

Evaluation des concentrations de référence des fonds hydrogéochimiques des eaux souterraines par lithologie des aquifères

Rapport Final

BRGM/RP- 65594-FR

Janvier 2016

Étude réalisée dans le cadre de la convention ONEMA-BRGM 2013-2015

J. Lions, A. Mauffret, N. Devau

Vérificateur :

Nom : L Gourcy

Fonction : Correspondant scientifique

Date : 02/04/2016

Signature :



Approbateur :

Nom : S Dupraz

Fonction : Responsable d'Unité

Date : 20/05/2016

Signature :



Le système de management de la qualité et de l'environnement
est certifié par AFNOR selon les normes ISO 9001 et ISO 14001.

RESUME

La DCE exige que les Etats membres évaluent le bon chimique des masses d'eau souterraine, état défini en fonction du dépassement de valeurs seuils. Certains éléments étant à la fois naturellement présents dans les milieux aquatiques et potentiellement rejetés par les activités humaines, il est donc indispensable de caractériser les niveaux de fonds hydrogéochimiques pour chacun de ces éléments et pour chaque masse d'eau. La première étape de l'évaluation de l'état des masses d'eau souterraine consiste donc à définir une concentration de référence, qui correspond à la valeur attendue, hors secteurs anormaux, de la concentration en éléments naturellement présents dans le milieu, valeur qui dépendra de la lithologie de la formation géologique au sein de laquelle circule l'eau.

L'approche proposée est un travail statistique à l'échelle nationale pour déterminer une méthodologie visant à déterminer les valeurs de référence de fonds hydrogéochimiques selon la lithologie des aquifères en utilisant de manière croisée les informations fournies par les analyses acquises lors des suivis de surveillance et le référentiel hydrogéologique BDLISA (Base de Données des Limites des Systèmes Aquifères) à l'échelle du territoire national.

Dans la présente étude, 15 paramètres ont été étudiés (Al, As, Ba, B, Cu, Ni, Se, Zn, Fe, Mn, F, Cl, SO₄, PO₄, NH₄). Pour chaque élément, des médianes ont été calculées pour chaque point d'eau sélectionné puis elles ont été rattachées à une lithologie (carbonates, silicates, plutonique, métamorphique, volcanique) et à un domaine (Massif central, Massif armoricain, Pyrénées, Corse, karsts). Sur la base du jeu de données ainsi créé, la significativité des différences entre lithologies a été testée à l'aide d'un test de comparaison de variance non paramétrique (test de Kruskal-Wallis). Ensuite, au sein de chaque lithologie, les différences entre domaines ont été également testées à l'aide du test de Kruskal-Wallis. Ainsi, il a été possible de définir des ensembles de lithologie et/ou de domaine homogènes. Pour chacun de ces ensembles, la médiane et les centiles 10, 25, 50, 75 et 90 ont été calculés.

En raison de la nature du jeu de données utilisé, il est recommandé d'utiliser le centile 75 (Q3) comme seuil pour définir les concentrations de référence par lithologie (synthèse en Annexe 2). Cette recommandation pourra évoluer en fonction des retours d'expériences sur les valeurs proposées dans la présente étude. Le centile 90 permet d'estimer les concentrations maximales naturelles possibles notamment dans des contextes géologiques particuliers. Dans ces contextes spécifiques, il conviendra de définir les concentrations maximales d'origine naturelle par des études locales. Tout dépassement de ces concentrations de référence est à interpréter avec précaution et l'origine doit être vérifiée.

Ce travail constitue donc une première étape pour la définition des fonds hydrogéochimiques. Il devrait ainsi être consolidé par des études régionales ainsi que par l'acquisition de données dédiées à la définition du fond hydrogéochimique dans des secteurs à concentrations en éléments dissous d'origine naturelle très élevées (« anomalies »).

Mots-clés : Fonds hydrogéochimiques, eaux souterraines, directive cadre sur l'eau, éléments traces, qualité naturelle

Couverture géographique : France Métropolitaine

Citations locales : masses d'eau souterraine

Niveau de lecture : averti

CORRESPONDANTS ONEMA : STAUB Pierre-Francois

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

Lions J., Mauffret A., Devau N. (2016). Evaluation des concentrations de référence des fonds hydrogéochimiques des eaux souterraines par lithologie des aquifères. Rapport BRGM/RP-65594-FR, 110 p.

Synthèse pour l'action opérationnelle

La DCE exige que les Etats membres étudient les fonds géochimiques des masses d'eau. Certains éléments étant à la fois naturellement présents dans les milieux aquatiques et potentiellement rejetés par les activités humaines, il apparaît indispensable de caractériser les niveaux naturels de fonds hydrogéochimiques pour chacun de ces éléments.

