 37 p.
- Giroux, M., P. Enright, L. Vézina, R. Royer & A. Berrouard (2002). Concentrations et charges d'azote et de phosphore perdues dans les drains souterrains selon les cultures et les modes de fertilisation. Québec, Institut de recherche et de développement en agroenvironnement. 33p.
- Globensky, Y. (1985). Géologie des Basses-Terres-du-Saint-Laurent. Carte no. 1999 du rapport MM-85-02. Ministère de l'Énergie et des Ressources du Québec (1:250 000).
- Gormly, J.R. & R.F. Spalding. (1979). Sources and Concentrations of Nitrate-Nitrogen in Ground Water of the Central Platte Region, Nebraska. *Ground Water* 17(3): 291-301.
- Heaton, T.H.E. (1986). Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere : a review. *Chemical Geology* 59: 87-102.
- Herbel, M.J. & R.F. Spalding. (1993). Vadose Zone Fertilizer-Derived Nitrate and $\delta^{15}\text{N}$ Extracts. *Ground Water* 31(3): 376-382.
- Högberg, P., C. Johannisson, S. Yarwood, I. Callesen, T. Näsholm, D.D. Myrold & M.N. Högberg (2011). Recovery of ectomycorrhiza after « nitrogen saturation » of a conifer forest. *New Phytologist* 189 : 515-525.

- Hollocher, T.C., M.E. Tate & D.J.D. Nicholas (1981). Oxidation of ammonia by *Nitrosomonas europaea* : Definitive ^{18}O -tracer evidence that hydroxylamine formation involves a monooxygenase. *Journal of Biology and Chemistry* 256 (10 834 - 10 836).
- Hollocher, T.C. (1984). Source of the oxygen atoms of nitrate in the oxidation of nitrite by *Nitrobacter agilis* and evidence against a P-O-N anhydride mechanism in oxidative phosphorylation. *Archives of Biochemistry and Biophysics* 233: 721-727.
- Hsieh, J.C.C., O.A. Chadwick, E.F. Kelly & S.M. Savin (1998). Oxygen isotopic composition of soil water : Quantifying evaporation and transpiration. *Geoderma* 82: 269-293.
- Hübner, H. (1986). *Isotope effects of nitrogen in the soil and biosphere*. Handbook of Environmental Isotope Geochemistry. Vol 2b. The Terrestrial Environment. Ed. P. Fritz & J. C. Fontes. Elsevier, pp. 361-425.
- Huston, J.L. & R.J. Waganet (1992). Leachm. Leaching estimation and chemistry model: A process-based model of water and solute movement, transformation, plant uptake and chemical reactions in the unsaturated zone. Version 3. Department of Agronomy, Cornell, Univ, Ithaca, NY.
- Institut de Recherche et de Développement en Agroenvironnement (IRDA) (2008). Feuilles pédologiques numériques. Données du Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec (MAPAQ) et de l'Institut de recherche et développement en agroenvironnement (IRDA), échelle de numérisation : 1/20 000, échelle originale des données : variable, année de numérisation : 1998-2006, URL : www.irda.qc.ca.
- Jansson, P.E. & L. Karlberg (Eds) (2004). Coupmodel. User's Manual, Coupled Heat and Mass Transfer Model for Soilplant-atmosphere Systems. 453 p.
- Kaiser, J., M.G. Hastings, B.Z. Houlton, T. Rockmann & D.M. Sigman (2006). Triple Oxygen Isotope Analysis of Nitrate Using the Denitrifier Method and Thermal Decomposition of N_2O . *Analytical Chemistry* 79(2): 599-607.
- Karamanos, R.E., R.P. Voroney & D.A. Rennie (1981). Variation in natural N-15 abundance of Central Saskatchewan soils. *Soil Science Society of America Journal* 45: 826-828.
- Kellman, L.M. (2005). A study of tile drain nitrate - $\delta^{15}\text{N}$ values as a tool for assessing nitrate sources in agricultural region. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 71: 131-137.
- Kendall, C. (1998). *Tracing Nitrogen Sources and Cycling in Catchments*. Isotope Tracers in Catchment Hydrology. Ed. C. Kendall & J.J. McDonnell. Amsterdam, Elsevier, pp. 519-576.
- Kendall, C. & R. Aravena (2000). *Nitrate isotopes in groundwater systems*. Environmental Tracers in Subsurface Hydrology. Ed. P.G. Cook & A.L. Herczeg. Kluwer Academic Publishers, pp. 261-297.
- Kendall, C., E.M. Elliott & S.D. Wankel (2007). *Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems*. Stable Isotopes in Ecology and Environmental Sciences, 2nd ed. Ed. R.H. Michener & K. Lathja. Blackwell Publishing: pp. 375-449.
- Koba, K., N. Tokuchi, E. Wada, T. Nakajima & G. Iwatsubo (1997). Intermittent denitrification : The application of a ^{15}N natural abundance method to a forested ecosystem. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61(23): 5043-5050.
- Kool, D.M., N. Wrage, O. Oenema, J. Dolfig & J.W. Van Groenigen (2007). Oxygen exchange between (de)nitrification intermediates and H_2O and its implications for source determination of NO_3^- and N_2O : a review. *Rapid Communication in Mass Spectrometry* 21: 3569-3587.

- Kool, D.M., N. Wrage, O. Oenema, C. Van Kessel & J.W. Van Groenigen (2011). Oxygen exchange with water alters the oxygen isotopic signature of nitrate in soil ecosystems. *Soil Biology & Biochemistry* 43: 1180-1185.
- Komor, S.C. (1997) Boron contents and isotopes compositions of hog manure, selected fertilizers and water in Minnesota. *Journal of Environmental Quality* 26 : 1212-1222.
- Korom, S.F. (1992). Natural Denitrification in the Saturated Zone : A Review. *Water Resources Research* 28(6): 1657-1668.
- Kreitler, C.W. (1975). *Determining the source of nitrate in groundwater by nitrogen isotope studies*. Austin, TX, Report of Investigation 83, Bureau of Economic Geology, University of Texas at Austin.
- Lafond, J. & D. Pageau (2007). Effets nutritionnels et non nutritionnels associés à la présence de légumineuses sur les rendements en grains d'orge et les nitrates du sol. *Canadian Journal of Soil Sciences* 87 (4) : 445-454.
- Larocque, M. & M.C. Pharand (2010). Dynamique de l'écoulement souterrain et vulnérabilité d'un aquifère du piémont appalachien (Québec, Canada). *Revue des Sciences de l'Eau* 23(1): 73-88.
- Larocque, M. & O. Banton. (1995). Gestion de la contamination des eaux souterraines par les fertilisants agricoles : application du modèle AgriFlux. *Revue des Sciences de l'Eau* 8: 3-21.
- Lasserre, F., M. Razack & O. Banton (1999). A GIS-linked model for the assessment of nitrate contamination in groundwater. *Journal of Hydrology* 224 : 81-90.
- Laurencelle, M., R. Morin, R. Lefebvre, C. Rivard, D. Paradis, D. Lavoie, N. Benoît, M.A. Carrier & C. Beaudry (2011). Initial characterization of fractures and hydraulic properties of the Montérégie Est rock aquifer system. Congrès Geohydro 28-31 août 2011 (Québec, Canada).
- Lee, K. S., Y.S. Bong, D. Lee, Y. Kim & K. Kim (2008). Tracing the sources of nitrate in the Han River watershed in Korea, using $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ and $\delta^{18}\text{O-NO}_3$ values. *Science of the total environment* 395: 117-124.
- Letolle, R. (1980). *Nitrogen-15 in the natural environment*. Handbook of environmental isotopes geochemistry. Ed. P. Fritz & J. C. Fontes. Elsevier, pp. 407-433.
- Loo, S., C. Ryan, B. Zebarth, S. Kuchta, D. Neilson & T. Forge (2012). Using $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ for groundwater nitrate source identification : A cautionary vadose zone tale. IAH-AIH 2012 Congress (Niagara Falls, Canada, 16-21 septembre 2012).
- Magnan, J. (2006). *Épandage post-récolte des engrais organiques et risques environnementaux reliés aux pertes d'azote*. Montréal, Ordre des Agronomes du Québec. 75 p.
- Maule, C.P., D.S. Chanasyk & K. Muehlenbachs (1994). Isotopic determination of snow-water contribution to soil water and groundwater. *Journal of Hydrology* 155(1-2): 73-91.
- McCarroll, D. & N.J. Loader (2005). *Isotopes in tree rings*. Isotopes in Palaeoenvironmental Research, vol. 10. Éd. M.J. Leng, Springer, Amsterdam, chap.2.
- McIlvin, M.R. & M.A. Altabet. (2005). Chemical Conversion of Nitrate and Nitrite to Nitrous Oxide for Nitrogen and Oxygen Isotopic Analysis in Freshwater and Seawater. *Analytical Chemistry* 77(17): 5589-5595.
- Mengis, M., U. Walther, S.M. Bernasconi & B. Wehrli (2001). Limitations of Using $\delta^{18}\text{O}$ for the Source Identification of Nitrate in Agricultural Soils. *Environmental Science & Technology* 35: 1840-1844.

- Michalski, G., Z.Scott, M. Kabiling & M.H. Thiemens (2003). First measurements and modeling of d17O in atmospheric nitrate. *Geophysical Research Letters* 30(16).
- Michaud, A., S. Seydoux, I. Beaudin & C. Gombault (2008). *Combinaisons de pratiques de gestion bénéfiques et qualité de l'eau : Étude par modélisation hydrologique de deux bassins versants en Montérégie (Québec)*. Série technique de l'Initiative nationale d'élaboration de normes agroenvironnementales rapport 4-64. 141 p.
- Michaud, A., J. Desjardins, R. Lauzier & M. Grenier (2009a). *Suivi de la qualité de l'eau des bassins versants expérimentaux Ewing et Aux Castors*. Québec, Institut de recherche et développement en agroenvironnement: 27 p.
- Michaud, A., S.C. Poirier, J. Desjardins, M. Grenier & I. Saint-Laurent (2009b). *Évaluation des exportations de surface et souterraines de phosphore en sol drainé*. Québec, IRDA: 41 p.
- Mills et Zwarich, J.G. & M.A. Zwarich. (1982). Movement and loss of nitrate following heavy applications of sewage sludge to a poorly drained soil. *Canadian Journal of Soil Science* 62: 249-257.
- Minet, E., C.E. Coxon, R. Goodhue, K.G. Richards, R.M. Kalin & W. Meier-Augenstein (2012). Evaluating the utility of ¹⁵N and ¹⁸O isotope abundance analyses to identify nitrate sources : A soil zone study. *Water Research* 46(12): 3723-3736.
- Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec (MAPAQ) (2010). Occupation du sol. Base de données du PACES-Montérégie Est (INRS-ETE, Québec).
- Ministère du Développement durable, de l'environnement, de la faune et des parcs (MDDEFP) (2002). *Répertoire de tous les réseaux municipaux de distribution d'eau potable*. <http://www.mddep.gouv.qc.ca/eau/potable/distribution/index.asp> (Consulté le 15 mai 2012).
- Ministère du Développement durable, de l'environnement, de la faune et des parcs (MDDEFP) (2012). *Programme d'acquisition de connaissances sur les eaux souterraines*. <http://www.mddep.gouv.qc.ca/eau/souterraines/programmes/acquisition-connaissance.htm> (consulté le 3 juin 2012)
- Natelhoffer, K.J. & B. Fry (1988). Controls on Natural Nitrogen-15 and Carbon-13 Abundances in Forest Soil Organic Matter. *Soil Science Society of America Journal* 52: 1633-1640.
- Novak, S.M., O. Banton & M. Schiavon (2003). Modelling metolachlor exports in subsurface drainage water from two structured soils under maize (eastern France). *Journal of Hydrology* 270 : 295-308.
- Oelmann, Y., Y. Kreuzinger, R. Bol & W. Wilcke (2007). Nitrate leaching in soil : Tracing the NO₃⁻ sources with the help of stable N and O isotopes. *Soil Biology & Biochemistry* 39: 3024-3033.
- Ostrom, N.E., K.E. Knoke, L.O. Hedin, G.P. Robertson & A.J.M. Smucker (1998). Temporal trends in nitrogen isotope values of nitrate leaching from an agricultural soil. *Chemical Geology* 146: 219-227.
- Paré, D. (1978). *Étude hydrogéologique du bassin de la Yamaska*. Ministère des Richesses Naturelles, Service des eaux souterraines. Québec. 63 p.
- Parkin, T.B. (1987). Soil microsites as a source of denitrification variability. *Soil Science Society of America Journal* 51 : 1194-1199.
- Pelster, D.E., M.H. Chantigny, P. Rochette, D.A. Angers, C. Rieux & A. Vanasse (2012). Nitrous Oxide Emissions Respond Differently to Mineral and Organic Nitrogen Sources in Contrasting Soil Types. *Journal of Environment Quality*. Doi : 10.2134/jeq2011.0261

Piché, I. & G. Gangbazo (1991). Étude de la qualité des eaux de drainage souterrain. Direction de l'assainissement agricole, Ministère de l'Environnement du Québec. 37 p.

Rawls, W.J. & D.L. Brankensiek (1989). *Estimation of soil water retention and hydraulic properties*. Unsaturated flow in hydrologic modeling theory and practice. Ed. H.J. Morel-Seytoux. Kluwer Academic Publishers, pp. 275-300.

Rennie, D.A., E.A. Paul & L.E. Johns (1976). Natural Nitrogen-15 Abundance of Soil and Plant Samples. *Canadian Journal of Soil Science* 56: 43-50.

Révész, K. & H. Qi (2006). *Determination of the $\delta(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})$ of Total Nitrogen in Solids : RSIL Lab Code 2893*. Book 10, Methods of the Reston Stable Isotope Laboratory. Éd. K. Révész & T.B. Coplen. U.S. Geological Survey, chap. 11, 31 p.

Riga, A., H.J. Van Praag & N. Brigode (1971). Rapport isotopique naturel de l'azote dans quelques sols forestiers et agricoles de Belgique. *Geoderma* 6: 213-222.

Rivett, M.O., S.R. Buss, P. Morgan, J.W.N. Smith & C.D. Bemment (2008). Nitrate attenuation in groundwater : A review of biogeochemical controlling processes. *Water Research* 42: 4215-4232.

Robertson, J.A. & C.A. Gazis. (2006). An oxygen isotope study of seasonal trends in soil water fluxes at two sites along a climate gradient in Washington state (USA). *Journal of Hydrology* 328: 375-387.

Robertson, W.D., D.W. Blowes, C.J. Ptacek & J.A. Cherry (2000). Long-Term Performance of In Situ Reactive Barriers for Nitrate Remediation. *Ground Water* 38(5): 689-695.

Robitaille, A. & M. Allard. (1997). *Guide pratique d'identification des dépôts de surface au Québec*. Sainte-Foy, Les Publications du Québec. 109 p.

Rock, L., B.H. Ellert & B. Mayer (2011). Tracing sources of soil nitrate using the dual isotopic composition of nitrate in 2 M KCl-extracts. *Soil Biology & Biochemistry* 43: 2397-2405.

Santé Canada. (1987). *Le nitrate et le nitrite*. http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/nitrate_nitrite/index-fra.php. (Consulté le 4 avril 2012)

Savard, M.M., D. Paradis, G. Somers, S. Liao & E. van Bochove (2007). Winter nitrification contributes to excess NO₃- in groundwater of an agricultural region : A dual-isotope study. *Water Resources Research* 43. Doi : 10.1029/2006WR005469

Savard, M.M., G. Somers, A. Smirnov, D. Paradis, E. van Bochove & S. Liao (2010). Nitrate isotopes unveil distinct seasonal N-Sources and the critical role of crop residues in groundwater contamination. *Journal of Hydrology* 381(1-2): 134-141.

Shaffer, M.J., A.D. Halvorson, F.J. Pierce (1991). Nitrate leaching and economic analysis package (NLEAP): model description and application. In: Follet, R.F., D.R. Keeney & R.M. Cruse (Eds), *Managing for N Groundwater Quality and Farm Profitability*. Science Society of America, Madison, Wisconsin, pp. 285-322.

