

ÉTUDE DU FOND GÉOCHIMIQUE EN ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES

RAPPORT DE SYNTHÈSE

15 février 2024

ADICT Solutions

Campus ENSAT – Bâtiment C

Avenue de l'Agrobiopôle

BP 32607 – Auzeville-Tolosane

31326 Castanet-Tolosan

Téléphone : 06.09.77.64.73



Table des matières

1. Introduction	3
2. Phase 1 : Exploitation des données nécessaires à la caractérisation du contexte des stations de surveillance et autres secteurs remarquables	4
2.1. De la caractérisation des concentrations en ETM	4
2.2. De la détermination des pressions anthropiques et labellisation des stations de surveillance	5
2.3. Du choix des entités géologiques à documenter	6
2.4. De la sélection des zones de prélèvement	9
3. Phase 2 : Prélèvements et analyses des eaux de surface.....	10
3.1. Paramètres mesurés.....	12
3.2. Analyses des résultats des analyses physico-chimiques	12
4. Phase 3 : Exploitation de l'ensemble des données et proposition de valeurs de référence	14

1. Introduction

Ce projet consiste en la définition de valeurs de référence du fond géochimique naturel (FGN) pour 23 éléments traces métalliques et métalloïdes (ETM) sur le bassin Loire-Bretagne. Une méthode basée sur les caractéristiques, l'occupation des sols et les activités émettrices des bassins versants pour ces 23 ETM a été développée. Les activités anthropiques productrices d'ETM ne permettent pas l'établissement simple d'un fond géochimique, c'est pourquoi la démarche proposée repose sur « une absence de preuve » : si les flux en ETM retrouvés sur la fraction dissoute en rivière ne peuvent pas être expliqués, en totalité ou en partie, par les apports anthropiques de toute nature que ce soit, alors il pourra être considéré que la valeur mesurée, ou partie de cette valeur, est à attribuer au fond géochimique.

Ce fond géochimique est d'abord établi à l'échelle d'un jeu de formations géologiques alimentant les eaux de surface, puis il est combiné sur les bassins versants en fonction de leur composition géologique. Le résultat opérationnel est ainsi obtenu à l'échelle des BV des stations de surveillance. La détermination de ce fond géochimique est particulièrement importante pour l'évaluation de la qualité des eaux en ETM ; ce fond géochimique devant être pris en compte dans cette évaluation, comme stipulé dans la Directive Cadre Européenne sur l'Eau (2000/60/EC et 2013/39/EC). Cette évaluation s'effectue en utilisant des normes de qualité mais si aucun fond géochimique n'est pris en compte, des masses d'eau soumises (au regard de la géologie sous-jacente) à des apports d'origine naturelle en métaux sont à risque d'être faussement qualifiées avec un état moins que bon.

La démarche globale de l'étude a donc reposé sur l'identification des stations de surveillance sous influence d'apports anthropiques (Figure 1). Les stations qui n'ont pas été identifiées sous influence anthropique ont été dites « naturelles » et les données de ces stations ont été utilisées pour la définition du fond géochimique. Cette « labellisation » des stations a fait l'objet de la Phase 1. C'est aussi au cours de cette première phase que le jeu de formations géologiques a été établi. Les formations géologiques de surface (à l'affleurement) initialement envisagées mais jugées en trop grand nombre ont été regroupées afin de diminuer le nombre de formations à prendre en compte dans l'établissement du fond géochimique.

Dans le cas de données insuffisantes, des zones de prélèvements ont été identifiées et des prélèvements ont été réalisés en Phase 2 afin de venir compléter la documentation d'une partie des formations géologiques. L'ensemble des données, issues des stations de surveillance (Phase 1) et issues des résultats d'analyse (Phase 2), a été exploité au cours de la Phase 3 afin d'estimer, pour les 23 ETM, des valeurs de référence, ainsi que leur incertitude. Ces valeurs de référence ont été déterminées pour les formations géologiques sélectionnées et les BV des stations de surveillance.

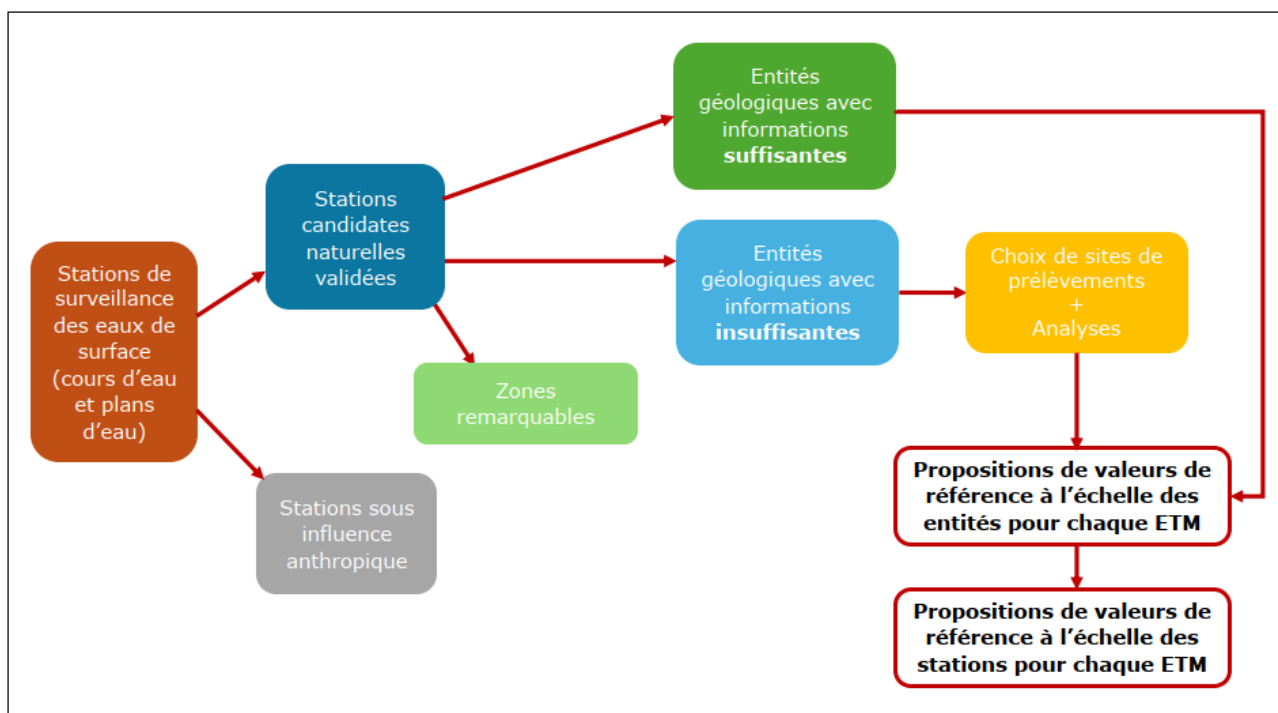


Figure 1 - Schéma global de la démarche adoptée dans le projet

2. Phase 1 : Exploitation des données nécessaires à la caractérisation du contexte des stations de surveillance et autres secteurs remarquables

2.1. De la caractérisation des concentrations en ETM

La première étape de la phase 1 du projet a été dédiée à la préparation et à la validation des données issues des stations de surveillance (concentrations en ETM et paramètres d'accompagnement), sur les trois matrices (eau superficielle, eau souterraine, et sédiment). Les concentrations des eaux superficielles pour les 23 ETM issues des 744 stations du réseau de surveillance de l'agence de l'eau ont ainsi été analysées sur la période 2010 à 2019, et sur les 3 grands domaines géologiques (« Massif central », « Bassin sédimentaire », « Massif armoricain ») qui composent le territoire Loire-Bretagne (découpage réalisé à partir de la géologie du territoire).

Pour chaque ETM, des évolutions temporelles (annuelles et saisonnières) ont été analysées à l'échelle de chaque domaine géologique et les distributions spatiales des concentrations en ETM ont été représentées à l'aide de 3 types de cartographie montrant le :

- Maximum des concentrations d'ETM inférieures au seuil environnemental,
- Moyenne des concentrations,
- Moyenne des ratios de dépassement (i.e. le rapport entre la concentration et le seuil environnemental).

Ces analyses ont permis de visualiser globalement la contamination à l'échelle du bassin Loire-Bretagne, de déterminer notamment les stations et les zones géographiques les plus dégradées ou a contrario d'identifier des stations avec de très faibles concentrations. Un exemple pour l'arsenic est montré sur la Figure 2.