Les premiers travaux de fond hydrogéochimique naturel ont été réalisés à l'échelle de la France (Métropole) entre 2004 et 2007 (Brenot et al., 2007). Une étude approfondie avait alors permis de délimiter les zones à risque de fond hydrogéochimique élevé (ZaR) et le degré de confiance donné pour chacun de ces secteurs. Pour cette étude, en complément de la synthèse bibliographique, une étude statistique sur la corrélation chimique des eaux et le type de lithologie des aquifères avait été réalisée sur les éléments majeurs. Cependant, l'application de ces traitements statistiques aux éléments traces n'avait pu être réalisée en raison du manque de données sur ces éléments et des limites des méthodes analytiques de l'époque (limite de quantification trop élevée). Ainsi l'étude s'était orienté vers la délimitation de fonds hydrogéochimiques élevés et la détermination des concentrations de référence, hors secteurs à valeurs exceptionnellement élevées en éléments traces n'avait pu être validée. Depuis 2007, les réseaux de suivi DCE ont été mis en place dans tous les bassins et de nombreuses données nouvelles peuvent être utilisées pour compléter ce travail initial, notamment en permettant de définir la concentration en éléments dissous tels que l'arsenic (As), l'aluminium (Al), le baryum (Ba), le bore (B), le cuivre (Cu), le fluor (F), le nickel (Ni), le sélénium (Se), le zinc (Zn), les chlorures (Cl), les sulfates (SO₄) et les ortho-phosphates (PO₄) selon les typologies d'aquifère et hors anomalies géochimiques ou apports anthropiques. Des études récentes ont été réalisées en Guyane (Lions et al., 2015), Martinique (Arnaud et al., 2013) et Guadeloupe (Ratsimihara et al., 2014).

Description de l'action

En se basant sur l'ensemble des données acquises depuis 2007 dans le cadre du suivi des masses d'eau, ce travail a permis de définir une méthodologie pour proposer des concentrations de référence par lithologies pour les éléments suivants : Al, As, Ba, B, Cu, Ni, Se, Zn, Fe, Mn, F, Cl, SO₄, PO₄, NH₄.

L'approche proposée est un travail à l'échelle nationale sur la définition des valeurs de fonds hydrogéochimiques par lithologie des aquifères à l'aide d'outils statistiques. Pour réaliser ces estimations, les analyses acquises lors des suivis de surveillance et bancarisées dans ADES à fin 2014 ont été utilisées. L'approche statistique est également utilisée par d'autres partenaires européens pour définir des valeurs de référence sur la base des jeux de données acquis dans le cadre des suivis DCE des masses d'eau. Toutefois, ce travail ne peut se substituer aux approches locales mises en œuvre pour les masses d'eau ou secteur de masses d'eau présentant des anomalies géogéniques (concentration élevée pour les éléments d'origine naturelle possible). Ces aquifères identifiés en grande partie dans le cadre de l'étude nationale ont été décrits notamment comme Zones à Risque (ZaR) ayant un fond géochimique élevé.

Dans le cadre de cette action, le BRGM propose de faire évoluer les connaissances acquises en 2004/2007 en s'appuyant sur les nouvelles données acquises depuis 2007 (notamment avec l'amélioration des LQ) et en tenant compte des spécificités des aquifères français (socle, karst,

calcaires, grès,...) définies d'après le travail réalisé dans le cadre de la mise en place de la BDLisa et du rattachement des qualitomètres à ces entités hydrogéologiques.

Méthodologie

La première étape a été consacré à la définition de la lithologie des aquifères. Pour cela un ensemble de paramètres géologiques et lithologiques ont été définis sur la base des connaissances disponibles dans BDLisa. Cette analyse a permis de définir différents domaines selon les grands types géologiques (Alluvial, sédimentaire, intensément plissé, socle volcanique), la géographie (Massif central, Massif armoricain, Vosges...), les propriétés des aquifères (karst) et la lithologie (carbonates, silicates, métamorphique, plutonique...).

Les qualitomètres sélectionnés sont ceux pour lesquels le rattachement à une entité BDLisa est connu. Pour les points d'eau ainsi choisis, l'impact anthropique a été qualifié sur la base des concentrations médianes en nitrates et également sur la présence de phytosanitaires et de polluants organiques. Les points d'eau impactés par l'activité anthropique ont ainsi été éliminés du jeu de données. Cette approche ne permet pas l'étude des masses d'eau alluvionnaires puisque les alluvions sont composées de matériaux de lithologies variables dépendant de la géologie du bassin versant, des affluents, des caractéristiques hydrologiques,... Leurs grandes vulnérabilités aux pressions anthropiques sont également une limite à cette approche globale.