Sheppard, S.C., S. Bittman & T.W. Bruulsema (2010). Monthly ammonia emissions from fertilizers in 12 Canadian Ecoregions. *Canadian Journal of Soil Science* 90: 113-127.

Simard, G. et R. Desrosiers (1979). *Qualité des eaux souterraines du Québec*. Ministère des Richesses Naturelles, Service des eaux souterraines. Québec. 171 p.

Smirnov, A., M.M. Savard, R. Vet & M.C. Simard (2012) Nitrogen and triple oxygen isotopes in near-road air samples using chemical and thermal decomposition. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 26 : 2791-2804.

Snider, D.M., S.L. Schiff & J. Spoelstra (2009). $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ stable isotopes ratios of nitrous oxide produced during denitrification in temperate forest soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73: 877-888.

Snider, D.M., J. Spoelstra, S.L. Schiff & J.J. Venkiteswaran (2010). Stable Oxygen Isotope Ratios of Nitrate Produced from Nitrification : ^{18}O -Labeled Water Incubations of Agricultural and Temperate Forest Soils. *Environmental Science & Technology* 44(14): 5358-5364.

Somers, G.H. & M.M. Savard (2011). Considerations for the mitigation of nitrate contamination : stable isotopes and insights into the importance of soil processes. *Water Science & Technology* 64(6): 1254-1260.

Song, X., S. Wang, G. Xiao, Z. Wang, X. Lin & P. Wang (2009). A study of soil water movement combining soil water potential with stable isotopes at two sites of shallow groundwater areas in the North China Plain. *Hydrological Processes* 23(1376-1388).

Spoelstra, J., S.L. Schiff, P.W. Hazlett, D.S. Jeffries & R.G. Semkin (2007). The isotopic composition of nitrate produced from nitrification in a hardwood forest floor. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71: 3757-3771.

Statistiques Canada. (2006). *Données sur les exploitations et les exploitants agricoles. Recensement de l'agriculture de 2006.* <http://www.statcan.gc.ca/pub/95-629-x/95-629-x2007000-fra.htm>. (Consulté le 20 décembre 2011)

TechnoRem (2008). Étude hydrogéologique régionale dans la zone de production maraîchère des MRC Les Maskoutains, Rouville et Brome-Missisquoi - Montérégie Est. 339 p.

Thorntwaite, C.W. & J.R. Mather (1957). Instructions and tables for computing potential evapotranspiration and the water balance. *Publications in Climatology* 10(3): 331 p.

Tiedje, J.M., A.J. Sexstone, T.B. Parkin, N.P. Revsbech & D.R. Shelton (1984). Anaerobic processes in soil. *Plant and Soil* 76: 197-212.

Tran, T.S., M. Giroux & M.P. Cescas (1997). Utilisation de l'engrais azoté marqué au ^{15}N par le maïs selon les modes d'application et les doses d'azote. *Canadian Journal of Soil Science* 77: 9-19.

Trépanier, R. (2002). Valeur fertilisantes des fumiers et lisiers. <http://www.agrireseau.qc.ca/navigation.aspx?sid=7&pid=0&r=valeur+fertilisante&p=3> (consulté le 27 mars 2012).

Vitousek, P.M., J.D. Aber, R.W. Howarth, G.E. Likens, P.A. Matson, D.W. Schindler, W.H. Schlesinger & D.G. Tilman (1997). Human alteration to the global nitrogen cycle : sources and consequences. *Ecological Applications* 7(3): 737-750.

Wassenaar, L.I. (1995). Evaluation of the origin and fate of nitrate in the Abbotsford Aquifer using the isotopes of ^{15}N and ^{18}O in NO_3^- . *Applied Geochemistry* 10: 391-405.

Widory, D., E. Petelet-Giraud, P. Négrel & B. Ladouche (2005). Tracking the sources of nitrate in groundwater using coupled nitrogen and boron isotopes : a synthesis. *Environmental Science & Technology* 39 (2) : 539-548.

Wood, E.D., F.A.J. Armstrong & F.A. Richards (1967). Determination of nitrate in seawater by cadmium-copper reduction to nitrite. *F. Mar. Biol. Ass.* 47: 23-31.

Xue, D., J. Botte, B. De Baets, F. Accoe, A. Nestler, P. Taylor, O. Van Cleemput, M. Berglund & P. Boeckx (2009). Present limitations and future prospects of stable isotope methods for nitrate source identification in surface- and groundwater. *Water Research* 43: 1159-1170.

Zhang, L., R. Vet, J.M. O'Brien, C. Mihele, Z. Liang & A. Wiebe (2009). Dry deposition of individual nitrogen species at eight Canadian rural sites. *Journal of Geophysical Research* 114.

ANNEXE I Sommaire des travaux de terrain effectués dans les bassins versants des ruisseaux Ewing et Walbridge

Travaux de terrain effectués dans le cadre de cette étude dans les bassins versants Ewing et Walbridge

Site	Coordonnées UTM	Bassin versant	Aquifère visé	Travaux effectués
X01	648597 ; 5005753	Ewing	Granulaire	<ul style="list-style-type: none"> • 2 août 2010 : 1 RPSS jusqu'à 7,3 m et installation d'un piézomètre à la base du forage • 10 août 2010 : essai de perméabilité et échantillonnage de l'eau souterraine • 10 octobre 2010 : échantillonnage du sol (30, 60 et 90 cm) • 4 décembre 2010 : échantillonnage du sol (30, 60 et 90 cm) • 9 mai 2011 : échantillonnage du sol (30, 60 et 90 cm)
X02	648682 ; 5002324	Ewing	Granulaire	<ul style="list-style-type: none"> • 2 août 2010 : 2 RPSS, l'un jusqu'à 2,8 m et le second jusqu'à 7,5 m et installation de 2 piézomètres à la base des forages • 10 août 2010 : essai de perméabilité et échantillonnage de l'eau souterraine dans les deux piézomètres • 10 octobre 2010 : échantillonnage du sol (30, 60 et 90 cm) et de l'eau de surface à proximité • 4 décembre 2010 : échantillonnage du sol (30, 60 et 90 cm) et de l'eau de surface à proximité • 9 mai 2011 : échantillonnage du sol (30, 60 et 90 cm) et de l'eau de surface à proximité
X03	651657 ; 5002213	Ewing	Granulaire	<ul style="list-style-type: none"> • 3 août 2010 : 1 RPSS jusqu'à 6,3 m et installation d'un piézomètre à la base du forage • 11 août 2010 : Essai de perméabilité et échantillonnage de l'eau souterraine
X04	648741 ; 5000892	Ewing	Granulaire	<ul style="list-style-type: none"> • 3 août 2010 : 1 RPSS jusqu'à 5,8 m et installation d'un piézomètre à la base du forage • 12 août 2010 : essai de perméabilité et échantillonnage de l'eau souterraine • 10 octobre 2010 : échantillonnage du sol (30, 60 et 90 cm) • 4 décembre 2010 : échantillonnage du sol (30, 60 et 90 cm) • 9 mai 2011 : échantillonnage du sol (30, 60 et 90 cm)
X05	658829 ; 5003909	Walbridge	Granulaire	<ul style="list-style-type: none"> • 21 juillet 2010 : essai au perméamètre de Guelph • 4 août 2010 : 1 RPSS jusqu'à 5,3 m et installation d'un piézomètre à la base du forage • 19 août 2010 : essai de perméabilité et échantillonnage de l'eau souterraine • 10 octobre 2010 : échantillonnage du sol (30, 60 et 90 cm) • 4 décembre 2010 : échantillonnage du sol (30, 60 et 90 cm) • 9 mai 2011 : échantillonnage du sol (30 et 60 cm)

Travaux de terrain effectués dans le cadre de cette étude dans les bassins versants Ewing et Walbridge

Site	Coordonnées UTM	Bassin versant	Aquifère visé	Travaux effectués
X06	660979 ; 5004005	Walbridge	Granulaire	<ul style="list-style-type: none"> 3 août 2010 : 1 RPSS jusqu'à 4,8 m et installation d'un piézomètre à la base du forage 12 août 2010 : essai de perméabilité et échantillonnage de l'eau souterraine 10 octobre 2010 : échantillonnage du sol (30, 60 et 90 cm) et de l'eau de surface à proximité 4 décembre 2010 : échantillonnage du sol (30, 60 et 90 cm) et de l'eau de surface à proximité 9 mai 2011 : échantillonnage du sol (30, 60 et 90 cm) et de l'eau de surface à proximité
X07	662717 ; 5004722	Walbridge	Granulaire	<ul style="list-style-type: none"> 4 août 2010 : 1 RPSS jusqu'à 5,2 m et installation d'un piézomètre à la base du forage 18 août 2010 : essai de perméabilité et perméamètre de Gueph et échantillonnage de l'eau souterraine 10 octobre 2010 : échantillonnage du sol (30, 60 et 90 cm) 4 décembre 2010 : échantillonnage du sol (30, 60 et 90 cm) 9 mai 2011 : échantillonnage du sol (30, 60 et 90 cm)
X08	664470 ; 5005152	Walbridge	Granulaire	<ul style="list-style-type: none"> 4 août 2010 : 1 RPSS jusqu'à 3,6 m et installation d'un piézomètre à la base du forage 18 août 2010 : essai de perméabilité et échantillonnage de l'eau souterraine 23 août 2010 : essai au perméamètre de Guelph 10 octobre 2010 : échantillonnage du sol (30, 60 et 90 cm) et de l'eau de surface à proximité 4 décembre 2010 : échantillonnage du sol (30, 60 et 90 cm) et de l'eau de surface à proximité 9 mai 2011 : échantillonnage du sol (30, 60 et 90 cm) et de l'eau de surface à proximité
X09	663752 ; 5006712	Walbridge	Granulaire	<ul style="list-style-type: none"> 4 août 2010 : 1 RPSS jusqu'à 5,3 m et installation d'un piézomètre à la base du forage 19 août 2010 : essai de perméabilité et échantillonnage de l'eau souterraine 10 octobre 2010 : échantillonnage du sol (30, 60 et 90 cm) 4 décembre 2010 : échantillonnage du sol (30, 60 et 90 cm) 9 mai 2011 : échantillonnage du sol (30, 60 et 90 cm)
WA-01	664032 ; 5005381	Walbridge	Granulaire	22 juillet 2010 : échantillonnage de l'eau souterraine
WA-02	659940 ; 5004655	Walbridge	Fracturé	22 juillet 2010 : échantillonnage de l'eau souterraine
WA-03	661114 ; 5004084	Walbridge	Fracturé	22 juillet 2010 : échantillonnage de l'eau souterraine
WA-04	664163 ; 5004671	Walbridge	Fracturé	22 juillet 2010 : échantillonnage de l'eau souterraine
WA-05	662604 ; 5004764	Walbridge	Fracturé	26 juillet 2010 : échantillonnage de l'eau souterraine

Travaux de terrain effectués dans le cadre de cette étude dans les bassins versants Ewing et Walbridge

Site	Coordonnées UTM	Bassin versant	Aquifère visé	Travaux effectués
EW-01	648783 ; 5001545	Ewing	Fracturé	23 juillet 2010 : échantillonnage de l'eau souterraine
EW-02	648435 ; 5005754	Ewing	Fracturé	23 juillet 2010 : échantillonnage de l'eau souterraine
EW-03	648546 ; 5003850	Ewing	Fracturé	26 juillet 2010 : échantillonnage de l'eau souterraine
INRS 191	666115 ; 5004267	Hors bassin	Fracturé	18 août 2010 : échantillonnage de l'eau souterraine
INRS 192	653123 ; 5005156	Hors bassin	Fracturé	18 août 2010 : échantillonnage de l'eau souterraine
INRS 236	663753 ; 5006793	Walbridge	Fracturé	21 juillet 2010 : échantillonnage de l'eau souterraine
INRS 237	648583 ; 4998588	Hors bassin	Fracturé	21 juillet 2010 : échantillonnage de l'eau souterraine
INRS 238	647695 ; 5009760	Hors bassin	Fracturé	21 juillet 2010 : échantillonnage de l'eau souterraine
INRS 239	651151 ; 5001611	Ewing	Fracturé	23 juillet 2010 : échantillonnage de l'eau souterraine
INRS240	659915 ; 5003483	Walbridge	Granulaire	26 juillet 2010 : échantillonnage de l'eau souterraine
INRS 241	655398 ; 5010445	Hors bassin	Fracturé	26 juillet 2010 : échantillonnage de l'eau souterraine
INRS 280	650422 ; 5008408	Ewing	Fracturé	12 août 2010 : échantillonnage de l'eau souterraine
PO-16	662717 ; 5004722	Walbridge	Fracturé	<ul style="list-style-type: none"> • 19 octobre 2010 : forage et construction du puits d'observation • 8 décembre 2010 : échantillonnage de l'eau souterraine

ANNEXE II Questionnaire aux agriculteurs sur la fertilisation

Questionnaire aux agriculteurs sur la fertilisation	
<p>Nom de l'agriculteur / entreprise :</p> <p>Date :</p>	
I - Informations sur la parcelle	
Localisation de la parcelle	
Superficie de la parcelle	
pH du sol (si connu)	
Pourcentage de matière organique	
II - Informations sur les cultures année 2010	
Type de culture (indiquer si vous avez fait plus d'une récolte sur la même parcelle)	
Date d'ensemencement	
Date de récolte	

II - Informations sur les cultures année 2010 (suite)

Travail du sol et gestion
des résidus de culture
(indiquer les dates)

III - Informations sur la fertilisation année 2010 – Avant semis

Fertilisation N-P-K
(indiquer type, taux, mode
et date)

Autres fertilisants
chimiques s'il y a lieu
(indiquer type, taux, mode
et date)

III - Informations sur la fertilisation année 2010 – Avant semis (suite)

Autres amendements
tels que fumier, lisier, boue,
etc. (indiquer type, taux,
mode et date)

IV - Informations sur la fertilisation année 2010 – Au semis

Fertilisation N-P-K
(indiquer type, taux, mode
et date)

Autres fertilisants
chimiques s'il y a lieu
(indiquer type, taux, mode
et date)

IV - Informations sur la fertilisation année 2010 – Au semis (suite)

Autres amendements
tels que fumier, lisier, boue,
etc. (indiquer type, taux,
mode et date)

V - Informations sur la fertilisation année 2010 – Post-levée

Fertilisation N-P-K
(indiquer type, taux, mode
et date)

Autres fertilisants
chimiques s'il y a lieu
(indiquer type, taux, mode
et date)

V - Informations sur la fertilisation année 2010 – Post-levée (suite)

Autres amendements
tels que fumier, lisier, boue,
etc. (indiquer type, taux,
mode et date)

VI- Informations sur les cultures année 2009

Type de culture
(indiquer si vous avez fait
plus d'une récolte sur la
même parcelle)

Date d'ensemencement

Date de récolte

VII - Informations sur les cultures année 2009 (suite)

Travail du sol et gestion
des résidus de culture
(indiquer les dates)

VIII - Informations sur la fertilisation année 2009 – Avant semis

Fertilisation N-P-K
(indiquer type, taux, mode
et date)

Autres fertilisants
chimiques s'il y a lieu
(indiquer type, taux, mode
et date)

VIII - Informations sur la fertilisation année 2009 – Avant semis (suite)

Autres amendements
tels que fumier, lisier, boue,
etc. (indiquer type, taux,
mode et date)

IX - Informations sur la fertilisation année 2009 – Au semis

Fertilisation N-P-K
(indiquer type, taux, mode
et date)

Autres fertilisants
chimiques s'il y a lieu
(indiquer type, taux, mode
et date)

IX - Informations sur la fertilisation année 2009 – Au semis (suite)

Autres amendements
tels que fumier, lisier, boue,
etc. (indiquer type, taux,
mode et date)

X - Informations sur la fertilisation année 2009 – Post-levée

Fertilisation N-P-K
(indiquer type, taux, mode
et date)

Autres fertilisants
chimiques s'il y a lieu
(indiquer type, taux, mode
et date)

X - Informations sur la fertilisation année 2009 – Post-levée (suite)

Autres amendements tels que fumier, lisier, boue, etc. (indiquer type, taux, mode et date)	
-----------------------------------------------------------------------------------------------------	--

XI - Avez-vous en votre possession des analyses des propriétés physiques et/ou chimiques du sol pour la parcelle en question ?