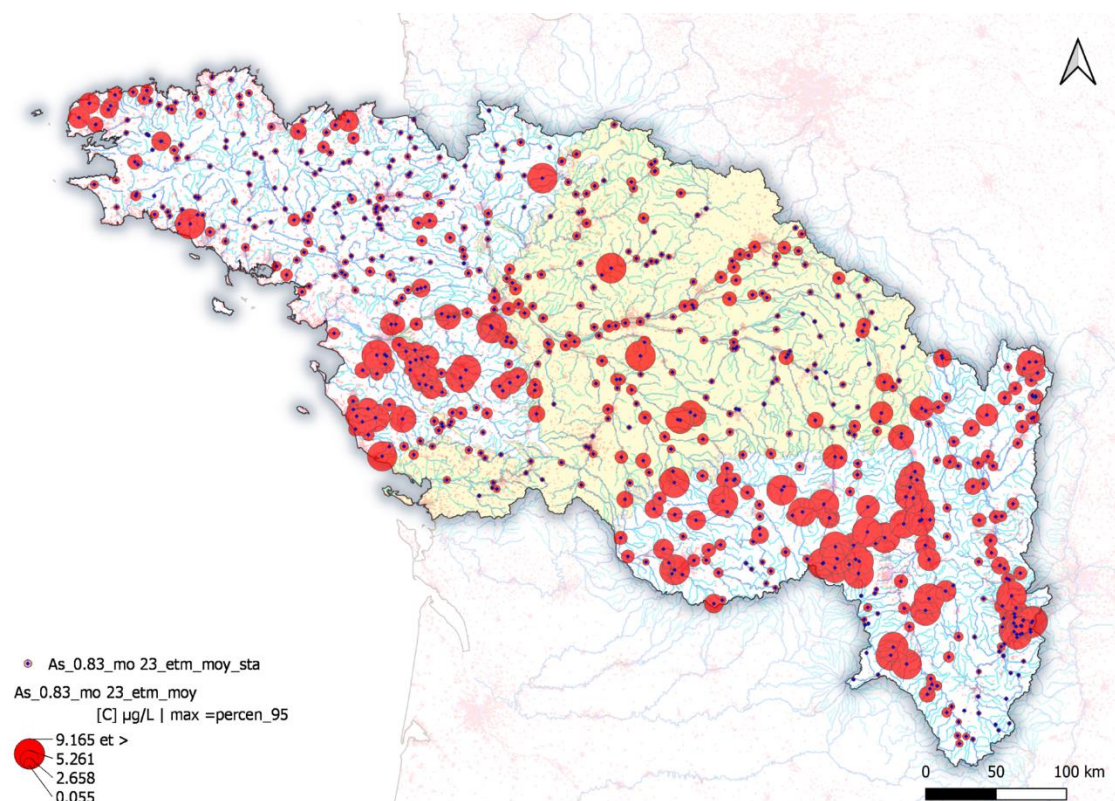


Figure 2 - Moyenne des concentrations d'arsenic sur la période 2015-2019. L'échelle est bornée sur le percentile 95 de la distribution des données. Seules les stations pour lesquelles l'ETM a été suivi sur la période sont tracées

2.2. De la détermination des pressions anthropiques et labellisation des stations de surveillance

Suivant la démarche globale du projet, une part importante de l'étude a été dédiée à pouvoir distinguer les stations de surveillance sous influence d'apports anthropiques des stations dites « naturelles » propices à la définition d'un fond géochimique. Une méthode statistique permettant de déterminer les pressions qui ont un impact sur les BV au regard des concentrations relevées a donc été développée. Elle permet de classer les BV, selon qu'ils sont identifiés sous influence anthropique, ou qu'ils présentent peu d'influence anthropique (labellisés comme « Candidats naturels validés »). Après avoir délimité les bassins versants des stations de surveillance des eaux de surface, les pressions présentes sur chacun d'entre eux ont été caractérisées (pression urbaine, occupation du sol, activités industrielles, etc., via des indicateurs synthétiques pertinents (métrique) décrivant chaque pression ou type de pression.

Les bassins versants (BV) non-anthropisés étant rares, l'approche utilisée permet de déterminer les bassins versants (et les stations de surveillance associées) qui présentent une relative absence de pression spécifique pour un ETM considéré ou au contraire une pression anthropique significative. L'approche a été conduite à l'échelle de chacun des trois domaines géologiques par ETM (car si un ETM est sensible à un certain type de pression, d'autres ne le sont pas). L'approche consiste à déterminer de manière itérative, par pression et ETM, une valeur seuil de pression à partir de laquelle les concentrations de l'ETM à la station sont significativement impactées à la hausse par cette pression. Un exemple est fourni en Figure 3 pour le zinc et deux pressions différentes.

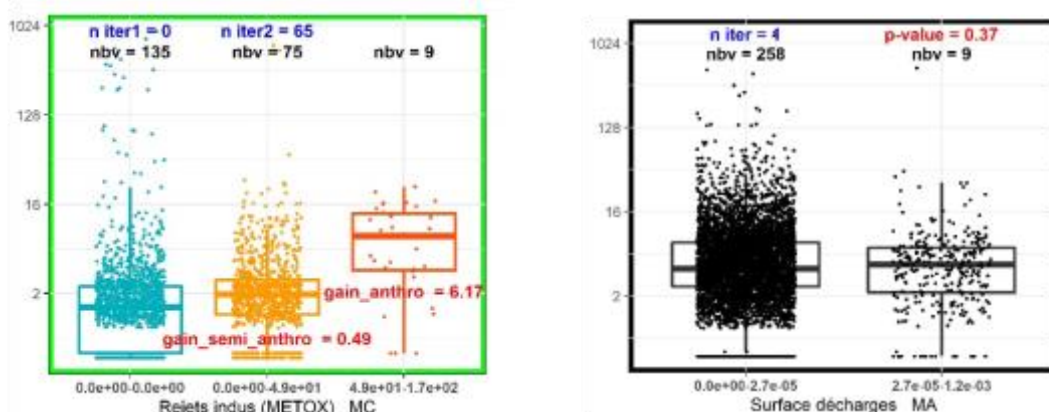


Figure 3 - Réponse des concentrations en zinc (en ordonnée) des stations de surveillance pour 2 métriques (rejets industriels de METOX et surfaces de décharge). À gauche, les concentrations en zinc des stations sont sensibles aux rejets de METOX (boîtes à moustaches orange et rouge) qui induisent une augmentation de concentrations entre 0,49 et 6,17 µg/L. À droite, les concentrations en zinc ne sont pas sensibles à la surface de décharge sur le BV

À l'issue de la méthode statistique, pour un ETM donné, et sur chaque domaine, les stations, pour une pression anthropique testée, peuvent être labellisées, soit comme station « anthropique » (sous influence de la pression testée), soit comme « naturelle » (bassins versant caractérisé par une relative « Absence de pression »). Pour déterminer si, au regard de l'ensemble des pressions, les stations (ou BV) peuvent être qualifiées d'« anthropique » ou de « naturelle », un indicateur d'anthropisation (spécifique à chaque ETM) a été mis en place sur l'ensemble des pressions, puis un seuil d'anthropisation a été défini en-dessous duquel un BV est dit « naturel ». Cette labellisation a été renforcée par le croisement avec des paramètres de qualité d'eau : en effet, si au regard des pressions, une station peut être qualifiée de « naturelle », elle peut être « invalidée » au regard des paramètres d'accompagnement qui montreraient une contamination d'origine anthropique (autre que métallique).

Enfin, certaines stations « naturelles » ont été qualifiées de « zones remarquables », c'est-à-dire que la médiane de leur chronique de concentrations apparaît remarquablement élevée, relativement à la distribution des médianes des concentrations de l'ensemble des BV « Candidats naturels validés » du domaine.

2.3. Du choix des entités géologiques à documenter

Les valeurs de référence pour les ETM nécessitent d'être déterminées à l'échelle de chaque formation géologique à l'affleurement qui alimentent le transit des eaux de surface. Il a donc fallu identifier un jeu de formations géologiques sur lesquelles les fonds géochimiques seront estimés. Pour cela, la couche de géologie simplifiée du BRGM a été utilisée pour découper le district en 3 grands domaines géologiques. Ces 3 domaines sont composés de 29 unités géologiques. Même si des données de concentrations existent déjà pour qualifier les fonds géochimiques sur certaines des 29 composantes (en particulier les plus étendues), il est apparu qu'une telle résolution nécessiterait un trop grand nombre de prélèvements pour renseigner l'ensemble des composantes de plus petites tailles. De surcroît, une même unité géologique est considérée comme exerçant une influence différente sur chacun des trois domaines.