Il est à noter qu'une MESO ou entité BDLISA de niveaux 1 ou 2 peut présenter plusieurs lithologies en raison des hétérogénéités géologiques. Le travail de la présente étude a donc été réalisé à l'échelle de la BDLisa de niveau 3. Cette échelle de travail ne permet pas de rendu cartographique à l'échelle de la France.

Trois éléments (Fe, Mn, et NH_4) sont particulièrement sensibles au potentiel d'oxydo-réduction des eaux. En conséquence il n'est pas possible de traiter les données à travers une approche globale. Il a été nécessaire de définir le niveau d'oxygénation des points d'eau. Pour cela, pour chaque point d'eau, une valeur médiane de potentiel d'oxydo-réduction a été calculée sur la base des mesures disponibles en ce point. Les analyses statistiques ont été effectuées sur les différents niveaux d'oxygénation.

Les données utilisées sont issues uniquement d'ADES bancarisées à fin 2015. Ces données ont été contrôlées afin d'éliminer les erreurs de saisie, notamment les erreurs d'unités. Afin d'améliorer la qualité des données en termes de limite de quantification (LQ), les périodes exploitées ont été optimisées en fonction du nombre de données et des LQ appliquées. Les périodes les plus courtes démarrent en 2008 (Fe, Mn, Ni, Cu) tandis que pour certains paramètres pour lesquels les LQ sont faibles (LQ inférieures au fond hydrogéochimique), la période peut débuter en 2000 (ex. Al, Ba). Cet exercice a donc eu pour but de supprimer un nombre de données non détectées sans modifier significativement la distribution des données. Cette sélection pouvant entraîner une surestimation des centiles les plus élevées, un contrôle a été effectué afin de s'assurer que la méthode de sélection n'entraîne pas une surestimation de la médiane et du centile 75. Ceci permet d'optimiser le calcul des concentrations de références.

Les jeux de données sur la qualité des eaux souterraines présentent plusieurs spécificités qu'il faut prendre en compte dans la définition des concentrations de référence. Selon les paramètres, il existe un nombre plus ou moins important d'analyses dont la concentration est inférieure au seuil de détection. Il existe divers travaux sur la prise en compte de ces données dans les calculs statistiques. Ensuite, selon les points d'eau il existe un nombre variable de données. Une des approches consiste à utiliser une seule analyse par point d'eau afin que chacune ait la même représentativité. Dans cette étude, lorsque plusieurs analyses sont

disponibles pour les points d'eau, nous avons choisi de calculer une médiane à partir de ces données afin d'obtenir une seule information par point d'eau. .

Pour les analyses inférieures aux seuils de quantification il a été choisi de remplacer la valeur par la moitié de la limite de quantification (LQ/2).

Pour chaque paramètre étudié, les médianes calculées pour chaque point d'eau ont été rattachées à une lithologie (carbonates, silicates, plutonique, métamorphique, volcanique) et à un domaine (Massif central, Massif armoricain, Pyrénées, Corse, Karst). Sur la base du jeu de données ainsi créé, la significativité des différences entre lithologies a été testée à l'aide d'un test de comparaison de variance non paramétrique (test de Kruskal-Wallis). Ensuite, au sein de chaque lithologie, les différences entre domaines ont été également testées à l'aide du test de Kruskal-Wallis. Ainsi, il a été possible de définir des ensembles de lithologies et/ou de domaines homogènes. Pour chacun de ces ensembles, la médiane et les centiles 10, 25, 50, 75 et 90 ont été calculés.

Résultats

Compte-tenu du jeu de données disponible, il est recommandé d'utiliser le centile 75 (Q3) comme seuil pour définir les concentrations de référence par lithologie. Le centile 75 définit la concentration à partir de laquelle 75% des points d'eau associés à une lithologie ont une concentration inférieure. Plus précisément, la gamme de concentration des concentrations comprises entre le centile 25 (Q1) et le centile 75 représente la concentration « attendue » en cet élément. Cet intervalle englobe 50 % des médianes utilisées. Ceci permet de définir des concentrations naturelles guides par lithologie en dehors de toute influence anthropique et anomalie géogénique. Ces concentrations pourraient être proposées par masse d'eau, considérant que les masses d'eau ont systématiquement une lithologie dominante. Cette recommandation pourra évoluer en fonction des retours d'expériences sur les valeurs proposées dans la présente étude.

Le centile 90 permet d'estimer les concentrations maximales naturelles possibles notamment dans des contextes géologiques particuliers. Dans ces contextes spécifiques, il convient de préciser les origines géogéniques de ces concentrations naturelles par des études locales.