Si oui, accepteriez-vous de partager ces résultats avec nous ? Dans ce cas, joindre les résultats au questionnaire.

Merci de votre collaboration.

ANNEXE III Protocole d'extraction du nitrate des sols

A. Préparation de la solution

Les échantillons de sol étant congelés, ils sont immergés en entier dans l'eau ultrapure (« Elga ») après avoir récupéré un sous-échantillon de sol pour déterminer la teneur en eau. (Idéalement, prélever deux échantillons de sol sur le terrain, l'un sera utilisé pour déterminer la teneur en eau et le second, pour l'extraction du nitrate). La quantité d'eau d'extraction minimale nécessaire est de 120 ml (deux bouteilles de 60 ml). Une fois l'échantillon de sol décongelé, il faut procéder à l'ensemble des étapes de préparation et à la filtration au cours de la même journée.

- 1) Prélever un sous-échantillon de quelques dizaines de grammes pour l'analyse de la teneur en eau.
- 2) Peser un bol en inox vide. Placer l'échantillon de sol congelé dans le bol et peser. Noter le résultat de chaque pesée. Ajouter l'eau ultra-pure (environ 200 ml) et peser de nouveau.
- 3) Laisser reposer une heure dans les bols en inox. La glace de l'échantillon fondra. On peut remuer le bol doucement pour bien submerger les sédiments.
- 4) Après l'attente, transférer le contenu des bols (eau et sol) dans des bouteilles de un litre en HDPE, à grand goulot.
- 5) Placer les bouteilles contenant l'eau d'extraction dans un bain à ultra-sons pendant quinze minutes. Cette manipulation a pour but de favoriser le lessivage du nitrate.
- 6) Transvider l'eau dans les récipients réservés à l'usage de la centrifugation.
- 7) Centrifuger pendant quinze minutes à une vitesse de 5300 rpm (rotations par minute).

B. Filtration de l'eau de lessivage

Cette étape vise à retirer les particules les plus fines se trouvant en suspension et les bactéries pouvant être présentes. La filtration doit se faire immédiatement après la centrifugation.

Un système de pompe à vide est utilisé. Une série d'entonnoirs est reliée à un compresseur qui crée une succion et permet une filtration simultanée de plusieurs échantillons. Des filtres de 0,8 et 0,4 μm de polycarbonate sont utilisés tour à tour.

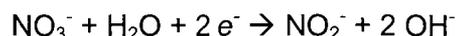
- 1) Placer un filtre de 0,8 μm et refermer l'entonnoir de façon étanche.
- 2) Verser une partie de l'échantillon dans l'entonnoir et laisser la filtration s'opérer. Si la filtration semble trop lente, il peut être nécessaire de changer le filtre. Pour cette raison, il est préférable de verser l'échantillon en petites quantités car l'entonnoir doit être vide pour pouvoir procéder au changement.
- 3) Lorsque l'échantillon a été filtré, répéter les étapes précédentes en utilisant un filtre de 0,4 μm .
- 4) Transférer l'eau filtrée dans des bouteilles de 60 ml et conserver au frais (4°C) jusqu'aux analyses.

ANNEXE IV Protocole du Delta-Lab (CGC – Division Québec) pour l'analyse des valeurs $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{17}\text{O}$ du nitrate dans l'eau

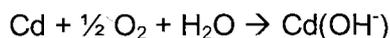
1. Principe

Le nitrate est d'abord réduit en nitrite lors du passage de l'eau dans une colonne de cadmium selon les équations suivantes (Wood *et al.*, 1967) :

Réduction du nitrate :



Oxydation du cadmium :



Réaction globale :



Le nitrite est ensuite oxydé en N_2O par l'azoture de sodium à pH acide comme le démontre l'équation suivante :



Le gaz est ensuite analysé à l'aide d'un spectromètre de masse de type IRMS (*Delta plus XL*) combiné à un système CG-préconcentrateur afin d'obtenir les valeurs isotopiques $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{17}\text{O}$

2. Sécurité

L'utilisation des gants et des lunettes est de mise pour ces manipulations. Il est important d'être plus prudent avec le cadmium et l'azoture de sodium qui sont des produits très toxiques. De plus, l'azoture de sodium est manipulé sous la hotte. (Consulté les fiches signalétiques pour plus de détails)

a. Cadmium

Organes cibles : poumons, reins.

SIMDUT :

D1A, D1B : Matière très toxique qui provoque des effets toxiques immédiats et graves.
Toxique en cas d'inhalation et d'ingestion.

D2A : produit cancérogène, danger pour la reproduction.

D2B : produit mutagène.

Éviter le rejet dans l'environnement.

b. Azoture de sodium (NaN_3)

Organes cibles : système nerveux central, cerveau.

SIMDUT :

D1A : matière très toxique qui provoque des effets immédiats et graves.

Très toxique par absorption par la peau.

Se laver les mains soigneusement après manipulation.

Éviter le rejet dans l'environnement.

Les rejets sont disposés dans le contenant prévu à cet effet.

3. Préparation des solutions

a. HCl 6N

Diluer par un facteur 2 l'acide chlorhydrique concentré. Alors, pour un volume total de 1000 ml, 500 ml d'acide concentré est ajouté à 500 ml d'eau ultra-pure (acide dans eau = bravo! ; eau dans acide = suicide!).

b. Sulfate de cuivre 2 %

Dissoudre 10 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dans 500 ml d'eau ultra-pure.

c. Solution d'EDTA 10X

Pour 1 L de solution, mettre 17 g d'EDTA dihydraté dans 600 ml de solution de NaCl 0,5 M et 300 ml d'eau. Ajuster le pH à 8,5 avec du NaOH et jauger. Ajuster le pH à chaque utilisation.

d. Solution d'EDTA dilué

Pour 500 ml de solution, mettre 30 ml de solution d'EDTA 10X et 270 ml d'eau salée à 0,5 M. Jauger à 500 ml avec de l'eau.

e. Conditionneur

Ajouter 0,055 ml d'une solution de KNO_3 100 ppm N_{NO_3} à 24,5 ml d'eau ultra-pure ELGA. Compléter avec 7,5 ml de solution d'EDTA 10X et 67,5 ml d'eau salée 0,5 M.

f. Réactif colorimétrique

Dissoudre complètement 2,5 g de sulfanilamide à environ 150 ml d'eau et 25 ml d'acide phosphorique concentré (H_3PO_4). Ajouter 0,125g de dichlorhydrate de N-1-naphthylènediamine (NED) et dissoudre. Compléter à la jauge, soit 250 ml. Conserver pendant un mois dans un endroit frais et obscur.

g. Acide acétique 40 %

Ajouter à environ 75 ml d'eau ELGA, dans une fiole de 100 ml, 40 ml d'acide acétique glacial (Grade optima, Fisher). Jauger et transférer dans un erlenmeyer de 125 ml avec un bouchon.

h. Solution d'azoture de sodium *Attention*

Pour préparer une solution d'azoture de sodium à 2M, on doit dissoudre 0,650 g dans une bouteille en verre transparent de 20 ml contenant 5 ml d'eau ultra-pure ELGA. Dissoudre complètement, environ 10 secondes au bain ultrasonique, et ajouter 5 ml d'acide acétique 40 %. Boucher le vial avec un septum en silicone et un bouchon en aluminium. Purger la solution pour au moins 30 min à l'hélium (~ 70-100 ml/min) dans le labo 4431. Refaire la solution tous les jours.

4. Préparation de la colonne de cadmium *Attention*

Le cadmium perd de l'efficacité avec le temps dû à la formation d'hydroxyde de cadmium ($Cd(OH)_2$) et, possiblement, de carbonate de cadmium ($Cd(CO_3)$) à sa surface. Il doit donc être activé lorsque le pourcentage de conversion du nitrate en nitrite est en-dessous de 90 %.

- Placer le cadmium neuf ou usagé dans un tube de 50 ml et y ajouter 50 ml d'acide chlorhydrique (HCl) 6N. Agiter par inversion environ 5 min. Répéter cette étape une deuxième fois. Cette étape permet de nettoyer le cadmium et même de creuser légèrement le cadmium afin d'augmenter les sites actifs.
- Rincer plusieurs fois avec de l'eau jusqu'à ce que le pH soit neutre. Vérifier avec un papier pH.
- Ajouter 50 ml de sulfate de cuivre ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) 2 % m/v et agiter délicatement par inversion pendant environ 5 minutes. Refaire cette étape jusqu'à l'apparition d'un colloïde brun. À partir de cette étape, le cadmium est régénéré et est très sensible à l'air. Il est très important de ne pas mettre le cadmium en contact avec l'air puisque cela ferait rapidement diminuer son efficacité.
- Rincer à l'eau jusqu'à ce que l'eau soit claire. Il ne faut pas trop rincer le cadmium car, encore une fois, il perdrait de l'efficacité. Il faut rincer environ 5 fois en inversant délicatement le tube.
- Rincer une dernière fois le cadmium avec la solution d'EDTA dilué.
- Remplir la colonne d'EDTA dilué ainsi qu'une partie du réservoir.

- Mettre un peu de laine de verre au bas de la colonne pour enlever les bulles d'air.
- Mettre le bouchon spécial avec la tige (voir figure IV.1) sur le tube de 50 ml en s'assurant que le tube et la tige soit remplis de liquide.

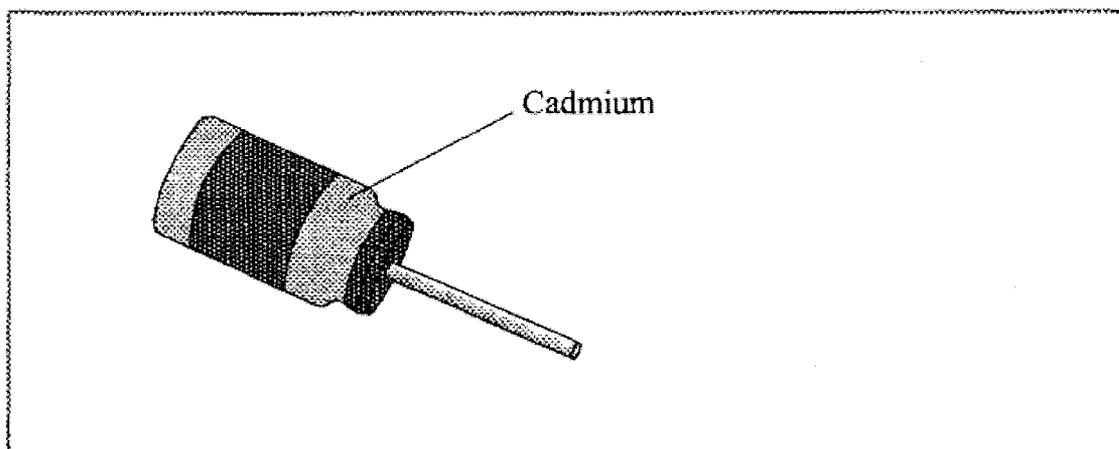


Figure IV.i Dispositif permettant de transférer le cadmium dans la colonne de verre.

- Verser le cadmium peu à peu en inversant le tube dans le réservoir de la colonne et en le tassant bien entre chaque ajout.
- Remplir jusqu'à environ 2 cm du réservoir.
- Passer 100 ml de conditionneur (voir 3.e) dans la colonne.
- Passer environ 30 ml de solution EDTA dilué.

5. Procédure pour la réduction du nitrate

Il est nécessaire de vérifier l'efficacité de la colonne pendant toute la durée de l'utilisation de la colonne. Cela peut être vérifié grâce à des standards à concentration N_{NO_3} connue. Les références utilisées sont KNO_3 -LAB, USGS-34, USGS-35, USGS-32 et IAEA- NO_3 . Attention : les 4 dernières références sont des références isotopiques internationales certifiées très dispendieuses ! On débute toujours une journée avec KNO_3 -LAB (référence interne) et une deuxième référence. Si la colonne est efficace, on poursuit avec les échantillons. En milieu de journée et à la fin, on passe les autres références pour vérifier le pourcentage de conversion.

* La vaisselle doit être passée au four à 480°C pendant 4h*

- Dans un erlenmeyer de 125 ml, peser le volume d'échantillon requis de façon à obtenir une concentration de 100 ppb N_{NO_3} dans un volume final de 100 ml d'eau.
- Ajouter de l'eau ultra-pure ELGA jusqu'à 92,5 g (soit 92,5 ml au total comprenant l'échantillon).

- Ajouter 7,5 ml de la solution d'EDTA 10X et 2,9 g de NaCl (0,5 M) à votre échantillon dilué dans 92,5 ml d'eau ultra-pure. L'EDTA est nécessaire pour complexer les ions Cd.
- Amener le niveau de liquide dans la colonne juste au-dessus du cadmium, au bas du réservoir.
- **Le cadmium ne doit jamais être en contact avec l'air !**
- régler le débit de la pompe à 7 ml/min sans toutefois le dépasser. Vérifier le débit fréquemment.
- Verser la totalité de l'échantillon dans le réservoir.
- Jeter les premiers 40 ml sortant de la colonne (mesurer avec un tube de 50 ml) et recueillir le reste dans le même erlenmeyer.
- Prélever 5,0 ml pour déterminer la concentration en nitrite et, si la concentration est bonne (100 ppb N-NO₃), placer le reste dans 3 bouteilles ambrées de 15 ml.
- Fermer les bouteilles avec un septum silicone/téflon (20 mm) en évitant d'y enfermer des bulles d'air. Pour ce faire, remplir la bouteille au complet ce qui formera un ménisque convexe à l'embouchure de la bouteille. Placer le septum (téflon sur le dessus) et seller.
- Répéter ces étapes avec un autre échantillon. Il n'est pas nécessaire de nettoyer la colonne entre chaque échantillon.
- À la fin de la journée, il faut faire passer environ 100 ml de solution d'EDTA dilué dans la colonne.

6. Détermination de la concentration en nitrite

- Mettre 5,0 ml d'échantillon dans un tube et ajouter 0,2 ml du réactif colorimétrique (sulfanilamide). Pour le blanc mettre 5,0 ml de NaCl 0,5M.
- Attendre 15 minutes pour la formation du complexe colorimétrique (rose) et prendre l'absorbance à 543nm. Ne pas attendre plus de 2h pour la mesure de l'absorbance.

7. Transformation du nitrite en oxyde nitreux

- Mettre 15 ml d'échantillon dans une bouteille ambrée de 20 ml et boucher.
- Ajouter 0,5 ml de la solution d'azoture de sodium.
- Agiter vigoureusement pendant 1 minute.
- Placer au bain chauffant à 30°C durant 14 minutes.
- Ajouter 0,3 ml NaOH 6N.
- Agiter doucement et faire l'analyse des isotopes.

Mise en garde : l'azoture de sodium est un produit chimique TRÈS TOXIQUE. L'utilisation des gants, des lunettes de sécurité et d'un masque respiratoire est nécessaire. En cas d'accident, toutes les personnes dans le laboratoire doivent quitter les lieux. Des tissus absorbants (situés à côté de la douche d'urgence 4420) doivent être utilisés pour couvrir le déversement. Les gestionnaires des laboratoires (Stéphane Prémont ou René Rodrigue)

doivent immédiatement être avertis. Seule une personne équipée spécialement peut subséquemment faire le nettoyage.