La stratégie a alors consisté à regrouper les composantes géologiques présentant des similarités entre les distributions des concentrations (regroupement de composantes ayant des profils de concentrations similaires). Un BV pouvant intégrer plusieurs formations géologiques, chaque station de surveillance a été associée à une ou plusieurs composantes géologiques. Cependant, l'analyse des concentrations, pour un ETM donné, en fonction des composantes géologiques, et sur chaque domaine géologique, a clairement montré la difficulté de repérer des comportements similaires entre composantes, sur l'ensemble des ETM. Une méthode de classification hiérarchique, basée sur les distributions des concentrations en ETM associées à chaque composante (et pour les BV « naturels »), a donc été développée pour pouvoir réaliser les regroupements des composantes géologiques.

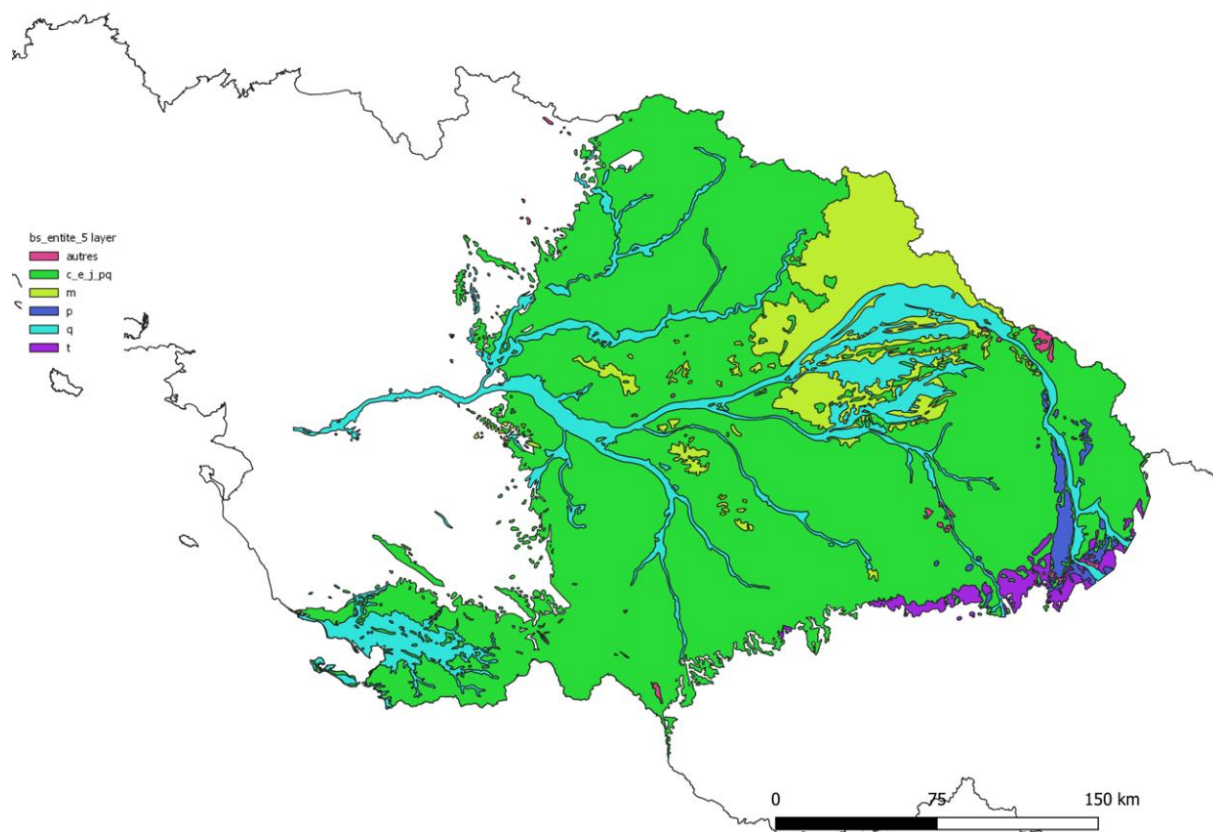
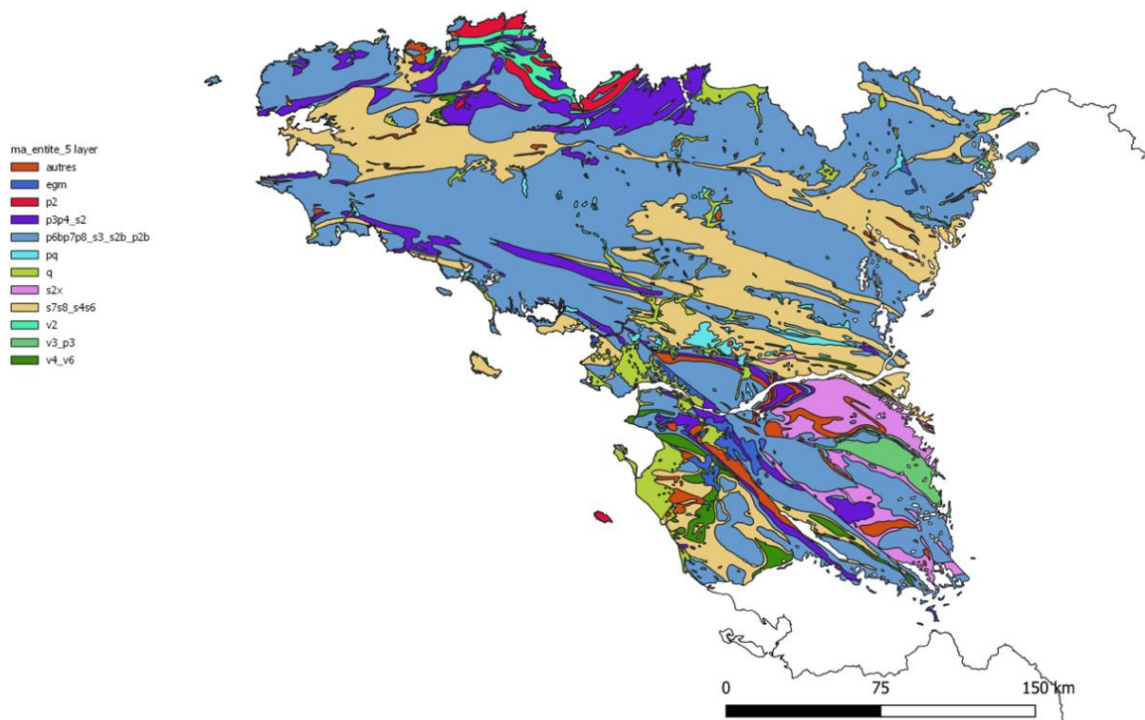
À l'issue de cette étape, le nouveau jeu de formations géologiques incluait 9 entités géologiques sur le domaine « Massif central », 5 sur le domaine « Bassin sédimentaire », et 11 sur le « Massif armoricain ». Le Tableau 1 liste les composantes géologiques regroupées dans chacune des entités. Les cartographies de la Figure 4 montrent sous forme cartographique, sur chacun des domaines, les entités géologiques issues du regroupement. C'est sur ces entités que les valeurs de FGN seront estimées en Phase 3 (en utilisant les données de concentrations existantes en fin de Phase 1 et en procédant à des prélèvements sur le terrain en Phase 2 pour compléter les données disponibles).

Domaine	Entité	% de recouvrement de l'entité sur le domaine	nb de BV sur le domaine	nb de BV avec recouvrement sur BV > 30 %	Composante	% de recouvrement de la composante sur le domaine	âge	litho_simp
MA	MA_p6bp7p8_s3_s2b_p2b	53%	279	194	MA_p6b_p7_p8	17.23%	Carbonifère et Permien	Roches d'origine plutonique
					MA_s3	24.45%	Cambrien et Ordovicien	Roches d'origine sédimentaire
					MA_s2b	5.77%	Néoprotérozoïque	Roches d'origine sédimentaire
					MA_p2b	5.32%	Cambrien	Roches d'origine plutonique
					MA_s7_s8	4.12%	Carbonifère et Permien	Roches d'origine sédimentaire
MA	MA_s7s8_s4s6	22%	193	79	MA_s4_s6	18.37%	Ordovicien à Dévonien	Roches d'origine sédimentaire
					MA_p3_p4_s2	4.16%	Cambrien et Ordovicien	Roches d'origine plutonique
MA	MA_p3p4_s2	7%	104	17	MA_s2	3.05%	Néoprotérozoïque	Roches d'origine sédimentaire
MA	MA_s2x	4%	62	14	MA_s2x	3.91%	Néoprotérozoïque	Roches d'origine sédimentaire
MA	MA_q	4%	55	3	MA_q	3.54%	Quaternaire	Roches d'origine sédimentaire
MA	MA_v4_v6	2%	59	2	MA_v4_v6	1.55%	Ordovicien à Dévonien	Roches d'origine volcanique
MA	MA_v3_p3	1%	45	3	MA_v3_p3	1.47%	Cambrien et Ordovicien	Roches d'origine volcanique
MA	MA_pq	1%	55	4	MA_pq	1.45%	Plio-quaternaire	Roches d'origine sédimentaire
MA	MA_p2	1%	13	2	MA_p2	1.21%	Néoprotérozoïque	Roches d'origine plutonique
MA	MA_egm	1%	33	3	MA_egm	0.95%	Paléocène à Miocène	Roches d'origine sédimentaire
MA	MA_v2	1%	6	1	MA_v2	0.94%	Néoprotérozoïque	Roches d'origine volcanique