A partir des données sélectionnées, plusieurs calculs statistiques ont également été effectués afin de calculer la médiane et les quartiles (Q1 et Q3) pour chaque entité BDLIsa et pour les 3 niveaux d'échelles. Les résultats sont rendus sous forme de tableaux, en annexe. Ils fournissent le calcul des médiane et quartile par entités (BDLIsa, niveau 1 à 3 et MESO). Cet exercice peut pour certaines entités être limité en fonction du nombre de qualitomètres disponibles. Ces concentrations sont donc à prendre avec précaution pour les entités décrites par 1 ou 2 points d'eau. A partir de ces données et en comparant les concentrations mesurées avec les concentrations calculées par lithologie, il est possible de déterminer les entités hydrogéologiques ayant des concentrations anormales, i.e. un fond hydrogéochimique élevé ou une pression anthropique avérée. La délimitation de ces entités et l'interprétation des dépassements ne font pas partie du cadre de cette étude et doit se faire à une échelle plus locale.

Cette étude permettra de proposer des valeurs (ou concentrations) de référence qui pourront être utilisées pour l'évaluation de l'état chimique des masses d'eau souterraine (Synthèse présentée en Annexe 2). La mise en œuvre de cette méthodologie ne prend pas en compte certains éléments (ex : Hg, Cr) pour lesquels des valeurs de fond hydrogéochimique attendues sont très inférieures à 1 µg/L (i.e. < LQ). Les masses d'eau seront décrites par lithologie ceci permet de pallier à des problèmes de traitement des données tels qu'un nombre insuffisant de

mesures, un nombre de mesures ayant une concentration en-dessous de la LQ trop important ou une LQ non adaptée à la définition du fond hydrogéochimique. Ce travail constitue donc une première étape pour la définition des fonds hydrogéochimiques qui sera être consolidée par des études régionales et l'acquisition de données dédiées à la définition du fond hydrogéochimique. Cette méthodologie d'acquisition nécessitera de sélectionner des points d'eau adaptés et d'utiliser des méthodes de prélèvements et analytiques adaptés à la caractérisation des concentrations naturelles.

Pour aller plus loin et pour valider ces données, il est recommandé de tester les valeurs proposées sur les résultats obtenus à partir des réseaux de surveillance DCE.

Sommaire

1. Contexte et objectifs	13
2. Méthodologies pour définir les niveaux de fond hydrogéochimique	15
2.1. ETAT DE L'ART	15
2.1.1. L'approche de l'Angleterre (BGS et Environment Agency) – 2007	16
2.1.2. Approche des Etats-Unis (USGS)	20
2.1.3. Traitement des données censurées (<LQ)	23
2.2. METHODOLOGIE APPLIQUEE	24
2.2.1. Données utilisées	24
2.2.2. Approche statistique	29
2.2.3. Définition du fond géochimique	33
3. Résultats	37
3.1. ALUMINIUM	37
3.1.1. Données utilisées	37
3.1.2. Traitement des données	38
3.1.3. Concentrations de référence	40
3.2. ARSENIC	40
3.2.1. Données utilisées	41
3.2.2. Traitement des données	42
3.2.3. Concentrations de référence	43
3.3. BARYUM	44
3.3.1. Données utilisées	45
3.3.2. Traitement des données	45
3.3.3. Concentrations de référence	47
3.4. BORE	48
3.4.1. Données utilisées	48
3.4.2. Traitement des données	49
3.4.3. Concentrations de référence	50
3.5. CUIVRE	51
3.5.1. Données utilisées	51
3.5.2. Traitement des données	52
3.5.3. Concentrations de référence	53
3.6. NICKEL	53
3.6.1. Données utilisées	54

3.6.2. Traitement des données	55
3.6.3. Concentrations de référence	56
3.7. SELENIUM	57
3.7.1. Données utilisées	57
3.7.2. Traitement des données	58
3.7.3. Concentrations de référence	58
3.8. ZINC	59
3.8.1. Données utilisées	59
3.8.2. Traitement des données	60
3.8.3. Concentrations de référence	61
3.9. FER	61
3.9.1. Données utilisées	61
3.9.2. Traitement des données	61
3.9.3. Concentrations de référence	62
3.10. MANGANESE	62
3.10.1. Données utilisées	62
3.10.2. Traitement des données	63
3.10.3. Concentrations de référence	64
3.11. FLUOR	64
3.11.1. Données utilisées	64
3.11.2. Traitement des données	65
3.11.3. Concentrations de référence	66
3.12. AMMONIUM	67
3.12.1. Données utilisées	67
3.12.2. Traitement des données	68
3.12.3. Concentrations de référence	68
3.13. CHLORURES	68
3.13.1. Données utilisées	69
3.13.2. Traitement des données	69
3.13.3. Concentrations de référence	70
3.14. ORTHOPHOSPHATES	71
3.14.1. Données utilisées	71
3.14.2. Traitement des données	72
3.14.3. Concentrations de référence	72
3.15. SULFATES	74
3.15.1. Données utilisées	74
3.15.2. Traitement des données	74