Références citées dans l'annexe IV

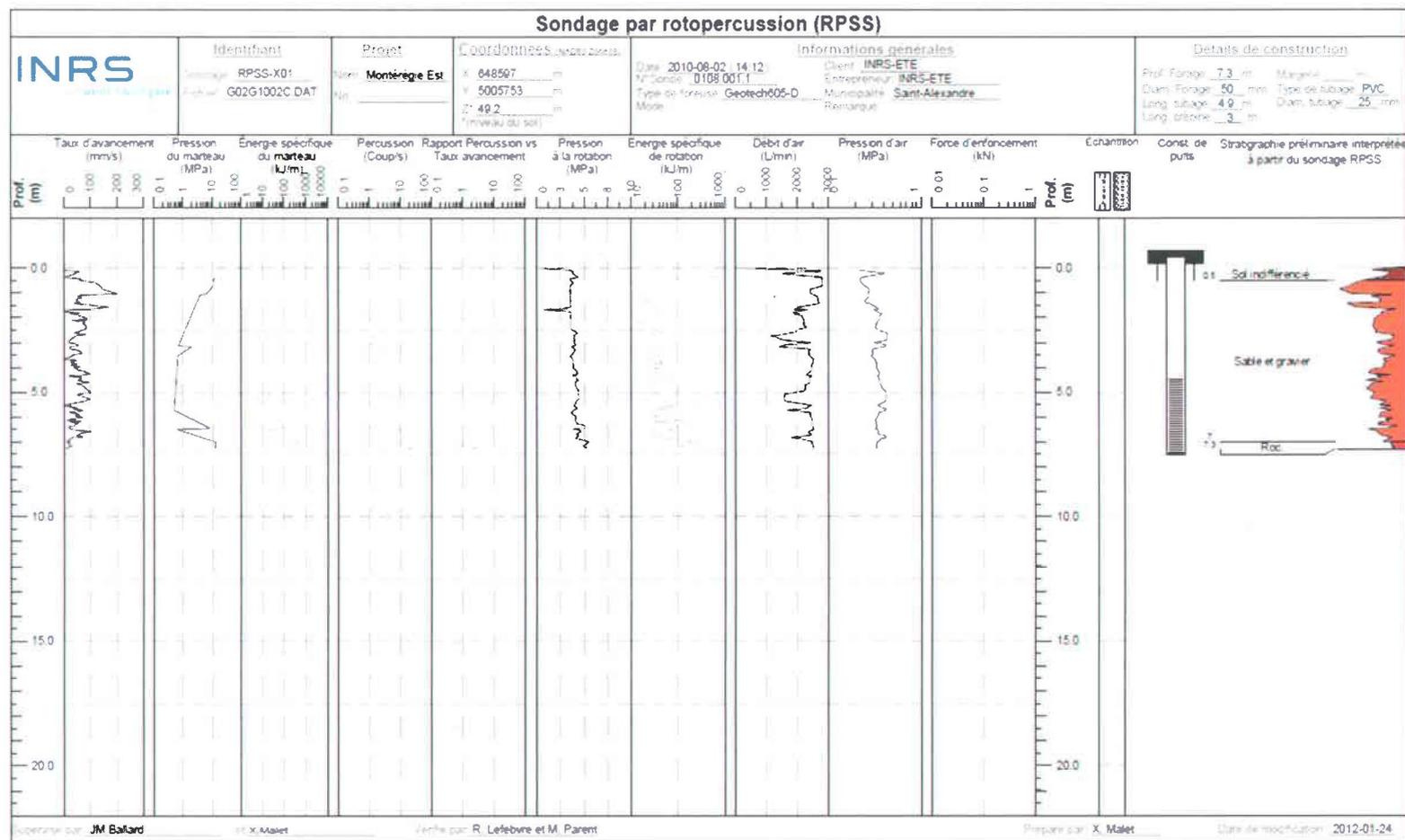
Intergovernmental Oceanographic commission (UNESCO), 1993. Nutrient analysis in tropical marine waters.

McIlvin, M.R. and Altabet, M.A., 2005. Chemical conversion of nitrate and nitrite to nitrous oxide for nitrogen and oxygen isotopic analysis in freshwater and seawater. *Analytical chemistry*, 77: 5589-5595.

Wood, E.D., Armstrong, F.A.J. and Richards, F.A., 1967. Determination of nitrate in seawater by cadmium-copper reduction to nitrite. *F. Mar. Biol. Ass. UK*, 47: 23-31.