Domaine	Entité	% de recouvrement de l'entité sur le domaine	nb de BV sur le domaine	nb de BV avec recouvrement sur BV > 30 %	Composante	% de recouvrement de la composante sur le domaine	âge	litho_simp
BS	BS_c_e_j_pq	74%	234	161	BS_c	27.91%	Crétacé	Roches d'origine sédimentaire
					BS_e	12.89%	Paléocène et Eocène	Roches d'origine sédimentaire
					BS_j	26.63%	Jurassique	Roches d'origine sédimentaire
					BS_pq	6.75%	Plio-quaternaire	Roches d'origine sédimentaire
					BS_q	13.26%	Quaternaire	Roches d'origine sédimentaire
BS	BS_m	10%	75	20	BS_m	9.72%	Miocène	Roches d'origine sédimentaire
BS	BS_t	1%	54	6	BS_t	1.44%	Trias	Roches d'origine sédimentaire
BS	BS_p	1%	30	1	BS_p	1.06%	Pliocène	Roches d'origine sédimentaire

Domaine	Entité	% de recouvrement de l'entité sur le domaine	nb de BV sur le domaine	nb de BV avec recouvrement sur BV > 30 %	Composante	% de recouvrement de la composante sur le domaine	âge	litho_simp
MC	MC_p6bp7p8_p3p4_s3	58%	272	219	MC_p6b_p7_p8	35.79%	Carbonifère et Permien	Roches d'origine plutonique
					MC_p3_p4	4.94%	Cambrien et Ordovicien	Roches d'origine plutonique
					MC_s3	17.17%	Cambrien et Ordovicien	Roches d'origine sédimentaire
MC	MC_s7s8_v7v8	8%	153	38	MC_s7_s8	4.02%	Carbonifère et Permien	Roches d'origine sédimentaire
					MC_v7_v8	3.55%	Carbonifère et Permien	Roches d'origine volcanique
MC	MC_j_p5	4%	109	12	MC_j	2.71%	Jurassique	Roches d'origine sédimentaire
					MC_p5	0.98%	Protérozoïque et Paléozoïque	Roches d'origine plutonique
MC	MC_g	8%	85	9	MC_g	7.85%	Oligocène	Roches d'origine sédimentaire
MC	MC_v12	6%	96	26	MC_v12	6.12%	Cénozoïque	Roches d'origine volcanique
MC	MC_q	6%	102	2	MC_q	5.92%	Quaternaire	Roches d'origine sédimentaire
MC	MC_p	5%	73	9	MC_p	5.08%	Pliocène	Roches d'origine sédimentaire
MC	MC_p6a	2%	72	2	MC_p6a	1.81%	Dévonien	Roches d'origine plutonique
MC	MC_t	2%	45	13	MC_t	1.52%	Trias	Roches d'origine sédimentaire

Tableau 1 - Liste des entités géologiques retenues pour le domaine Massif armoricain (en haut), Bassin sédimentaire (au milieu), Massif central (en bas). Le Tableau 2 liste par domaine : les entités obtenues par la classification des composantes ; le pourcentage de recouvrement de chaque entité au domaine ; le nombre de BV du domaine présentant cette entité ; et le nombre de BV pour lequel le recouvrement de l'entité au BV est supérieur à 30 %



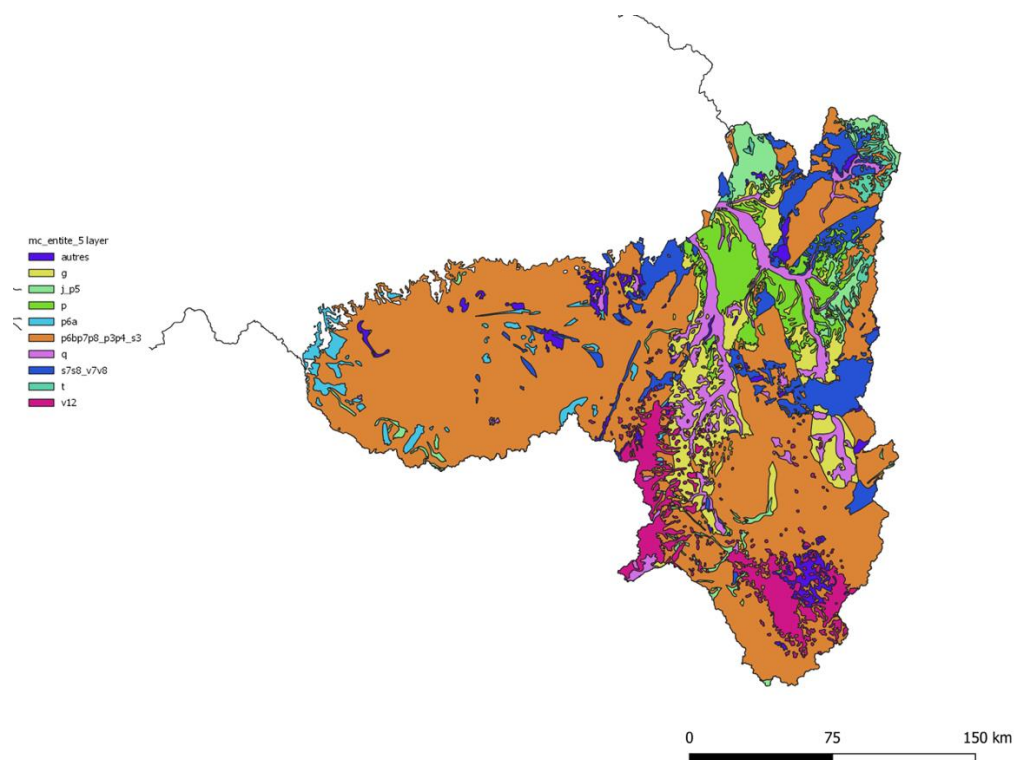


Figure 4 - Cartographie des entités retenues sur le domaine Massif armoricain (en haut), Bassin sédimentaire (au milieu), et Massif central (en bas)

2.4. De la sélection des zones de prélèvement

L'étape suivante a consisté à déterminer si les données de concentrations disponibles sur les stations « naturelles » sont suffisantes pour estimer des valeurs de FGN par entité géologique et par ETM (suffisantes au regard de critères impliquant, pour une entité et un ETM donnés, un nombre de BV minimal nécessaire avec des recouvrements significatifs). Ce travail de recensement a conduit à accorder un statut aux couples Entités/ETM, puis aux entités (Tableau 2). Dans chacun des trois grands domaines géologiques, les entités sont dites :

- « Complète » : pour la majorité des ETM, les données de concentrations issues des stations de surveillance associées aux BV faiblement anthropisés sont suffisantes pour pouvoir estimer des valeurs de référence en Phase 3 (couple Entité/ETM dit « Renseigné » dans le tableau).
- « À prélever » :
 - pour certains ETM, les données de concentrations issues des stations de surveillance associées aux BV faiblement anthropisés et recouverts par l'entité ne sont pas suffisantes pour pouvoir estimer directement des valeurs de référence en Phase 3 (couple Entité/ETM dit « A compléter » dans le tableau) ; leur estimation nécessitera donc des données issues des campagnes de prélèvements réalisées en Phase 2 pour combler le manque de données.
 - pour d'autres ETM, il n'y a pas de BV identifiés comme « Candidats Naturels Validés » pour cette entité permettant de calculer une valeur de FGN (dans cette configuration, ces entités seront dites « A prélever/Non renseignées » (couple Entité/ETM dit « Non renseigné » dans le tableau) ; le FGN sera ainsi estimé à l'aide des données des campagnes de terrain (Phase 2) uniquement.
- « Abandonnée » : pour une majorité des ETM, les stations associées aux BV « naturels » recouvert par l'entité n'ont jamais été échantillonnées (pour un ETM donné) ; il a alors été décidé en concertation avec l'Agence en fin de Phase 1 de ne pas faire de prélèvements sur ces entités.