3.15.3. Concentrations de référence	75
4. Recommandations pour la mise en œuvre de la directive cadre sur l'eau	77
4.1. CONTEXTE REGLEMENTAIRE	77
4.2. PROPOSITIONS DE CONCENTRATIONS DE REFERENCE	77
5. Conclusions et perspectives	79
6. Bibliographie	81

Liste des tableaux

Tableau 1 : Rappel des normes de potabilité (arrêté du 11 janvier 2007) et des normes de qualité environnementales (arrêté du 25 janvier 2010).	14
Tableau 2 : Liste des lithologies définies pour les entités BDLIsa	28
Tableau 3 : Liste des sous-lithologies définies pour les entités sédimentaires BDLIsa.....	28
Tableau 4 : Liste domaine de rattachement pour les entités BDLIsa	29
Tableau 5 : comparaison du traitement des données de zinc pour deux LQ/2 max retenues....	30
Tableau 6 : Taux de détection par lithologie (LQ max : 3 µg/L)	37
Tableau 7 : Taux de détection par domaine (LQ max : 3 µg/L)	38
Tableau 8 : Concentrations de références pour l'aluminium (LQ : 3 µg/L).	40
Tableau 9 : Taux de détection par lithologie (LQ max : 2 µg/L)	41
Tableau 10 : Concentrations de référence pour l'arsenic (LQ/2 : 1 µg/L)	43
Tableau 11 : Taux de détection par lithologie (LQ max : 5 µg/L)	45
Tableau 12 : Concentrations de référence pour le baryum (LQ : 5 µg/L)	47
Tableau 13 : Taux de détection par lithologie (LQ max : 5 µg/L)	48
Tableau 14 : Concentrations de référence pour le bore (LQmax : 5 µg/L)	50
Tableau 15 : Taux de détection par lithologie (LQ max : 1 µg/L)	51
Tableau 16 : Concentrations de référence pour le cuivre (LQmax : 1 µg/L)	53
Tableau 17 : Taux de détection par lithologie (LQ max : 1 µg/L)	55
Tableau 18 : Concentrations de référence pour le nickel (LQmax : 1 µg/L)	56
Tableau 19 : Concentrations de référence pour le sélénium (LQmax : 1 µg/L)	58
Tableau 20 : Taux de détection par lithologie (LQ max : 10 µg/L)	59
Tableau 21 : Concentrations de référence pour le zinc (LQ/2max : 5 µg/L)	61
Tableau 22 : Concentrations en fer pour l'ensemble du jeu de données.....	61
Tableau 23 : Taux de détection par lithologie (LQ max : 10 µg/L)	62
Tableau 24 : Concentrations de référence pour le fer (LQ/2max : 5 µg/L)	62
Tableau 25 : Concentrations en manganèse pour l'ensemble du jeu de données	63
Tableau 26 : Taux de détection par lithologie (LQ max : 5 µg/L)	63

Tableau 27 : Concentrations de référence pour le manganèse (LQ/2max : 2,5 µg/L)	64
Tableau 28 : Taux de détection par lithologie (LQ max : 100 µg/L)	64
Tableau 29 : Concentrations de référence pour le fluor (LQ/2max : 0,05 mg/l)	66
Tableau 40 : Taux de détection par lithologie (LQ max : 50 µg/L)	67
Tableau 41 : Concentrations de référence pour l'ammonium (LQ/2max : 0,025 mg/L) dans les eaux peu oxygénées (Eh < 200 mV).....	68
Tableau 30 : Taux de détection par lithologie (LQ max : 5 mg/L)	69
Tableau 31 : Concentrations de référence pour les chlorures zinc (LQ/2max : 2,5 mg/l)	70
Tableau 32 : Concentrations de référence pour les chlorures dans les aquifères de socle en fonction du massif (LQ/2max : 1,25 mg/l)	71
Tableau 37 : Taux de détection par lithologie (LQ max : 60 µg/L)	72
Tableau 38 : Concentrations de référence pour les orthophosphates (LQ/2max : 0,03 mg/l)	72
Tableau 39 : Concentrations de référence pour les orthophosphates dans les aquifères de socle (LQ/2max : 0,03 mg/l).....	74
Tableau 33 : Taux de détection par lithologie (LQ max : 2,5 mg/L)	74
Tableau 34 : Concentrations de référence pour les sulfates (LQ/2max : 1,25 mg/l).....	75
Tableau 35 : Concentrations pour les sulfates dans les aquifères de socle	75
Tableau 36 : Concentrations pour les sulfates dans les aquifères karstiques	76