ANNEXE V Extraits des journaux de sondages et interprétation de la stratigraphie

Figure V.i : Journal de sondage au site X01



ANNEXE V Extraits des journaux de sondages et interprétation de la stratigraphie

Figure V.i : Journal de sondage au site X01

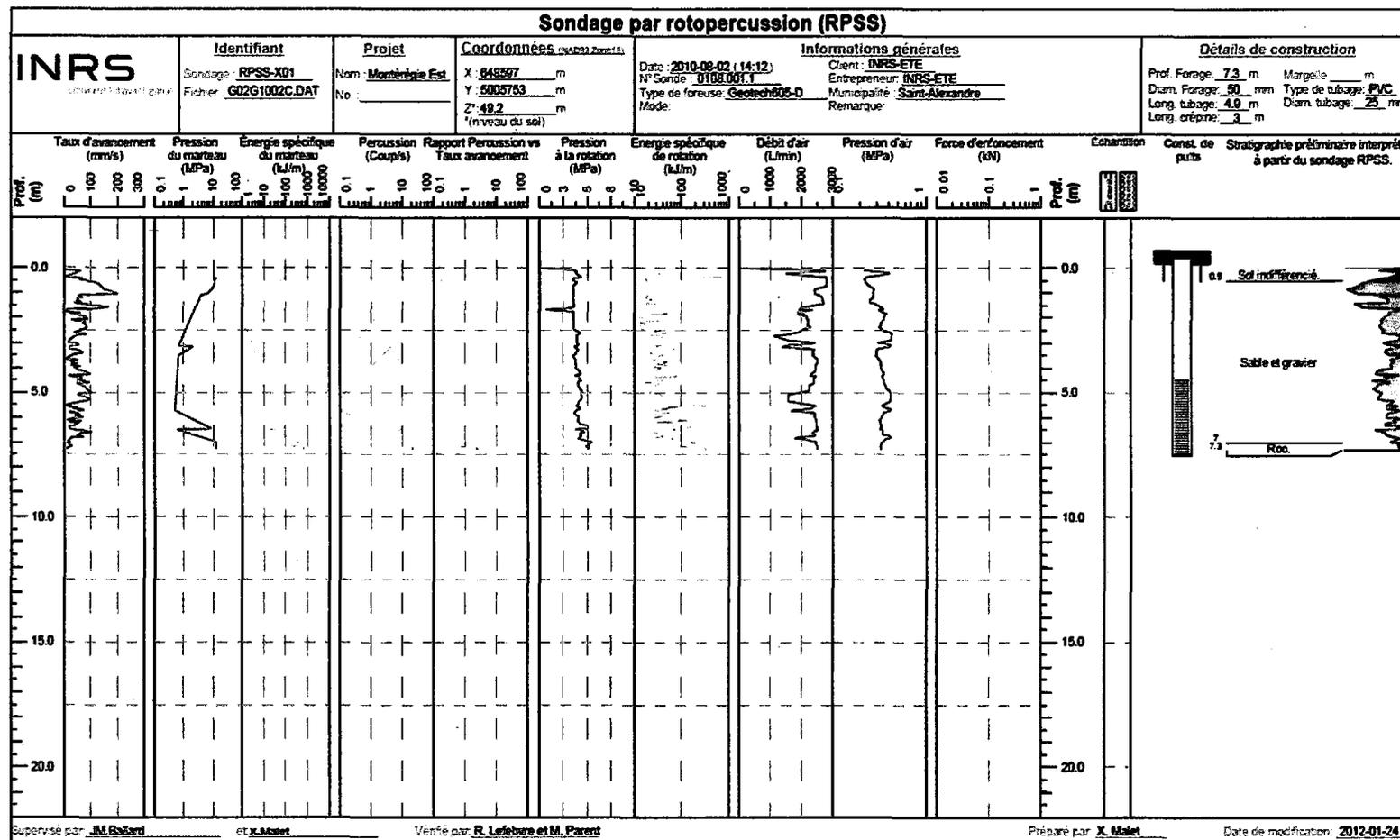


Figure V.ii : Journal de sondage au site X02

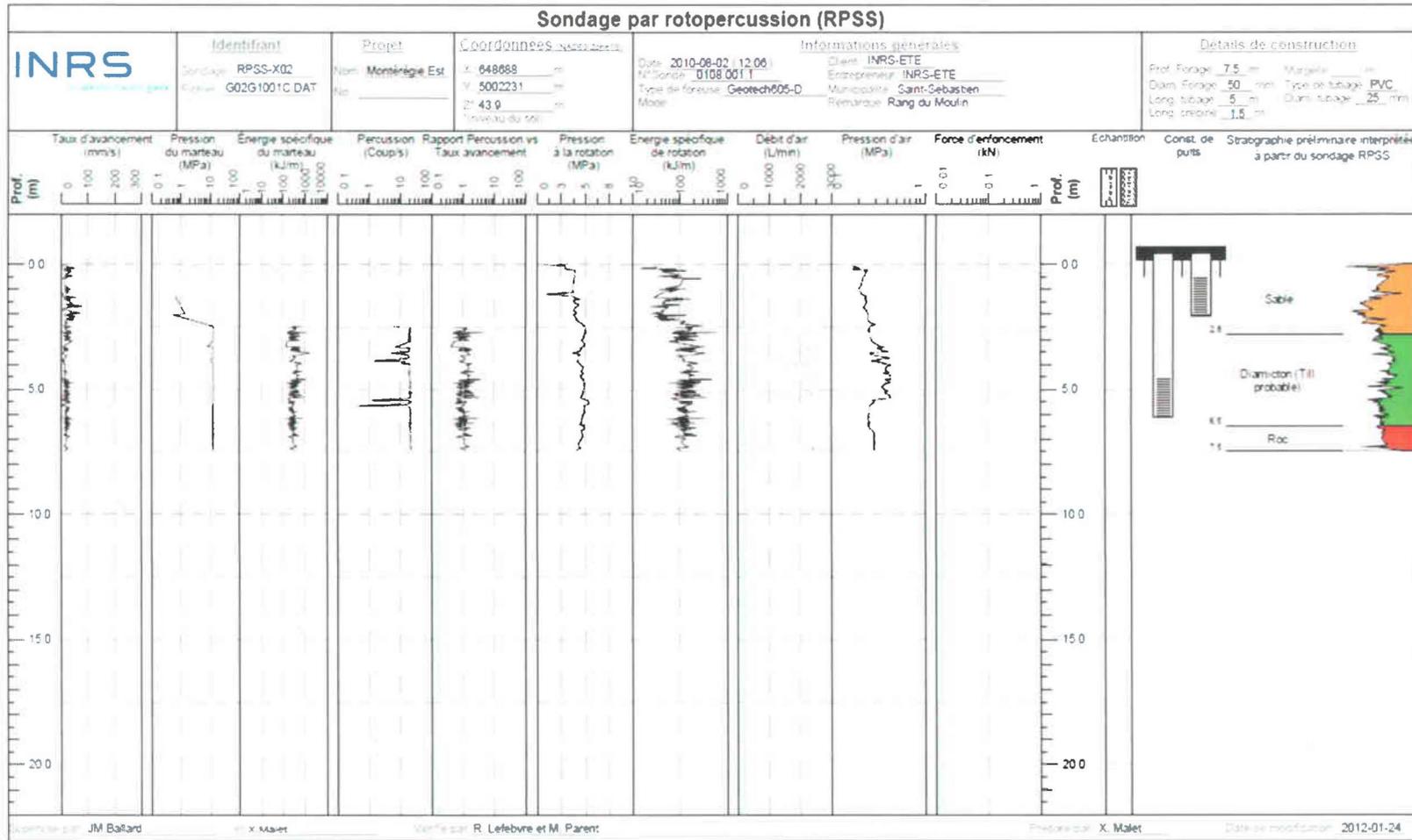


Figure V.II : Journal de sondage au site X02

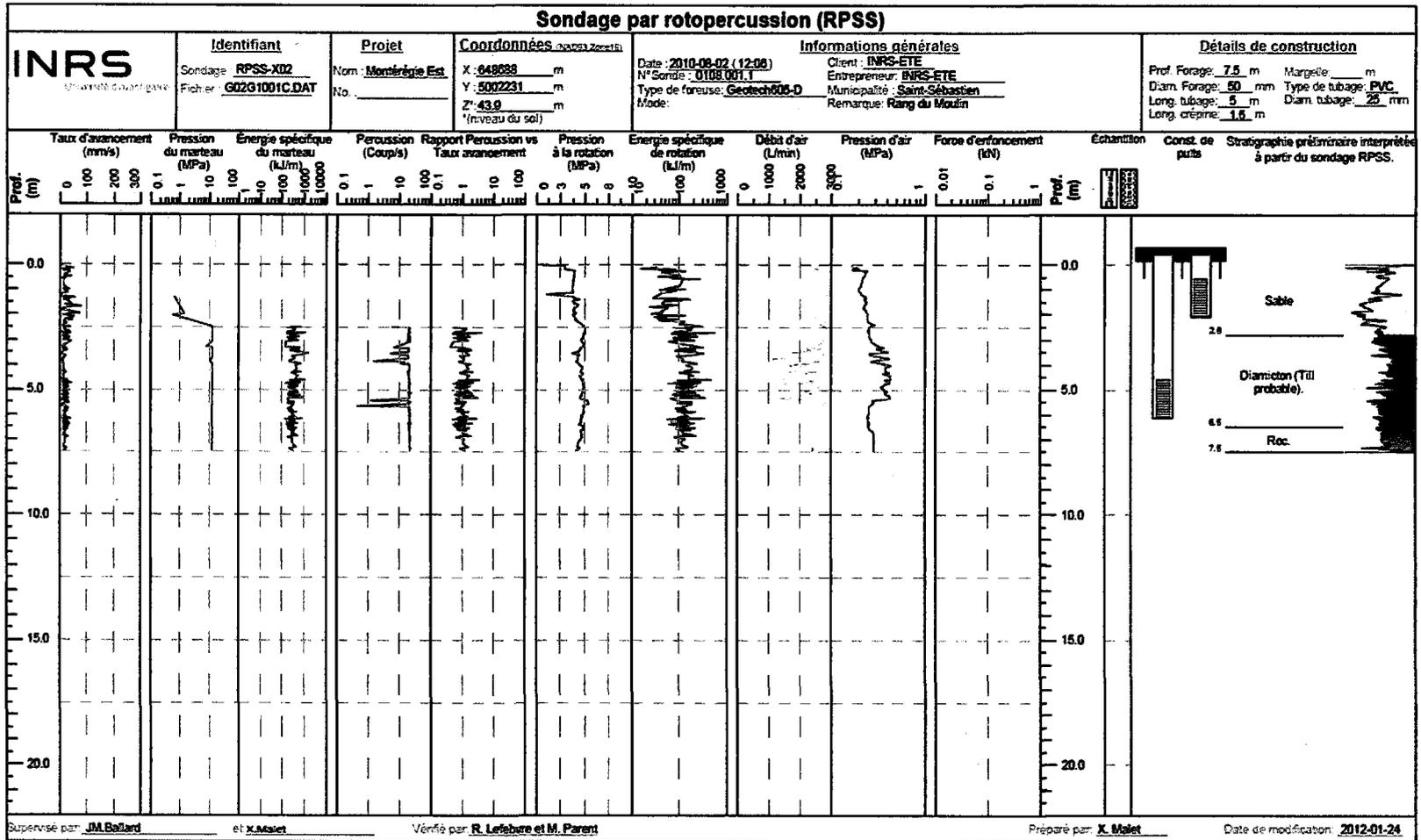


Figure V.iii : Journal de sondage au site X03

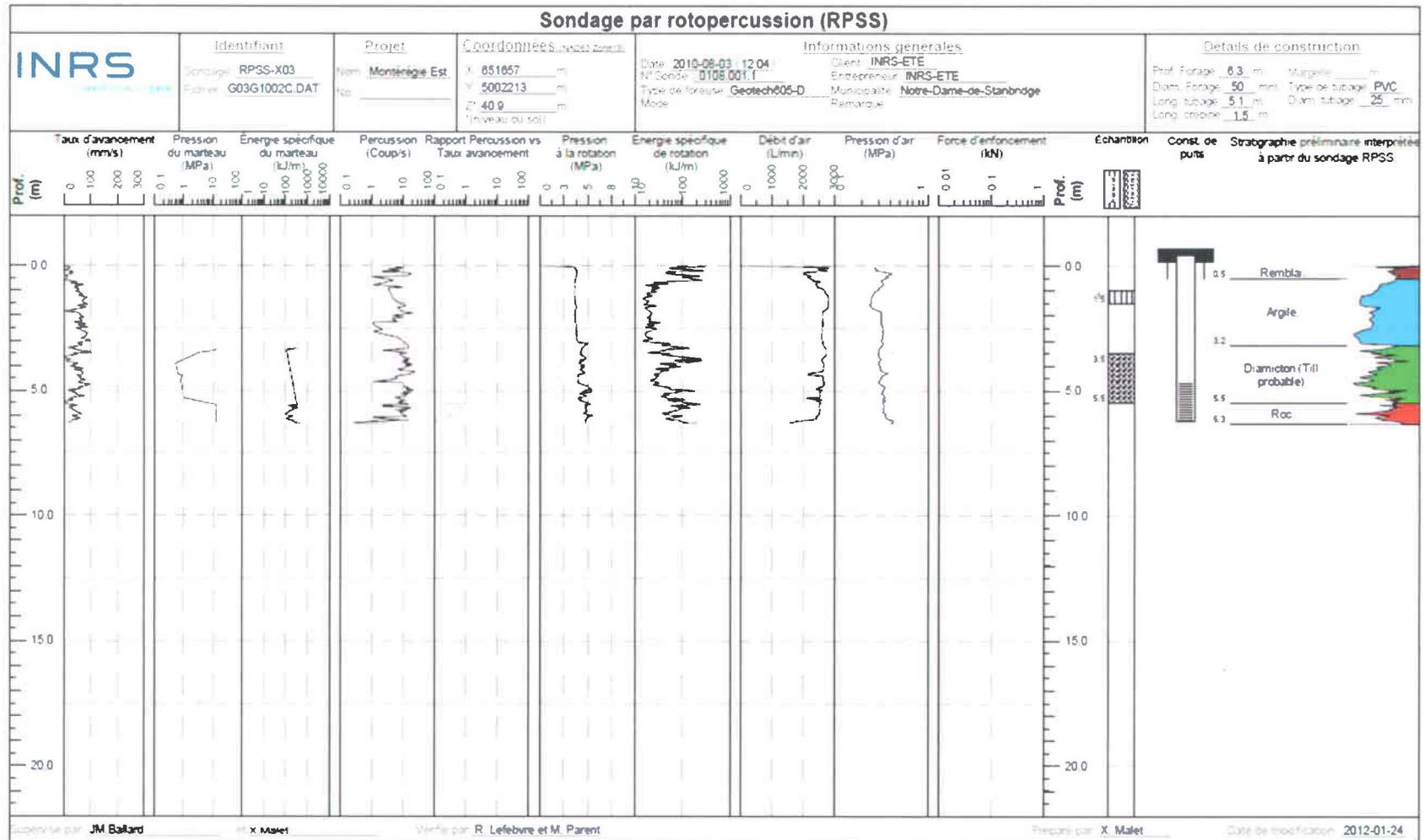


Figure V.III : Journal de sondage au site X03

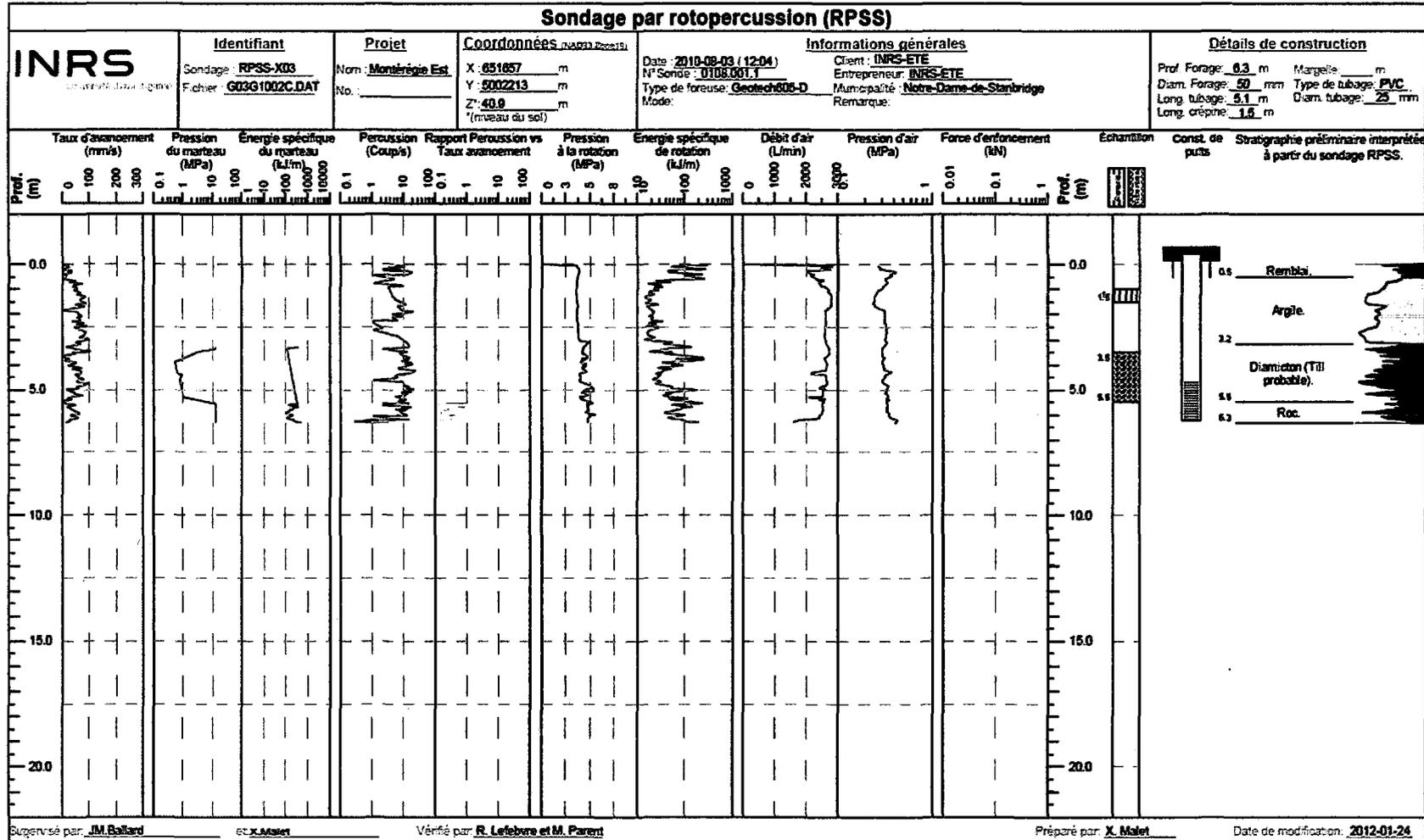


Figure V.iv : Journal de sondage au site X04

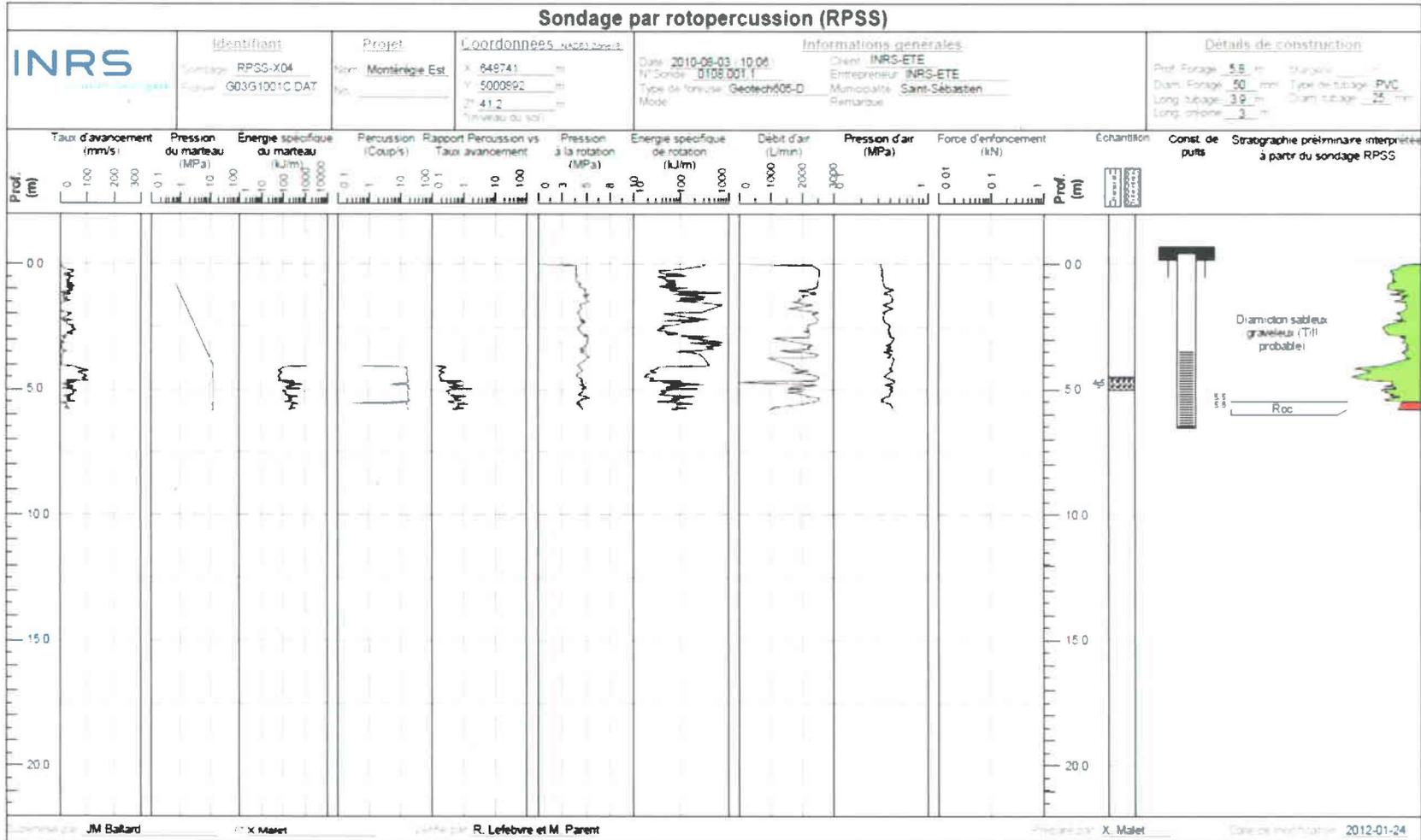


Figure V.iv : Journal de sondage au site X04

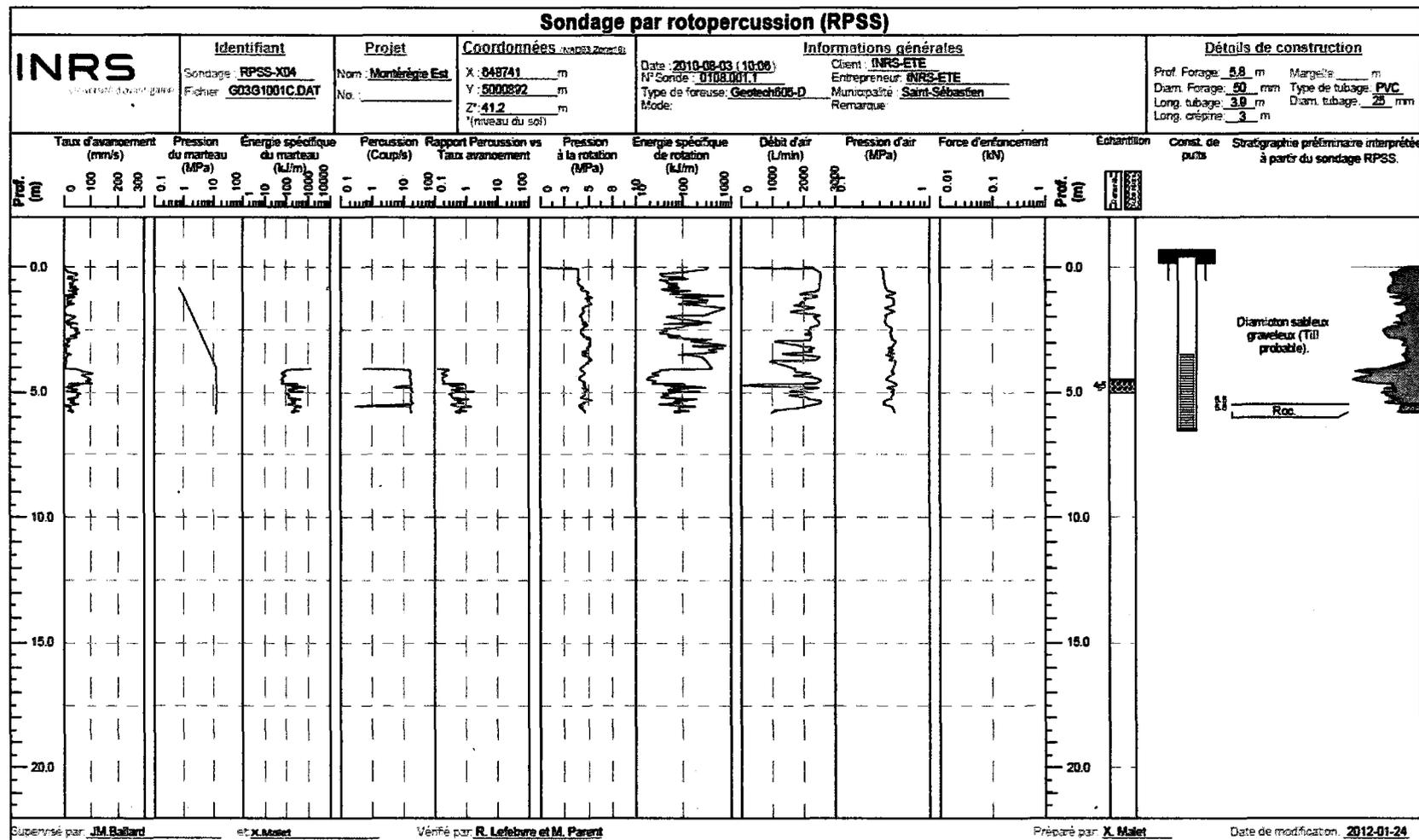


Figure V.v : Journal de sondage au site X05

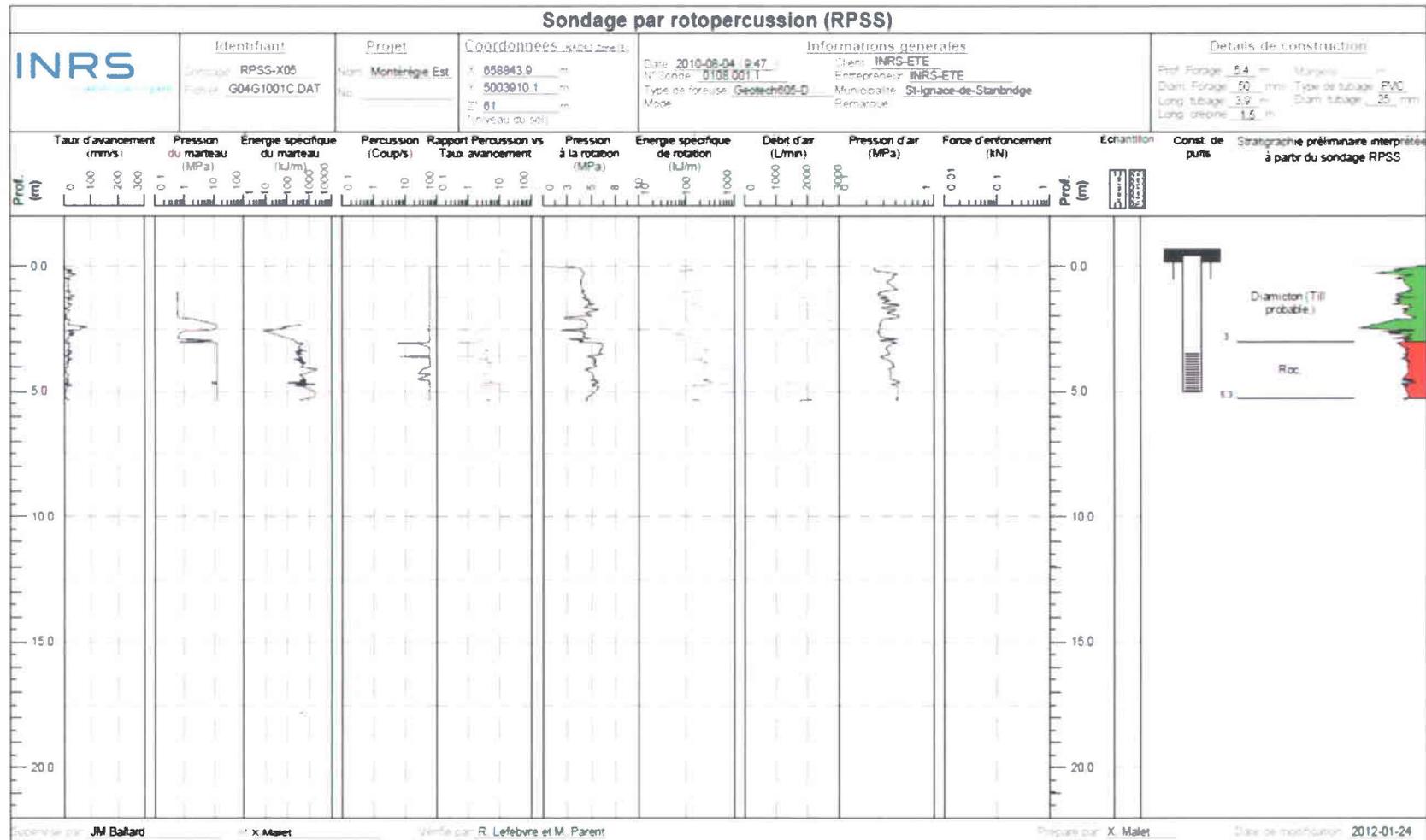


Figure V.v : Journal de sondage au site X05

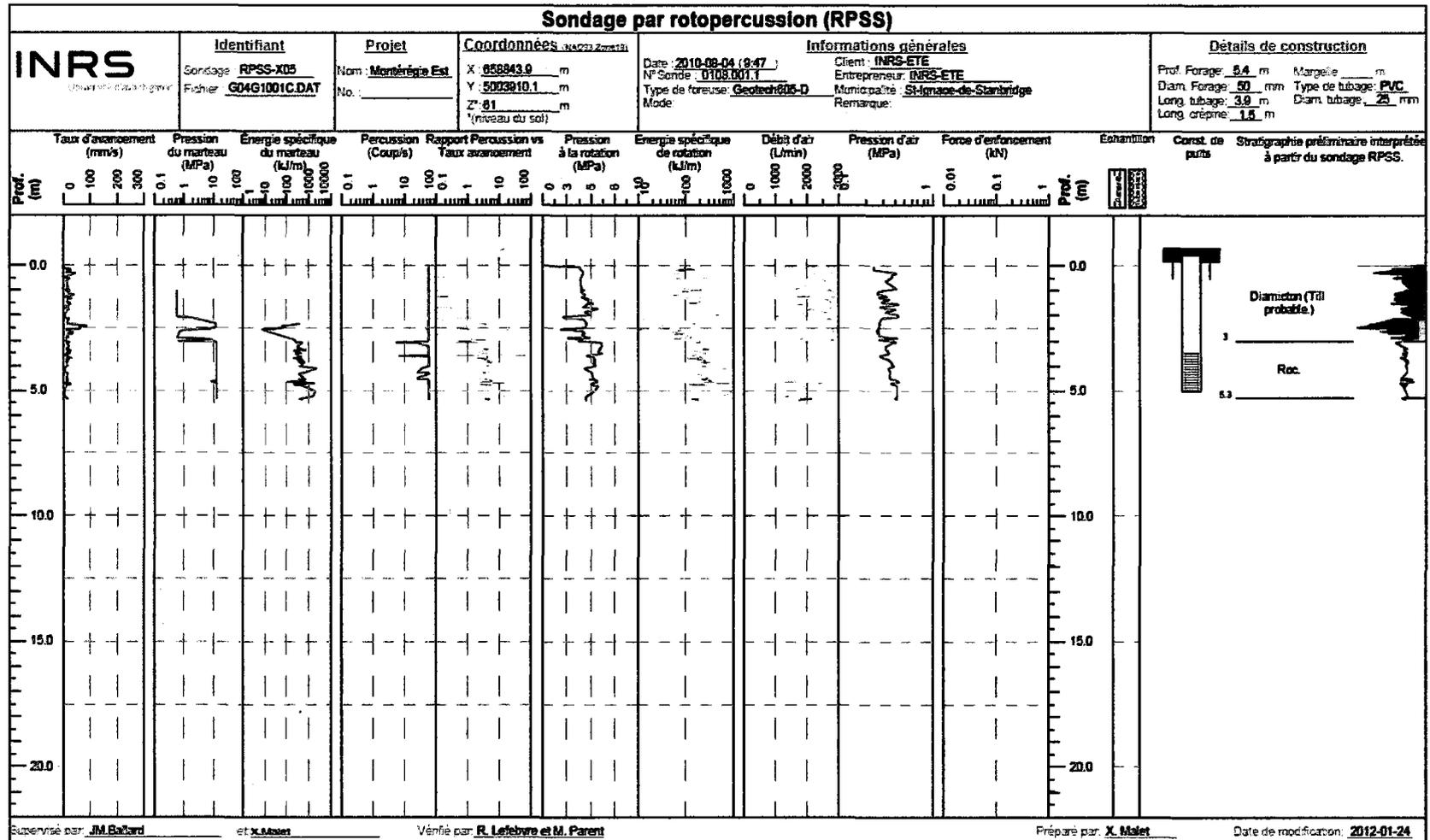


Figure V.vi : Journal de sondage au site X06

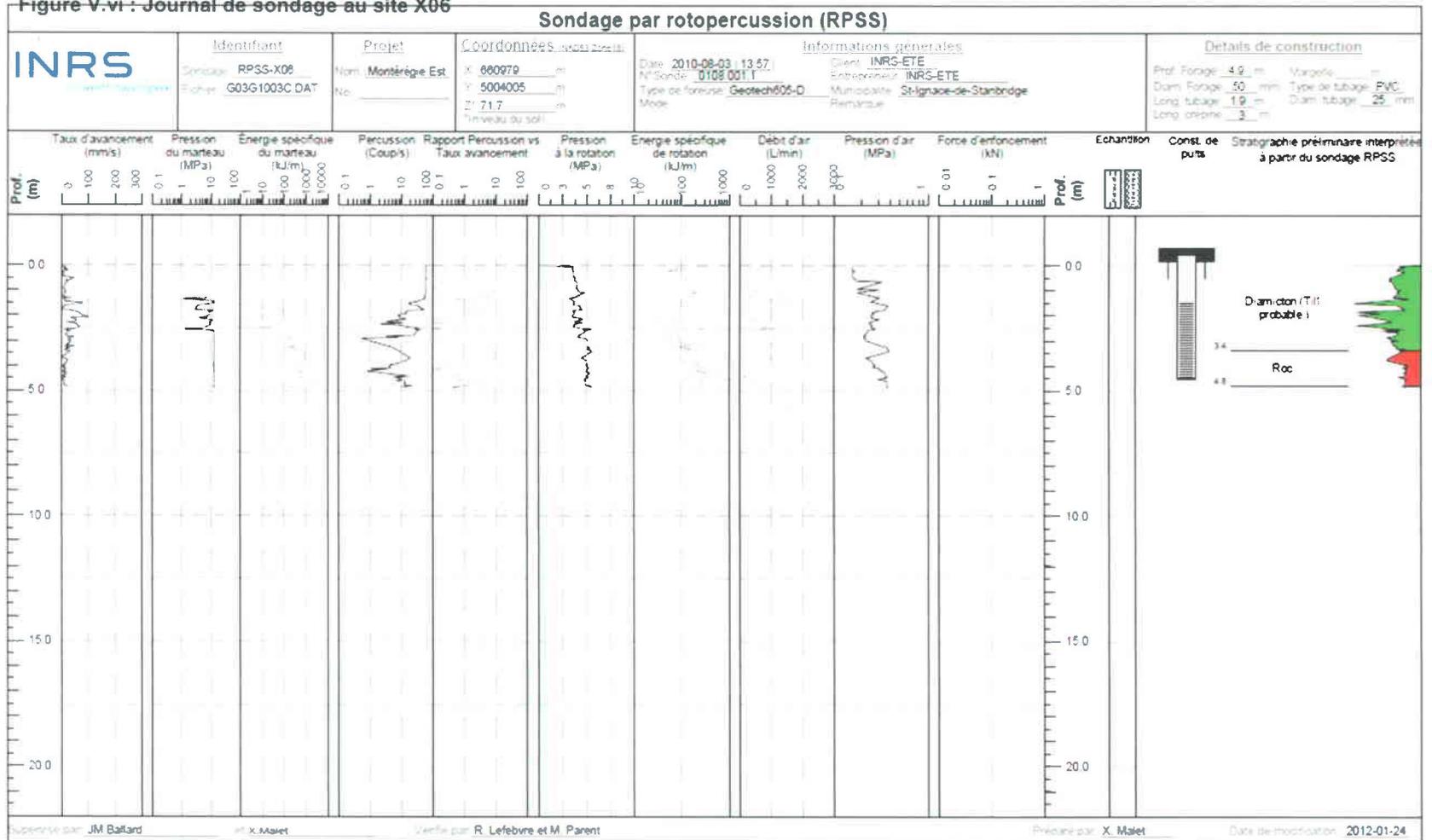


Figure V.vi : Journal de sondage au site X06

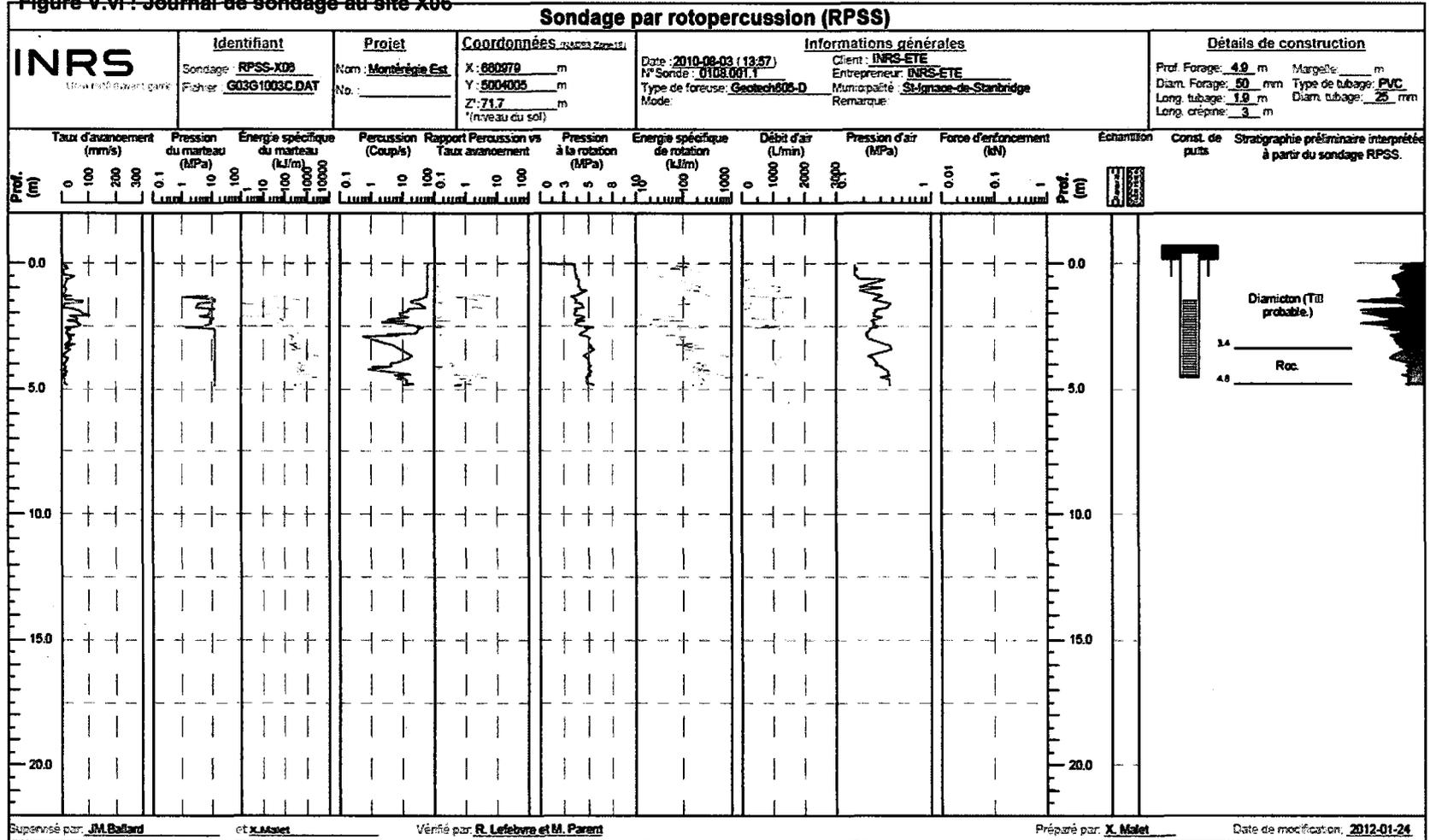


Figure V.vii : Journal de sondage au site X07

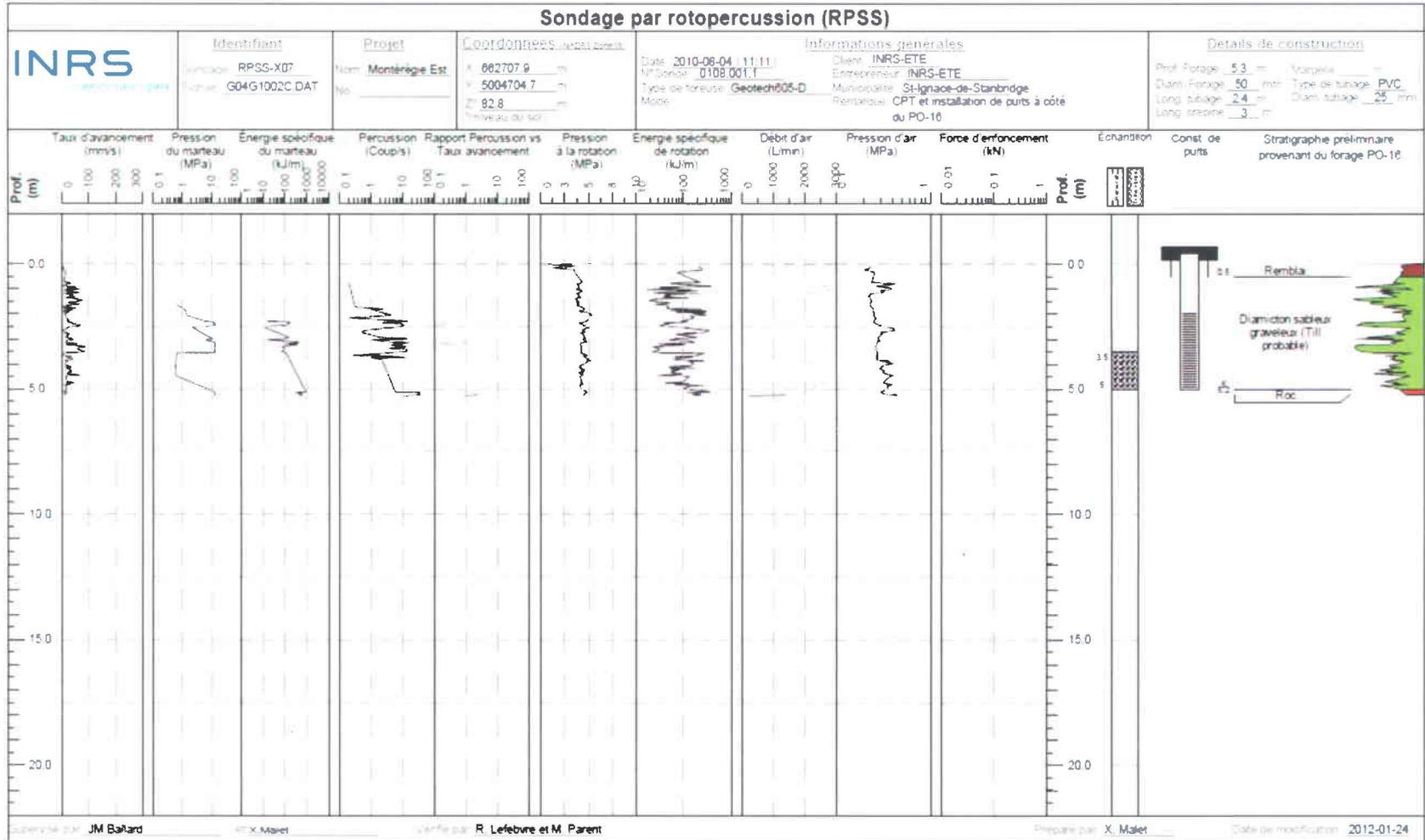


Figure V.vii : Journal de sondage au site X07

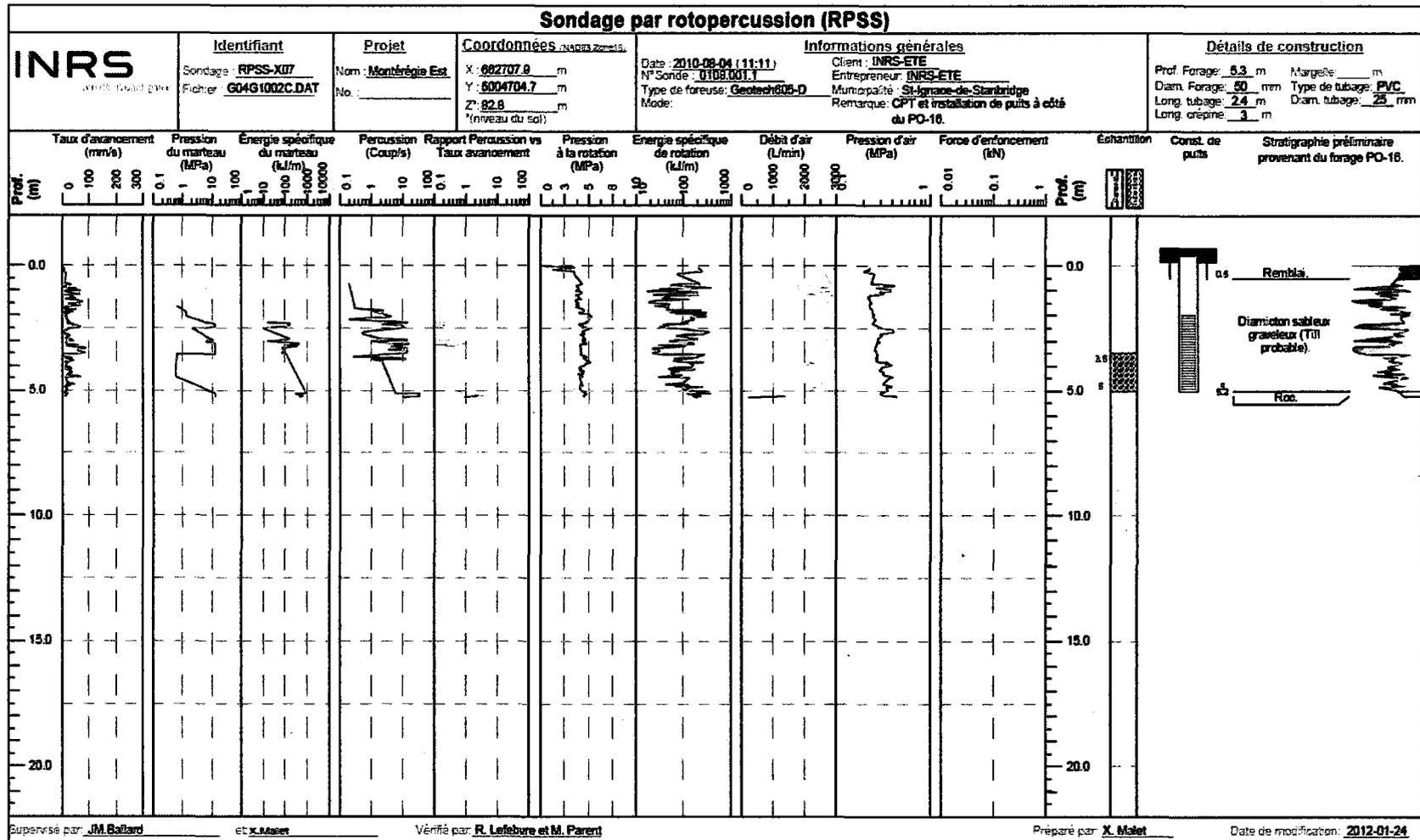


Figure V.iii : Journal de sondage au site X08

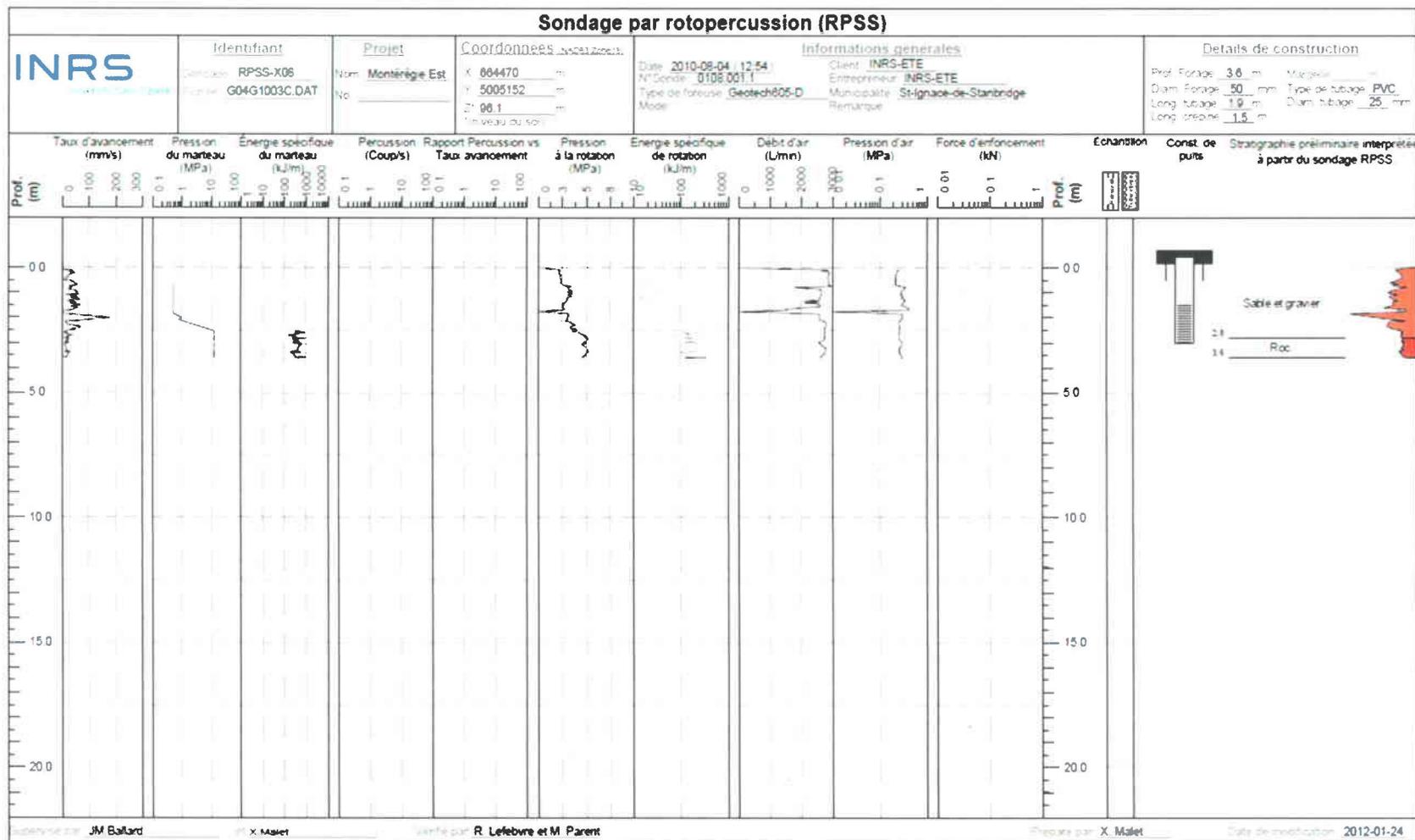


Figure V.III : Journal de sondage au site X08

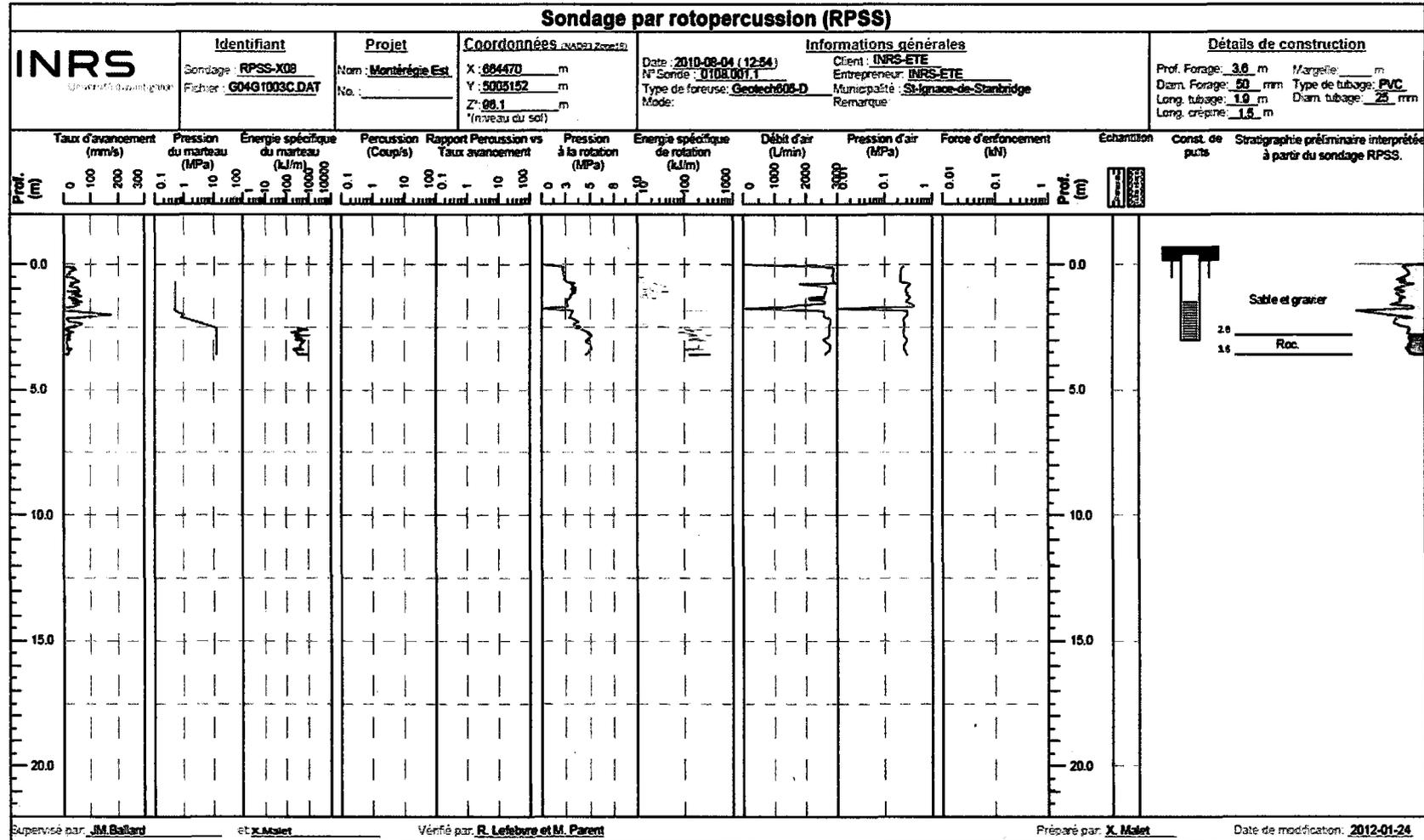


Figure V.ix : Journal de sondage au site X09

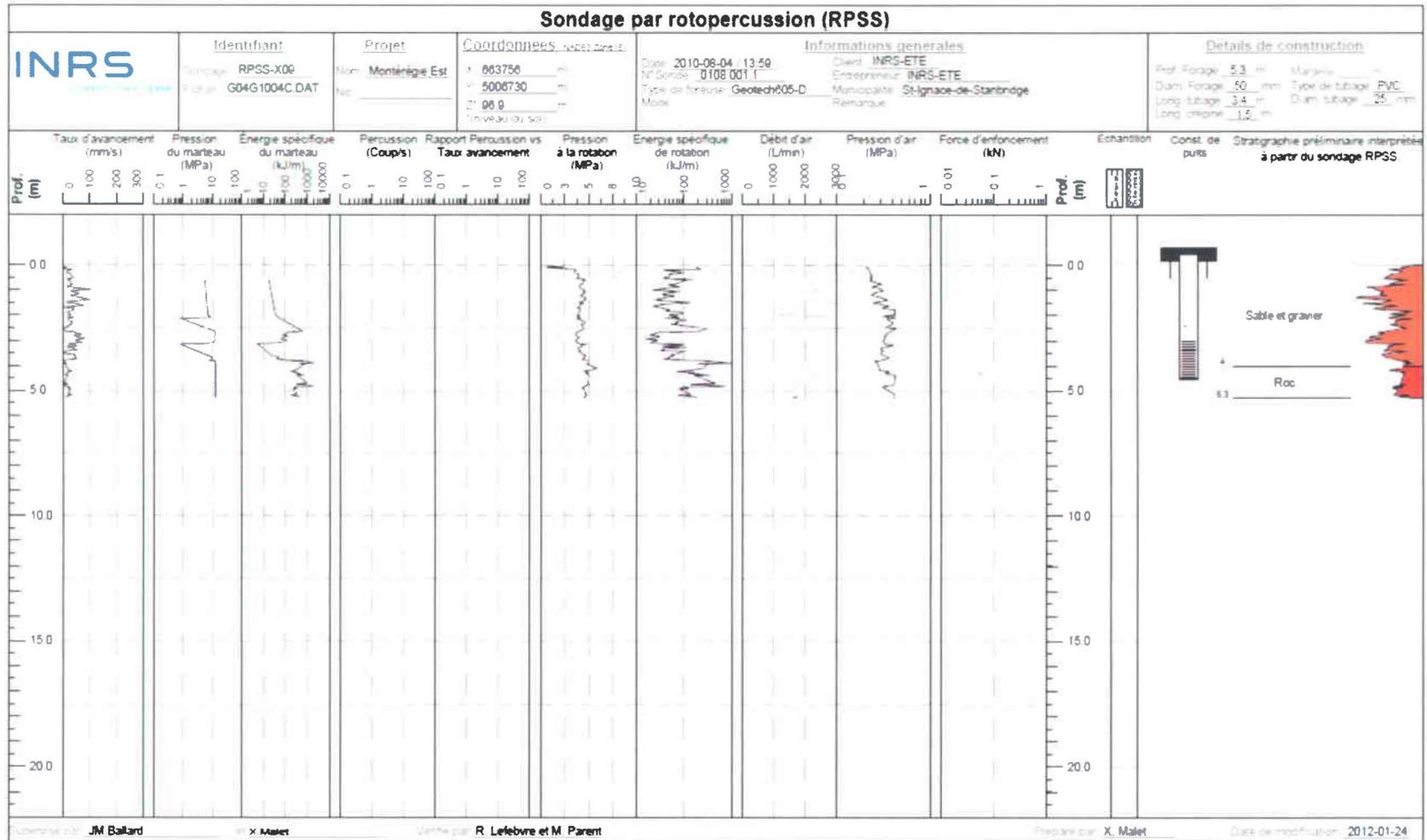


Figure V.ix : Journal de sondage au site X09

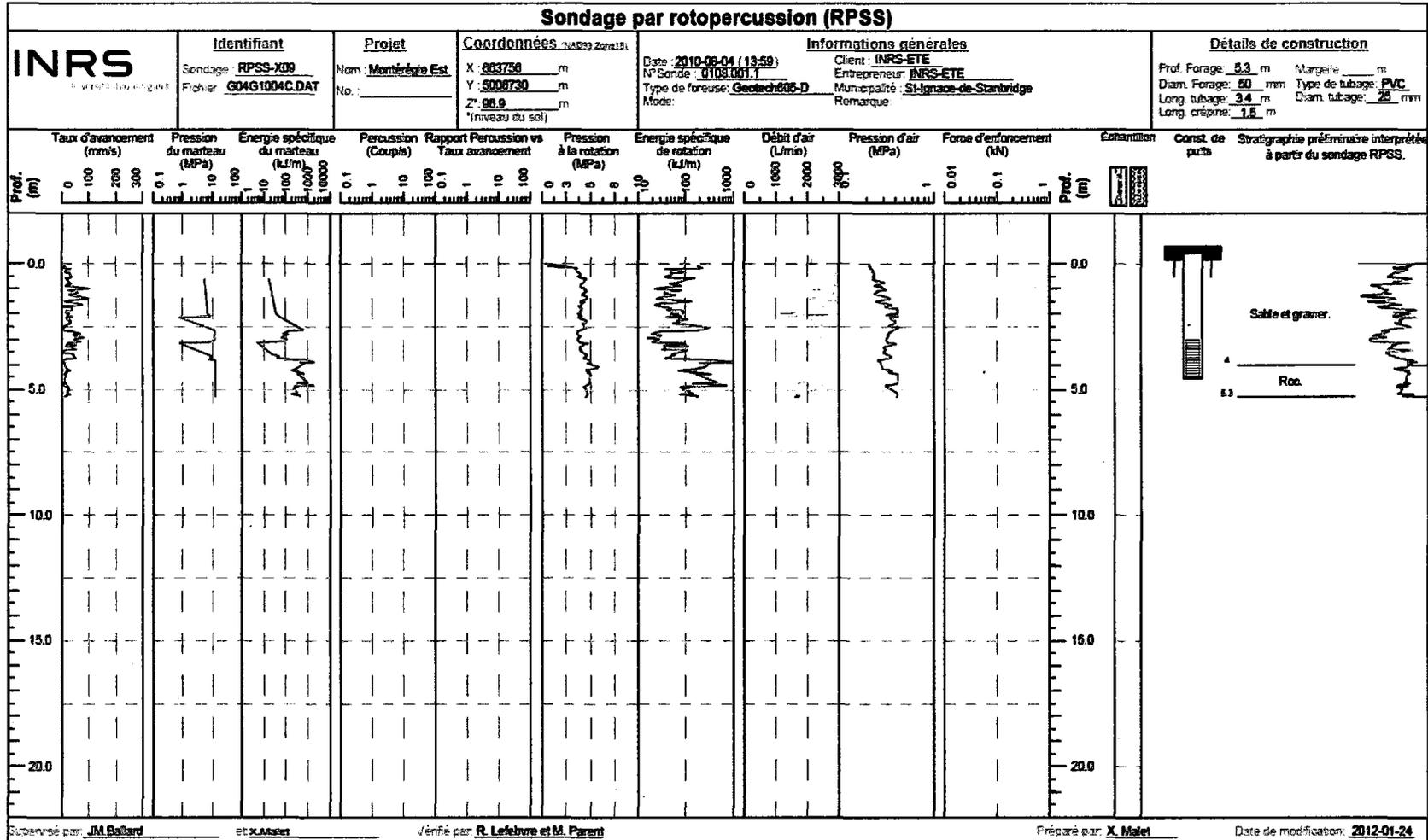


Tableau VI.1 Caractéristiques des puits échantillonnés dans les bassins versants Ewing et Walbridge

Site	Type de puits	Aquifère	Élévation topographie (m)	Élévation niveau eau (m)	Élévation roc (m)	Élévation fond du puits (m)	pH	Conductivité (mS/cm)	ORP (mV)	OD (mg/L)
X01	Piézomètre	Granulaire	46	44	39	39	7,8	0,474	-86,3	2,4
X02a	Piézomètre	Granulaire	46	45	41	43	7,6	0,824	-8,6	7,6
X02b	Piézomètre	Granulaire	46	45	41	40	ND	ND	ND	ND
X03	Piézomètre	Granulaire	43	42	38	37	7,8	0,56	-19,4	7,6