Entité	Statut	Al	Sb	Ag	As	Ba	Be	Cd	Cr	Co	Cu	Sn	Fe	Li	Mn	Mo	Ni	Pb	Se	Tl	Ti	U	V	Zn
MC_q	Abandonnée																							
MA_q	Abandonnée																							
MA_v2	Abandonnée																							
MC_p6bp7p8_p3p4_s3	Complète																							
MC_s7s8_v7v8	Complète																							
MC_v12	Complète																							
BS_c_e_j_pq	Complète																							
MA_p3p4_s2	Complète																							
MA_p6bp7p8_s3_s2b_p2b	Complète																							
MA_s7s8_s4s6	Complète																							
MC_g	A prélever																							
MC_j_p5	A prélever																							
MC_p	A prélever																							
MC_p6a	A prélever																							
MC_t	A prélever																							
BS_m	A prélever																							
BS_p	A prélever																							
BS_q	A prélever																							
BS_t	A prélever																							
MA_egm	A prélever																							
MA_p2	A prélever																							
MA_pq	A prélever																							
MA_s2x	A prélever																							
MA_v3_p3	A prélever																							
MA_v4_v6	A prélever																							

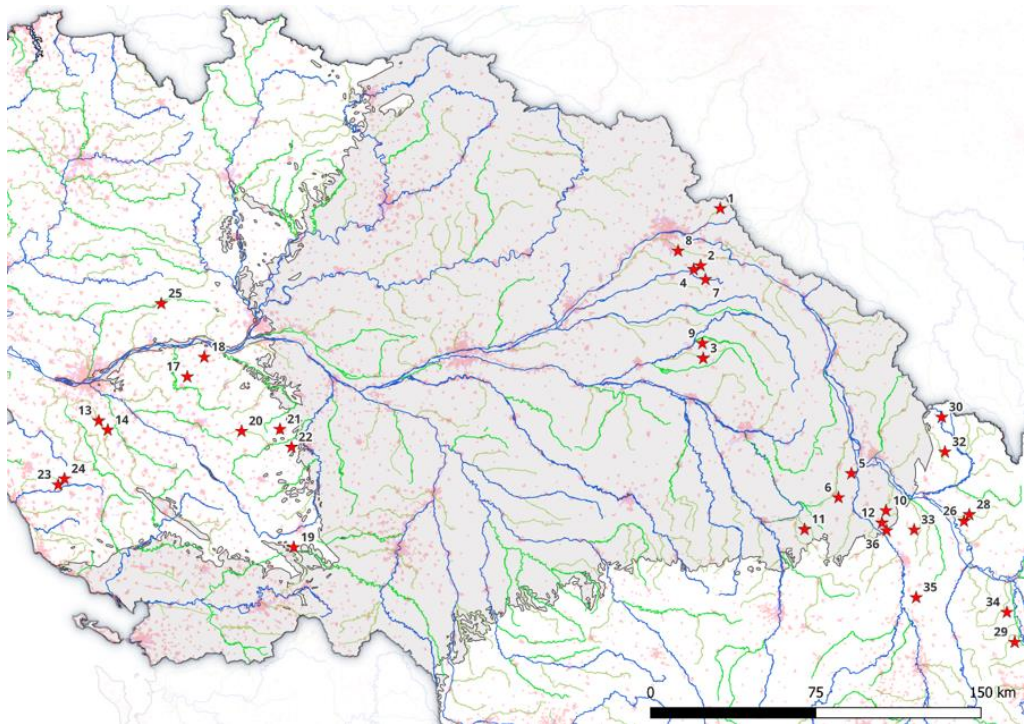
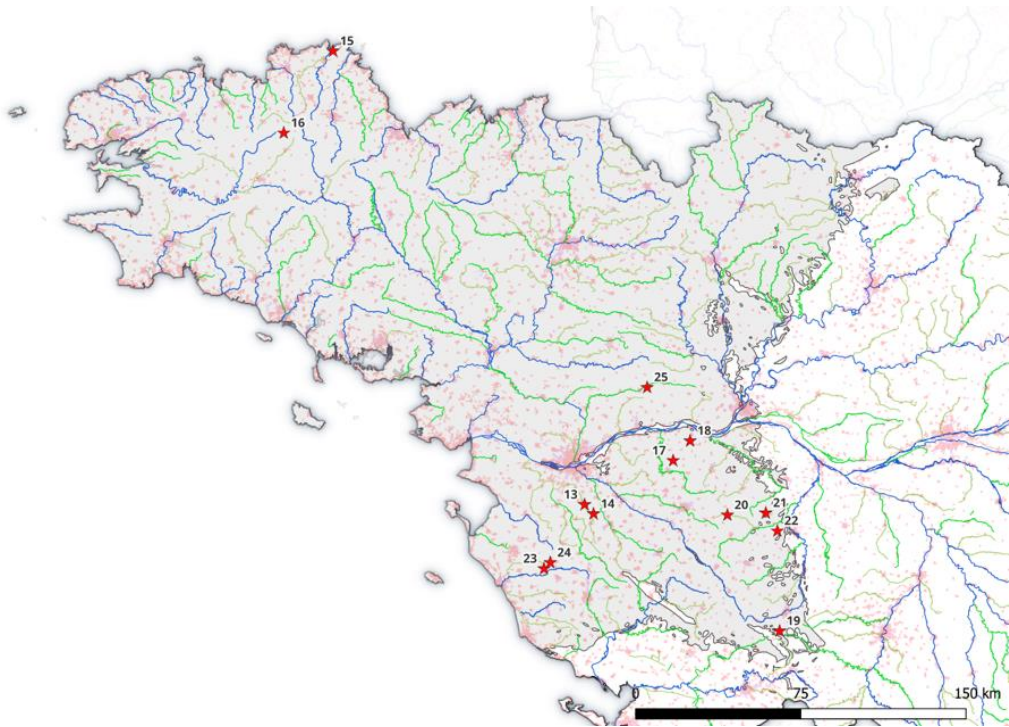
Renseignée
A compléter
Non renseignée
Nb BV insuffisant

Tableau 2 - Statut des couples Entités/ETM (en couleur) et des entités géologiques (deuxième colonne), à l'issue de la phase de recensement des données de surveillance disponibles (en vert : les données sont suffisantes pour estimer une valeur de référence ; en orange : les données sont incomplètes ; en rouge : les données sont absentes)

Pour les entités « À prélever », une liste de zones de prélèvements a été établie pour réaliser des analyses complémentaires en Phase 2. L'approche retenue pour identifier les sites de prélèvements a consisté à rechercher en priorité des BV « naturels » ou, à défaut, des BV ayant été classés comme « anthropisés » lors de l'étape de labellisation des BV (et présentant un degré d'anthropisation le plus faible possible). Cette pré-sélection automatique pour l'ensemble des ETM a ensuite été croisée et affinée à partir de différentes couches SIG (présence de STEU, de zones urbaines, d'anomalies géologiques, etc.). Finalement, une liste de 40 points de prélèvements a été établie sur le territoire pour renseigner 15 entités géologiques.

3. Phase 2 : Prélèvements et analyses des eaux de surface

Le CCTP prévoyait de réaliser deux campagnes de prélèvements, en condition de basses eaux et en condition de hautes eaux, sur les sites précédemment sélectionnés afin de permettre de documenter des entités géologiques pour lesquelles les BV « Candidats Naturels Validés » sont absents ou en trop faible nombre. Tous les sites de prélèvement sélectionnés en fin de Phase 1 n'ont pas fait obligatoirement l'objet de prélèvements d'eau. En effet, certains sites préalablement sélectionnés présentaient des caractéristiques indésirables et ont été abandonnés lors de la première visite de terrain pour être remplacés par de nouvelles localisations dont les caractéristiques étaient satisfaisantes. Pour certains sites, l'emplacement exact du prélèvement a été légèrement adapté avec un déplacement de quelques centaines de mètres ou de quelques kilomètres, pour d'autres, les emplacements ont été totalement modifiés. Les prélèvements ont eu lieu pendant 2 périodes, entre juin et août 2022 et entre avril et juillet 2023 sur l'ensemble du territoire de Loire-Bretagne (Figure 5). Les années 2022 et 2023 ayant été particulièrement sèches, certains prélèvements n'ont pas pu être réalisés en raison d'une absence d'eau sur ces sites.