Liste des figures

Figure 1 : Fréquence cumulée des concentrations en arsenic dans les eaux souterraines (Shand et al., 2007).....	18
Figure 2 : Statistique descriptives de la chimie des eaux de la nappe de la Craie dans le secteur étudié (selon les conditions oxydantes et réductrices) selon les teneurs en oxygène dissous et en nitrates (Shand et al., 2007).	19
Figure 3 : (A) Principal aquifers of the United States and major aquifer groups used in the current study, and (B) wells sampled by the National Water-Quality Assessment Program,	22
Figure 4 : Carte schématique de répartition des entités nationales de niveau 3 selon les types de formation géologique	25
Figure 5 : Boîte à moustache des données utilisées pour l'étude statistique des concentrations en nickel selon les domaines investigués.	32
Figure 6 : Courbe de fréquence cumulée des médianes de concentrations en aluminium pour l'ensemble des qualitomètres (axe coupé à 100 µg/L)- (LQ/2 max : 1,5 µg/L)..	38
Figure 7 : Courbe de fréquence cumulée des concentrations en aluminium pour le domaine karstique (axe coupé à 100 µg/L) - (LQ/2max : 1,5 µg/L).....	39
Figure 8 : Boîte à moustache pour les carbonates selon le domaine (IP :intensément plissé, karstique, bassin sédimentaire).	39
Figure 9 : Courbe de fréquence cumulée des concentrations en arsenic pour le jeu de données total (axe coupé à 25 µg/L)- (LQ/2 max : 1 µg/L).....	42
Figure 10 : Courbe de fréquence cumulée des médianes de concentrations en baryum par qualitomètre pour l'ensemble du jeu de données (axe coupé à 200 µg/L).....	45

Figure 11 : Courbe de fréquence cumulée des médianes des concentrations en bore par qualitomètre pour le jeu de données total (axe coupé à 70 µg/L)	49
Figure 12 : Courbe de fréquence cumulée des médianes des concentrations en cuivre par qualitomètre pour le jeu de données total (axe coupé à 20 µg/L)	52
Figure 13 : Courbe de fréquence cumulée des médianes des concentrations en nickel par qualitomètre pour le jeu de données total (axe coupé à 20 µg/L)	55
Figure 14 : Courbe de fréquence cumulée des médianes des concentrations en sélénium pour l'ensemble des qualitomètres - (LQ/2 max : 0,5 µg/L).....	58
Figure 15 : Courbe de fréquence cumulée des médianes des concentrations en zinc pour l'ensemble des qualitomètres - (LQ/2 max : 5 µg/L).....	60

Liste des annexes

Annexe 1 Carte nationale des zones à risques de fond géochimique élevé dans les eaux souterraines	83
Annexe 2 Synthèse des concentrations de référence proposées par élément.....	87
Annexe 3 Statistiques descriptives par qualitomètres et entités BDLIsa	101

1. Contexte et objectifs

La DCE exige que les Etats membres évaluent le bon chimique des masses d'eau souterraines, état défini en fonction du dépassement de valeurs seuils. Certains éléments étant à la fois naturellement présents dans les milieux aquatiques et potentiellement rejetés par les activités humaines, il est donc indispensable de caractériser les niveaux de fonds hydrogéochimiques pour chacun de ces éléments et pour chaque masse d'eau.

C'est dans ce contexte qu'un travail d'identification des zones à risque de fond géochimique élevé en éléments traces avait été mené à l'échelle de la France (Métropole) entre 2004 et 2007 (Brenot et al., 2007). Pour cette étude, en complément de la synthèse bibliographique, une étude statistique sur la corrélation chimique des eaux et le type de lithologie des aquifères avait été réalisée sur les éléments majeurs. Le manque de données sur les éléments traces ainsi que les méthodes analytiques de l'époque (limite de quantification trop élevée) n'avait pas permis d'aller plus loin dans la démarche et notamment par la validation de données de concentrations de référence en éléments traces pour chacune des masses d'eau souterraines. Néanmoins, l'étude avait permis de délimiter les zones à risque de fond hydrogéochimique élevé (ZaR) et le degré de confiance donné pour chacun de ces secteurs (annexe 1).