X04	Piézomètre	Granulaire	41	35	36	35	6,9	0,62	79,2	1,4
X05	Piézomètre	Granulaire	60	58	57	55	ND	ND	ND	ND
X06	Piézomètre	Granulaire	75	74	72	71	7,1	0,427	29,2	0,7
X07	Piézomètre	Granulaire	76	74	71	71	7,6	0,279	10,2	9,5
X08	Piézomètre	Granulaire	95	94	92	92	7,1	0,55	72,3	2,1
X09	Piézomètre	Granulaire	93	91	89	89	6,7	1,017	67,9	1
WA-01	Puits privé	Granulaire	91	89	ND	87	6,0	0,534	157	1,7
WA-02	Puits privé	Roc	68	ND	ND	51	7,1	0,973	118	4,1
WA-03	Puits privé	Roc	76	ND	ND	ND	7,0	1,115	-63,9	1,3
WA-04	Puits privé	Roc	91	ND	ND	71	8,4	0,328	-121,8	4,2

Les élévations de la topographie, du niveau de l'eau, de la surface du roc et du fonds du puits sont par rapport au niveau moyen de la mer.

ORP : potentiel d'oxydoréduction.

OD : oxygène dissous.

Tableau VI.i (suite) Caractéristiques des puits échantillonnés dans les bassins versants Ewing et Walbridge

Site	Type de puits	Aquifère	Élévation topographie (m)	Élévation niveau eau (m)	Élévation roc (m)	Élévation fond du puits (m)	pH	Conductivité (mS/cm)	ORP (mV)	OD (mg/L)
WA-05	Puits privé	Roc	77	ND	ND	43	7,0	0,528	149,8	5,6
EW-01	Puits privé	Roc	45	ND	ND	21	7,0	0,627	-100,2	0,4
EW-02	Puits privé	Roc	46	ND	ND	28	7,4	0,844	-94,3	3,6
EW-03	Puits privé	Roc	45	ND	ND	35	7,3	0,928	33,8	0,5
PO-16	Puits observation	Roc	76	73	71	53	ND	ND	ND	ND
INRS 191	Puits privé	Roc	102	96	ND	85	7,3	0,545	48,5	0,8
INRS 192	Puits privé	Roc	46	ND	ND	31	8,2	0,836	23,6	0,3
INRS 236	Puits privé	Roc	93	ND	ND	49	7,6	0,393	19,5	0,3
INRS 237	Puits privé	Roc	38	ND	20	8	7,6	0,452	-154	0,6
INRS 238	Puits privé	Roc	48	ND	ND	28	7,9	0,788	-189,8	0,5
INRS 239	Puits privé	Roc	40	36	ND	32	7,3	0,899	-64,1	2,2
INRS 240	Puits privé	Granulaire	64	ND	ND	ND	7,2	1,057	-64,8	0,2
INRS 241	Puits privé	Roc	50	46	41	32	7,6	0,869	-88,4	2,5
INRS 280	Puits privé	Roc	53	ND	ND	38	9,0	0,408	-171,8	1,5

Les élévations de la topographie, du niveau de l'eau, de la surface du roc et du fonds du puits sont par rapport au niveau moyen de la mer.

ORP : potentiel d'oxydoréduction.

OD : oxygène dissous.

Annexe VII Concentration en N-NO₃ et valeurs δ¹⁵N et δ¹⁸O du nitrate des eaux souterraines, des eaux de surface et des sols.

Tableau VII.i Concentration en N-NO₃ et valeurs δ¹⁵N et δ¹⁸O du nitrate des eaux souterraines, des eaux de surface et des sols