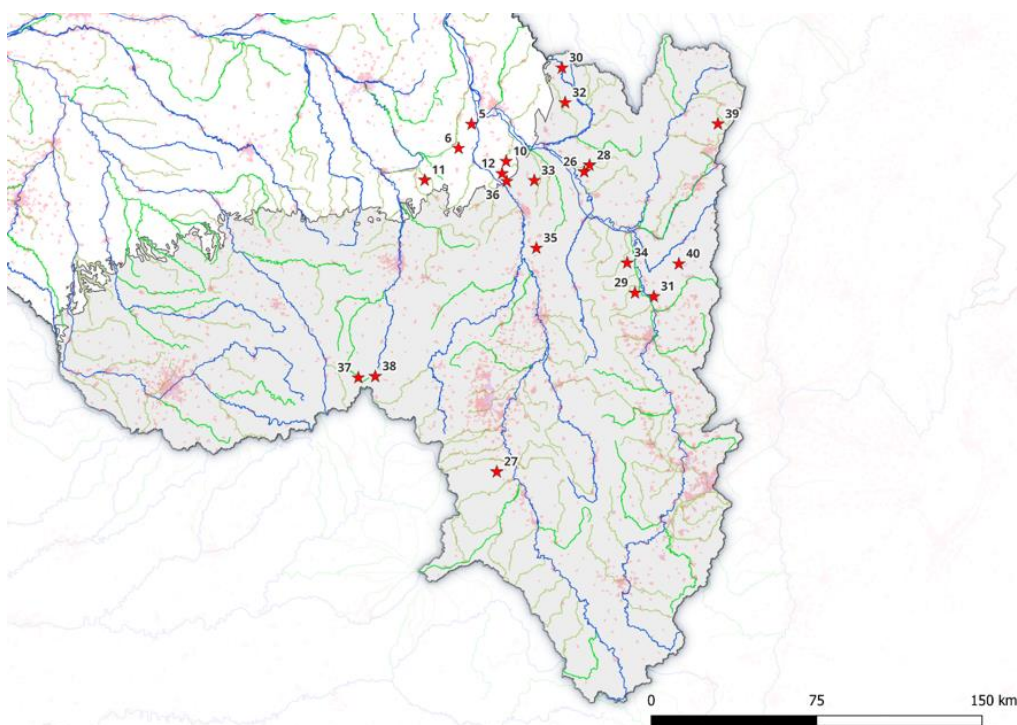


Figure 5 - Localisation des sites de prélèvements pour les 3 domaines (Massif armoricain en haut, Bassin sédimentaire au milieu, et Massif central en bas)

3.1. Paramètres mesurés

Les paramètres mesurés ont été la physicochimie in situ (température, oxygène dissous, pH et conductivité), les 23 ETM de l'étude et des paramètres d'accompagnement. Ces derniers sont, les formes de l'azote et du phosphore (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , phosphore total et orthophosphate), les ions majeurs (F^- , Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}), les matières en suspension, le carbone organique dissous et le titre alcalimétrique complet. Se sont aussi ajoutés les isotopes de l'oxygène (^{18}O) et de l'hydrogène (^2H) de l'eau et les rapports isotopiques du plomb. Les paramètres d'accompagnement permettent de préciser le contexte des prélèvements, notamment sur certaines sources de pollution agricole. Les isotopes du plomb permettent de visualiser les pollutions récentes de cet élément (notamment par les carburants plombés) et de préciser la présence d'apports anthropiques. Les isotopes de l'eau permettent de préciser les origines hydriques (précipitations récentes, eaux de surface ou eaux souterraines) des eaux prélevées.

3.2. Analyses des résultats des analyses physico-chimiques

Les principaux résultats ont été les suivants :

- Les concentrations rencontrées dans les sédiments n'ont pas montré de contamination des bassins versants prélevés (Figure 6) ;
- Pour certains ETM mesurés en contexte « naturel », le seuil environnemental retenu a souvent été dépassé et celui-ci a donc semblé sous-estimer la variabilité naturelle (à noter que les seuils environnementaux retenus ont été discutés avec et validés par l'Agence). Cela est particulièrement le cas pour les ETM aluminium, fer, arsenic et manganèse dont le seuil est de manière évidente en dessous des concentrations rencontrées sur le terrain lors de nos prélèvements (Figure 7) ;
- L'isotopie du plomb a montré que la majorité des échantillons est clairement marquée par une imprégnation d'origine anthropique. Cet « héritage ancien de plomb » s'est traduit notamment par une signature en plomb similaire entre les 2 campagnes (Figure 8). Cette imprégnation globale détectable à l'échelle isotopique ne correspond cependant pas à une pollution locale significative et identifiée.

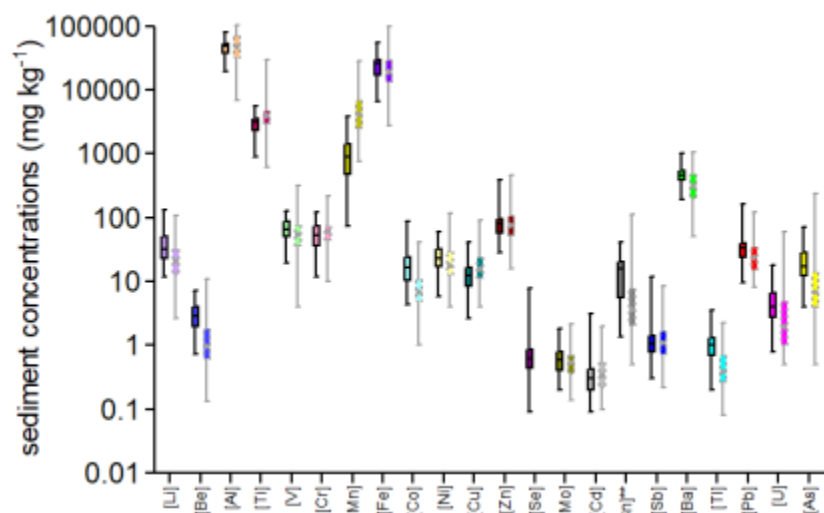


Figure 6 - Gammes de concentrations dans les sédiments échantillonnés (boîtes de gauche) en comparaison aux valeurs FOREGS pour la France (Salminen, 1998; Salpeteur & Angel, 2010 - boîtes de droite entourées de gris). Le FOREGS ne fournit pas de données pour le sélénium

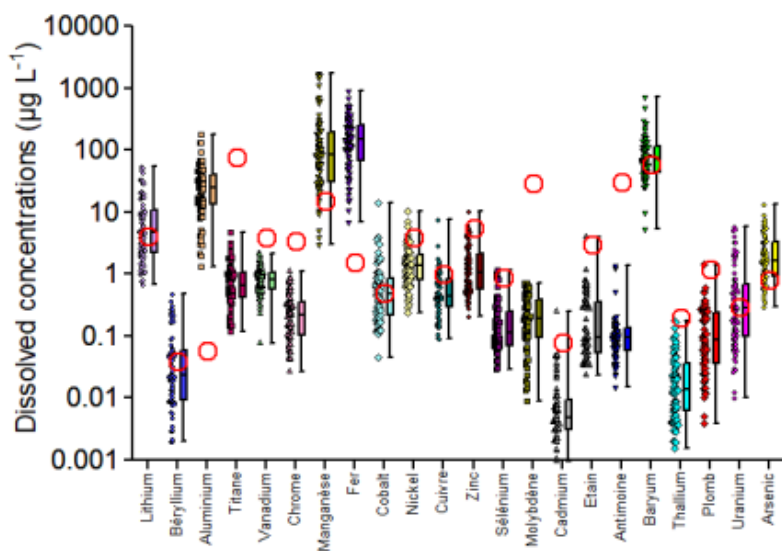


Figure 7 - Concentrations en éléments dans les eaux filtrées (cercles rouges : seuil environnemental). Les résultats de chaque échantillon sont présentés sous la forme de divers symboles