Depuis 2007, les réseaux de suivi DCE ont été mis en place dans tous les bassins et de nombreuses données nouvelles devraient permettre de compléter le travail notamment en définissant la concentration en éléments dissous attendus selon les typologies d'aquifère et hors anomalies géochimiques ou apports anthropiques.

Comprendre la chimie de base des eaux souterraines dans un aquifère donnée fournit une base importante pour la définition de la nature et l'ampleur des pollutions actuelles, permet d'appréhender les apports passés et les mesures correctives nécessaires. Par conséquent, une meilleure compréhension de la chimie de base des eaux souterraines fournit le cadre pour la mise en œuvre de la législation de l'Union européenne visant à la protection de l'eau souterraine.

Dans la perspective de la révision de l'état des lieux de la DCE et du prochain rapportage, il est donc apparu nécessaire de combler ces lacunes et de faire progresser les connaissances.

Le Tableau 1 rappelle les valeurs guides pour les eaux souterraines et les eaux de surface. Il est intéressant de souligner que pour des éléments tels que le zinc et le cuivre, il existe un écart significatif entre les valeurs appliquées aux eaux souterraines (norme de potabilité) et les eaux de surface (NQE). Ces valeurs soulignent l'importance de définir au mieux les concentrations naturelles pour ces éléments car dans certains contextes des concentrations naturelles pourront être proches voire supérieures à ces valeurs guides. Ceci prend toute son importance lorsque les eaux souterraines alimentent les cours d'eau.

La DCE et la circulaire du 23 octobre 2013 relative à *l'application de l'arrêté du 17 décembre 2008 établissant les critères d'évaluation et les modalités de détermination de l'état des eaux souterraines et des tendances significatives et durables de dégradation de l'état chimique des eaux souterraines* soulignent que « les masses d'eau souterraine pouvant être hétérogènes tant du point de vue des écoulements souterrains que des pressions, l'état de chaque sous-bassin ou unité d'une même masse d'eau peut être très variable. La DCE ne visant d'ailleurs qu'à donner une image globale de l'état des eaux souterraines, il est parfaitement possible que quelques sous-bassins soient en mauvais état et que l'ensemble de la masse d'eau reste en bon état ».

Ce constat est primordial pour l'évaluation de l'état des masses d'eau et en particulier pour la prise en compte des fonds hydrogéochimiques qui n'échappent pas au constat d'hétérogénéité. Il est ainsi délicat de définir pour chaque paramètre une valeur de fond géochimique pour l'ensemble de la masse d'eau. Il est en revanche souhaitable de connaître les gammes de concentrations et les valeurs moyennes pour guider, accompagner, justifier l'évaluation de l'état chimique d'une masse d'eau.

Dans le cadre de la présente étude on s'attachera à caractériser les concentrations naturelles en fonction de la lithologie en travaillant à une échelle nationale. Les valeurs extrêmes ne seront pas traitées mais elles peuvent potentiellement illustrer des eaux ayant localement un fond géochimique élevé qu'il faut distinguer du fond hydrogéochimique lithologique tel qu'il est défini dans la présente étude.

Tableau 1 : Rappel des normes de potabilité (arrêté du 11 janvier 2007) et des normes de qualité environnementales (arrêté du 25 janvier 2010).

	Norme de potabilité	Norme de Qualité Environnementale	
	(µg/L)	Moyenne annuelle (µg/L)	Conc. Max admissible (µg/L)
Aluminium	200	Pas de valeur	Pas de valeur
Arsenic	10	4,2	Pas de valeur
Baryum	700	Pas de valeur	Pas de valeur
Cadmium	5	≤ 0,08 (Class 1) 0,08 (Class 2) 0,09 (Class 3) 0,15 (Class 4) 0,25 (Class 5)	≤ 0,45 (Class 1) 0,45 (Class 2) 0,6 (Class 3) 0,9 (Class 4) 1,5 (Class 5)
Chrome	50	3,4	Pas de valeur
Cobalt	20	Pas de valeur	Pas de valeur
Cuivre	2000	1,4	Pas de valeur
Fer	200	Pas de valeur	Pas de valeur
Manganèse	50	Pas de valeur	Pas de valeur
Mercuré	1		0,07
Nickel	20	4	34
Plomb	10	1,2	14
Zinc	5000	3,1 (dureté =<24mgCaCO3/L)	Pas de valeur

2. Méthodologies pour définir les niveaux de fond hydrogéochimique

2.1. ETAT DE L'ART

On définit comme concentration naturelle ou fond hydrogéochimique, un élément acquis entièrement à partir d'une source naturelle qu'elle soit géologique, biologique ou atmosphérique dans des conditions qui n'ont pas été perturbées par les activités anthropiques.