Provenance de l'échantillon	Numéro d'échantillon	Date de prélèvement	Concentration N-NO ₃ (mg/L)	δ ¹⁸ O (‰)	δ ¹⁵ N (‰)
			<i>LD* : 0,03</i>	<i>Précision : ± 0,06</i>	<i>Précision : ± 0,4</i>
Sol	X01-30	2010-10-09	1,63	ND	ND
	X01-60	2010-10-09	12,69	-1,05	10,7
	X01-90	2010-10-09	13,39	4,20	19,4
	X02-30	2010-10-09	0,19	ND	ND
	X02-60	2010-10-09	0,10	ND	ND
	X02-90	2010-10-09	<0,03	ND	ND
	X04-30	2010-10-09	37,87	0,38	4,1
	X04-60	2010-10-09	25,92	-1,79	3,3
	X04-90	2010-10-09	19,77	-1,75	2,9
	X05-30	2010-10-09	9,54	0,96	13,3
	X05-60	2010-10-09	1,85	1,80	14,5
	X05-90	2010-10-09	0,39	ND	ND
	X06-30	2010-10-09	1,70	13,78	22,2
	X06-60	2010-10-09	6,07	9,07	14,5
	X06-90	2010-10-09	5,28	6,24	10,1
	X07-30	2010-10-09	0,35	ND	ND
	X07-60	2010-10-09	15,53	8,69	12,1
	X07-90	2010-10-09	5,92	0,84	13,9
	X08-30	2010-10-09	1,40	0,77	8,6
	X08-60	2010-10-09	9,33	-1,11	4,7
	X08-90	2010-10-09	4,30	-0,62	6,9
	X09-30	2010-10-09	<0,03	ND	ND
	X09-60	2010-10-09	0,16	ND	ND
	X09-90	2010-10-09	0,59	ND	ND
	X01-30	2010-12-04	13,95	-4,38	8,5
	X01-60	2010-12-04	18,94	-7,62	5,7
	X01-90	2010-12-04	8,58	-7,39	5,8
	X02-30	2010-12-04	<0,03	ND	ND
	X02-60	2010-12-04	0,12	ND	ND
	X02-90	2010-12-04	0,23	ND	ND
	X04-30	2010-12-04	15,96	-7,14	3,8
	X04-60	2010-12-04	17,89	-8,02	3,6

Tableau VII.i (suite) Concentration en N-NO₃ et valeurs δ¹⁵N et δ¹⁸O du nitrate des eaux souterraines, des eaux de surface et des sols.

Provenance de l'échantillon	Numéro d'échantillon	Date de prélèvement	Concentration N-NO ₃ (mg/L)	δ ¹⁸ O (‰)	δ ¹⁵ N (‰)
			<i>LD* : 0,03</i>	<i>Précision : ± 0,06</i>	<i>Précision : ± 0,4</i>
Sol	X04-90	2010-12-04	16,29	-9,72	4,0
	X05-30	2010-12-04	0,11	ND	ND
	X05-60	2010-12-04	0,95	18,40	53,4
	X05-90	2010-12-04	0,16	ND	ND
	X06-30	2010-12-04	0,77	13,89	20,6
	X06-60	2010-12-04	1,75	9,04	17,2
	X06-90	2010-12-04	10,10	0,63	7,9
	X07-30	2010-12-04	8,73	-7,42	7,9
	X07-60	2010-12-04	4,74	-6,03	10,1
	X07-90	2010-12-04	7,34	-6,06	10,7
	X08-30	2010-12-04	11,75	-5,83	7,8
	X08-60	2010-12-04	6,85	-4,40	9,5
	X08-90	2010-12-04	2,44	-2,86	8,8
	X09-30	2010-12-04	<0,03	ND	ND
	X09-60	2010-12-04	<0,03	ND	ND
	X09-90	2010-12-04	<0,03	ND	ND
	X01-30	2011-05-09	10,61	6,60	32,6
	X01-60	2011-05-09	6,14	-1,06	16,3