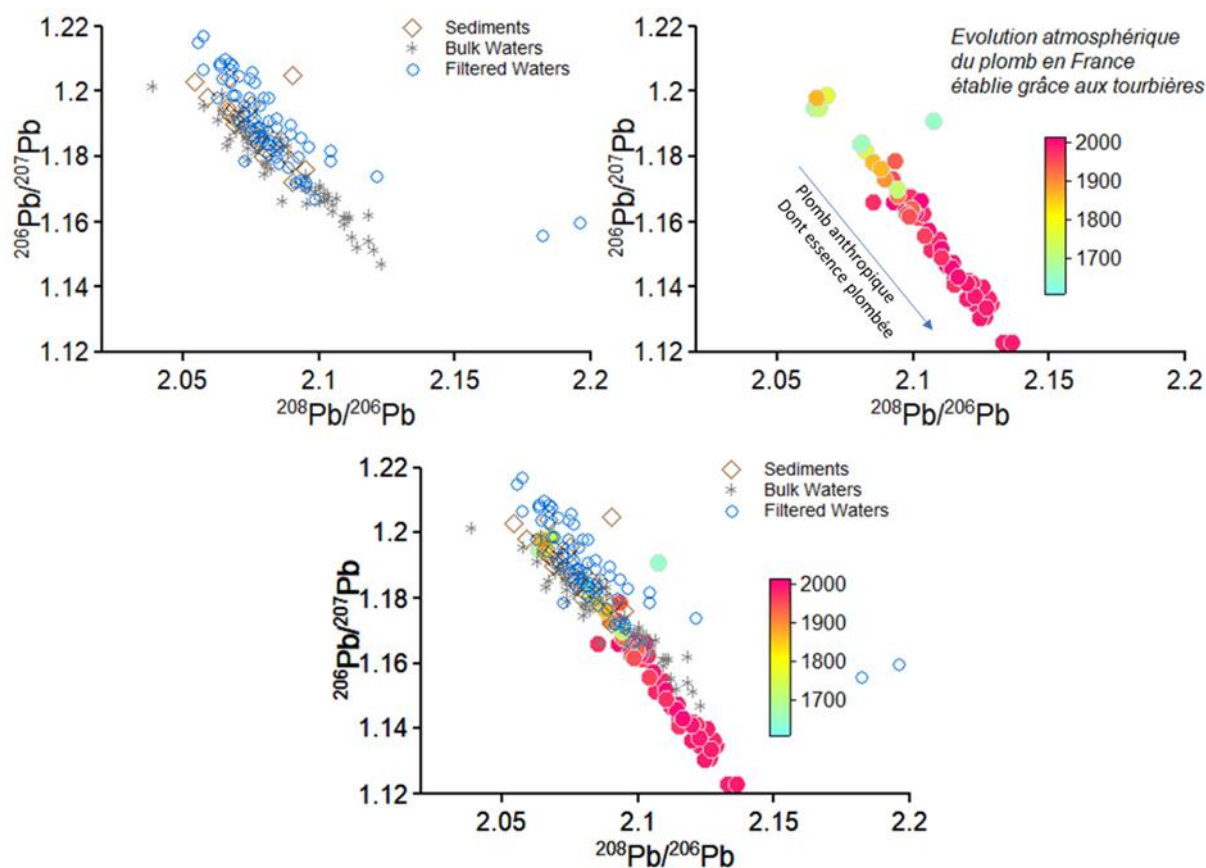


Figure 8 - En haut à gauche : signature isotopique du plomb des échantillons (eaux filtrées, eaux totales et sédiments). En haut à droite : évolution de la signature isotopique atmosphérique du plomb en France établie grâce à des sondages de tourbes comme archives sédimentaires. En bas : les 2 types d'informations ont été superposées

Les résultats ont indiqué une absence de contamination locale des différents sites étudiés. Cependant, comme l'isotopie du plomb et l'affinité de certains métaux et métalloïdes avec celui-ci l'ont démontré, les échantillons sont imprégnés d'une contamination ancienne et/ou atmosphérique régionale, voire globale : un « héritage ». La sélection de sites, si elle ne peut pas permettre de remonter au fond géochimique préhistorique, est cependant représentative du fond géochimique anthropocène. Suite à ces constats, l'ensemble des concentrations en ETM obtenu lors de cette phase de terrain a été pris en compte pour la documentation des entités géologiques et a participé au calcul du fond géochimique naturel en Phase 3.

4. Phase 3 : Exploitation de l'ensemble des données et proposition de valeurs de référence

L'objectif de cette dernière phase est de proposer des valeurs de référence pour les 23 ETM pour chaque entité géologique d'une part, et pour chaque bassin versant d'autre part, en exploitant l'ensemble des données de concentrations en ETM retenues en fin de Phase 1 (données de surveillance fournies par l'agence de l'eau pour les BV faiblement anthropisés) et prélevées en Phase 2 du projet.

Les bassins versants s'étendant sur plusieurs entités géologiques, la valeur de référence pour chaque entité (pour un ETM donné) ne peut être estimée de manière directe à partir des données de surveillance de stations associées à des BV faiblement anthropisés. La détermination du FGN des entités géologiques relève donc d'un « problème inverse ». En effet, on tente de déterminer les concentrations en ETM des eaux de surface d'entités géologiques à partir des concentrations des eaux de surface à l'exutoire des BV. Pour déterminer les FGN de référence, un modèle conceptuel de géochimie dit « de mélange » a été adapté à la problématique ; il relie le FGN des entités et le FGN du BV de manière cohérente. Le modèle consiste en une succession d'équations bilan dont la résolution fournit le FGN des entités. Ce FGN des entités peut ensuite être traité comme une fonction d'apport pour calculer le FGN au BV en tenant compte de la surface de chaque entité géologique alimentant les eaux de surface du BV (Figure 9).

Les zones dites « remarquables » identifiées en Phase 1 sont elles aussi traitées comme des fonctions d'apport et participent au FGN du BV, au prorata de la fraction de la surface de BV qu'elles occupent.

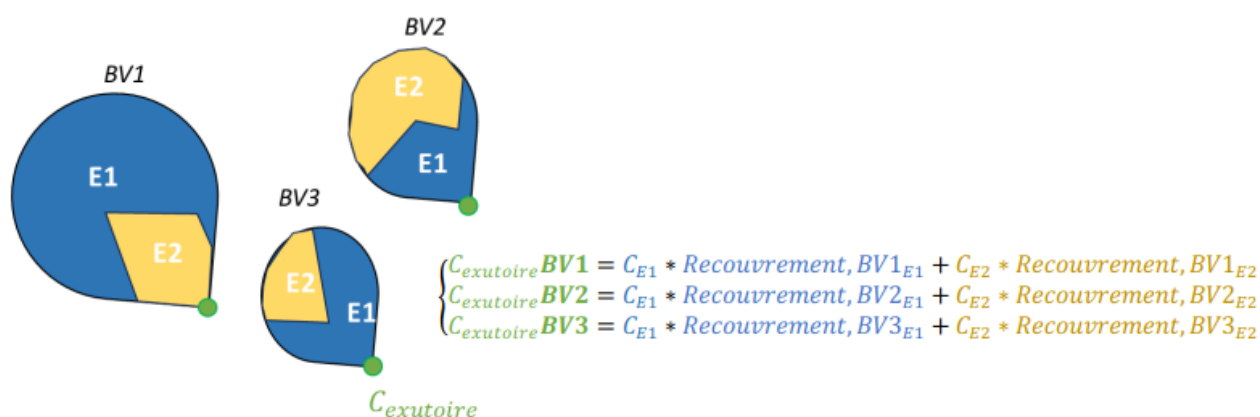


Figure 9 - Exemple de calcul de FGN pour 3 BV recouverts par 2 entités différentes (E1 et E2) à partir des FGN à l'entité (CE1 et CE2) et des recouvrements de ces entités sur les 3 BV

Les données de concentration en ETM des stations de surveillance associées aux BV considérés comme peu anthropisés ont été utilisées pour le calcul des FGN des entités « Complètes ». En revanche, comme expliqué en fin de Phase 1, le calcul des FGN des entités « À Prélever » a mobilisé à la fois les données des stations de surveillance et les données issues des prélèvements terrain de Phase 2. On notera que pour les entités dites « À prélever/Non renseignées », leur FGN correspond à la moyenne des prélèvements de Phase 2.

Le modèle de mélange a été résolu sur les 3 domaines pour 22 ETM. Le FGN de l'argent n'a pu être calculé en raison d'un nombre trop important de données en dessous des seuils de détection. Cette approche a permis d'exploiter au maximum les données Agence puisque des entités de superficie modeste sur le territoire ont pu être documentées, même lorsque celles-ci n'ont pas 100 % de recouvrement d'un BV (des développements en interne ont montré qu'un recouvrement minimal de 10 % était nécessaire pour éviter les résultats aberrants).

Ces valeurs de FGN ont été accompagnées d'indications sur la précision de l'estimation et d'incertitudes autour de la valeur estimée qui sont fonction du nombre de données disponibles et de la dispersion des concentrations. Le FGN des entités « A prélever » en Phase 2 du projet est généralement accompagné d'une plus grande incertitude due au nombre restreint de données disponibles. Par ailleurs, pour limiter les sources de contaminations anthropiques, les superficies des BV prélevés en Phase 2 sont significativement plus faibles que celles des BV renseignés par les données Agence. La géologie et les conditions de dissolution des minéraux n'étant pas nécessairement homogènes à l'échelle du kilomètre, cela se traduit par une grande hétérogénéité des concentrations en ETM d'un BV à l'autre, et ce, même si les BV renseignent la même entité géologique. Ainsi, le FGN au BV étant une combinaison du FGN des entités, il résulte que les incertitudes autour du FGN au BV varient selon le domaine d'appartenance du BV et selon les recouvrements de ses couches géologiques. De manière générale, lors de la calibration du modèle de mélange, 80 % des FGN estimés pour les entités ont été déclarés comme « bons » et 20 % comme « satisfaisants ».

La distribution spatiale des valeurs de référence à l'entité peut être cartographiée, permettant de visualiser les différences d'apport sur le territoire Loire-Bretagne, entre entités géologiques et entre ETM (exemples donnés sur la Figure 10). De même, la cartographie de la distribution spatiale des valeurs de référence (pour un ETM donné) des BV, comparée aux concentrations moyennes mesurées ces dernières années sur les stations de surveillance associées, permet de repérer les signes de la présence ou de l'absence de contamination anthropique (exemples donnés sur la Figure 11).

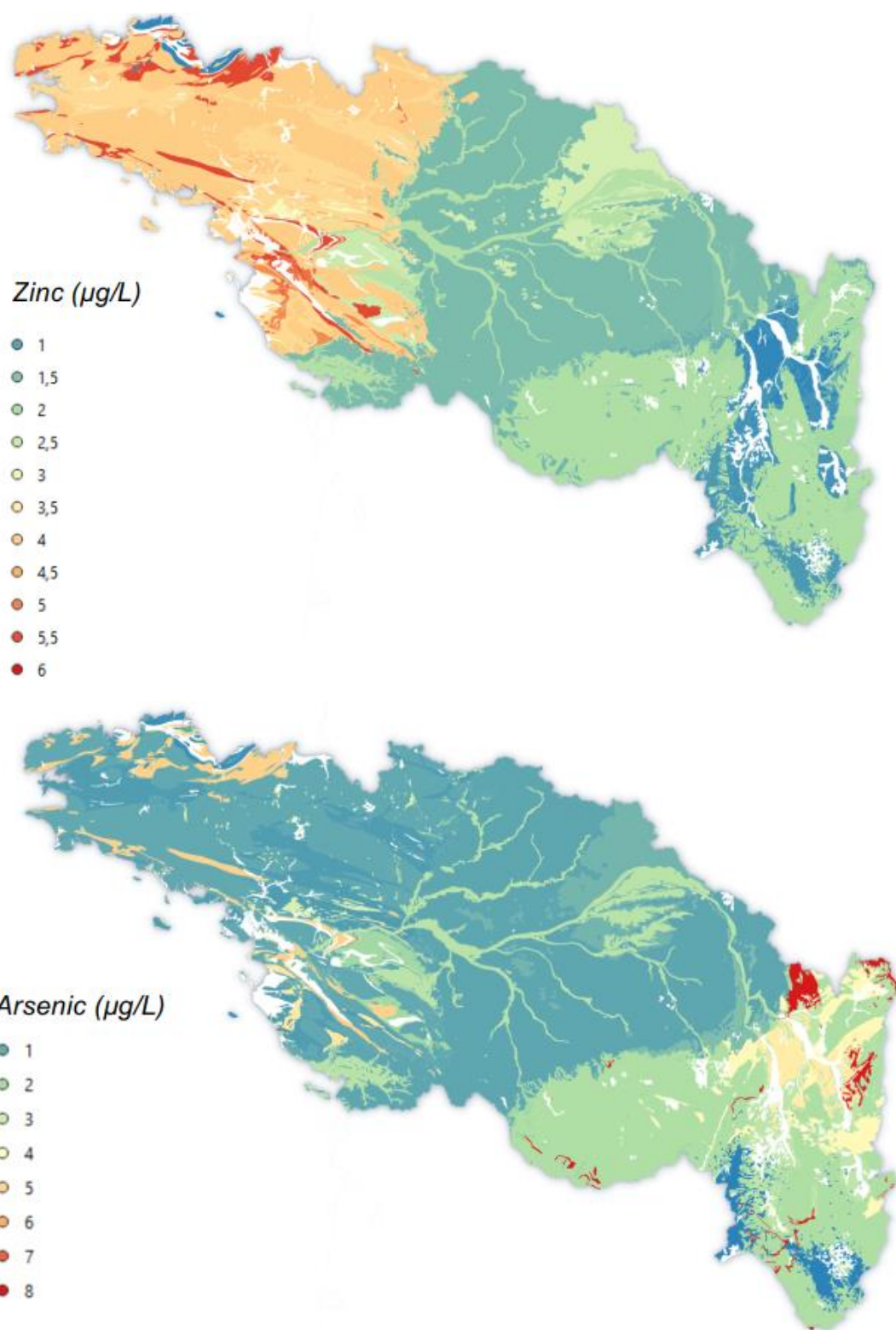


Figure 10 - Distribution spatiale des apports en zinc (en haut) et en arsenic (en bas) au cours d'eau à l'échelle des entités géologiques du district Loire-Bretagne. Les entités de couleur blanche n'ont pas fait l'objet d'une caractérisation (entités dites « Abandonnées »)

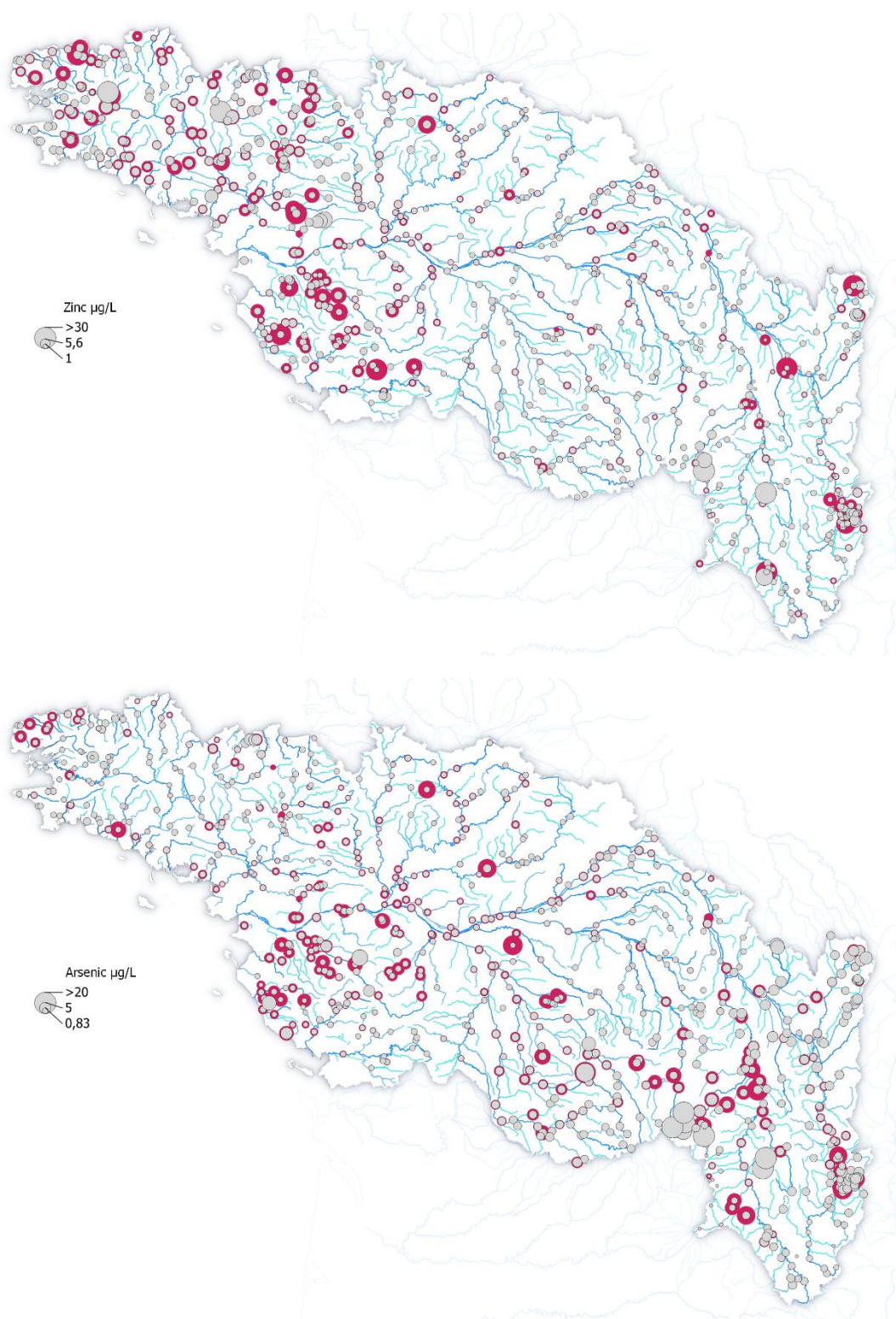


Figure 11 - Distribution spatiale des valeurs de référence calculées (en gris) aux stations de surveillance en arsenic (en haut) et en zinc (en bas) du district Loire-Bretagne. Les concentrations moyennes observées aux stations de chacun des ETM sont superposées en rouge. Les symboles sont superposés. À la taille maximale des symboles, les concentrations moyennes ne « débordent » plus sous le symbole du FGN