	X01-90	2011-05-09	8,13	0,08	19,0
	X02-30	2011-05-09	0,04	ND	ND
	X02-60	2011-05-09	0,58	ND	ND
	X02-90	2011-05-09	0,04	ND	ND
	X04-30	2011-05-09	9,11	-4,06	3,1
	X04-60	2011-05-09	11,83	-7,15	3,7
	X04-90	2011-05-09	16,05	-7,60	4,0
	X05-30	2011-05-09	0,34	ND	ND
	X05-60	2011-05-09	0,08	ND	ND
	X06-30	2011-05-09	1,83	2,94	14,0
	X06-60	2011-05-09	1,53	6,06	8,5
	X06-90	2011-05-09	3,55	5,24	9,9
	X07-30	2011-05-09	7,07	-7,01	8,5
	X07-60	2011-05-09	4,84	-4,96	10,2
	X07-90	2011-05-09	5,40	-4,84	8,9
	X08-30	2011-05-09	9,31	-5,99	8,5
	X08-60	2011-05-09	4,90	-5,44	6,8
	X08-90	2011-05-09	5,08	-4,01	8,4
	X09-30	2011-05-09	<0,03	ND	ND
	X09-60	2011-05-09	<0,03	ND	ND

Tableau VII.i (suite) Concentration en N-NO₃ et valeurs δ¹⁵N et δ¹⁸O du nitrate des eaux souterraines, des eaux de surface et des sols.

Provenance de l'échantillon	Numéro d'échantillon	Date de prélèvement	Concentration N-NO ₃ (mg/L)	δ ¹⁸ O (‰)	δ ¹⁵ N (‰)
			<i>LD* : 0,03</i>	<i>Précision : ± 0,06</i>	<i>Précision : ± 0,4</i>
Sol	X09-90	2011-05-09	<0,03	ND	ND
Eau de surface	R-02	2010-10-09	0,28	3,83	16,2
	R-06	2010-10-09	0,18	7,52	4,9
	R-08	2010-10-09	1,94	1,76	9,9
	R-02	2010-12-04	6,12	1,09	9,4
	R-06	2010-12-04	5,44	-0,41	5,7
	R-08	2010-12-04	3,74	-2,35	7,2
	R-02	2011-05-09	4,04	-0,20	9,0
	R-06	2011-05-09	3,22	-0,06	7,7
	R-08	2011-05-09	2,14	-4,05	7,6
Eau souterraine	CPT X01	2010-08-10	<0,03	ND	ND
	CPT X02a	2010-08-10	<0,03	ND	ND
	CPT X02b	2010-08-10	<0,03	ND	ND
	CPT X03	2010-08-11	ND	ND	ND
	CPT X04	2010-08-12	6,93	2,36	11,4
	CPT X05	2010-08-19	<0,03	ND	ND
	CPT X06	2010-08-12	4,39	0,67	6,1
	CPT X07	2010-08-18	<0,03	ND	ND
	CPT X08	2010-08-18	10,30	6,69	16,7
	CPT X09	2010-08-19	<0,03	ND	ND
	WA-01	2010-07-22	6,50	-4,00	8,7
	WA-02	2010-07-22	3,37	2,25	15,7
	WA-03	2010-07-22	<0,03	ND	ND
	WA-04	2010-07-22	<0,03	ND	ND
	WA-05	2010-07-26	6,06	-4,10	8,6
	EW-01	2010-07-23	0,05	ND	ND
	EW-02	2010-07-23	<0,03	ND	ND
	EW-03	2010-07-26	<0,03	ND	ND
	INRS 191	2010-08-18	0,41	ND	ND
	INRS 192	2010-08-18	0,19	ND	ND
	INRS 236	2010-07-21	<0,03	ND	ND
	INRS 237	2010-07-21	<0,03	ND	ND
	INRS 238	2010-07-21	<0,03	ND	ND
	INRS 239	2010-07-23	<0,03	ND	ND
	INRS 240	2010-07-26	<0,03	ND	ND
	INRS 280	2010-08-12	<0,03	ND	ND
	P16	2010-12-08	<0,03	ND	ND

*LD : limite de détection