L'origine des concentrations est considérée comme entièrement naturelle dans les cas suivants: ni la contamination en elle-même, ni les conditions du milieu qui rendent le contaminant mobile, ne sont la conséquence d'une intervention humaine. L'origine est semi-naturelle quand les métaux proviennent de la matrice du sol ou de l'aquifère (donc que leur présence est naturelle), mais qu'ils sont mobilisés par un changement des conditions à la suite d'une intervention humaine, par exemple le dénoyement de l'aquifère, un accident avec de l'acide ou un panache avec du sel et/ou de l'eau riche en matières organiques.

Différentes méthodes sont appliquées pour évaluer ces fonds hydrogéochimiques. Ces méthodes comprennent l'utilisation des suivis historiques, l'extrapolation à partir de secteurs de référence ayant des géologies similaires, la modélisation géochimique ou encore l'utilisation d'outils statistiques. Ces approches peuvent être appliquées séparément ou de manière complémentaire de façon à évaluer les impacts anthropiques et quantifier les concentrations naturelles.

Compte tenu de l'hétérogénéité des milieux géologiques et aquatiques, des gammes de concentrations sont définies plutôt qu'une simple valeur moyenne, des concentrations peuvent néanmoins servir de valeurs guides. Ces gammes de concentrations peuvent être calculées de différentes manières, par exemple en déterminant une moyenne et une déviation standard, la gamme de l'ensemble des valeurs ou en décrivant les valeurs basses et hautes des concentrations après avoir éliminées les concentrations extrêmes. La valeur médiane est souvent utilisée pour comparer les valeurs de fond hydrogéochimique entre différents aquifères ou différentes régions. La valeur médiane est préférée car c'est une valeur plus robuste que la moyenne du fait qu'elle est moins affectée par les valeurs extrêmes. La difficulté dans la définition du fond hydrogéochimique est de tenir compte de l'hétérogénéité spatiale et de la variabilité temporelle de la composition de l'eau.

Divers projets régionaux, nationaux et internationaux se sont attachés à définir les méthodes et les concentrations des fonds hydrogéochimiques naturels dans les eaux souterraines. Faisant suite au projet européen BaSeLiNe (EVK-CT-1999-00006) le projet européen BRIDGE (Background Criteria for the Identification of Groundwater Thresholds) réalisé de 2005 à 2007 s'est plus spécialement penché sur les procédures d'estimation de l'état chimique des eaux souterraines et la prise en compte des fonds hydrogéochimiques naturels en application à la directive cadre sur l'eau (Blum et al. 2006). Du fait de similitudes dans les modes de traitement des données avec les travaux réalisés en 2015, les études relatives au bruit de fond géochimique aux USA et en Angleterre sont plus spécialement décrites dans ce chapitre.

2.1.1. L'approche de l'Angleterre (BGS et Environment Agency) – 2007

Données traitées

Ces travaux ont pour objectif de définir le Natural Background Level (NBL) (Shand et al., 2007). Les rapports fournissent un résumé des données de la chimie des eaux souterraines pour 26 aquifères localisés dans 23 zones à travers l'Angleterre et le Pays de Galles. L'étude a été menée sur la période 1999 à 2005. Les études sont basées sur la collecte d'informations disponibles sur l'hydrogéologie régionale, la lithologie, la minéralogie et la géochimie des aquifères, sur la chimie des précipitations, sur l'utilisation des terres, ainsi que la chimie des eaux souterraines.

Pour chaque zone étudiée, les données disponibles pour les eaux souterraines ont été rassemblées à partir de diverses sources et une base de données a été compilée. L'accent était mis sur les constituants inorganiques et le carbone organique dissous, mais aucune évaluation des composés organiques n'a été réalisée. La plupart des données ont été obtenues à partir de la base de données des eaux souterraines du BGS et la base de données de l'Agence de l'environnement WIMS. La base de données comprend les données produites par l'Agence (WIMS) ainsi que certaines données fournies par les compagnies d'eau. Ces données ont été complétées par d'autres données publiées lorsqu'elles sont disponibles. Un certain nombre des points d'eau dans la base de données ont été surveillés sur différentes périodes de temps, les données ont été sélectionnées de manière à obtenir une analyse par point d'eau. Ainsi il a été choisi une date unique d'échantillonnage avec une priorité sur des analyses récentes. Pour les points d'échantillonnage dupliqués, l'échantillon avec l'ensemble de données le plus complet et offrant les meilleures limites de détection (les plus faibles) a été choisie de préférence. En cas de duplication, les données BGS ont le plus souvent été préféré car celles-ci sont généralement recueillies à des fins de recherche et comprennent ainsi un plus large éventail d'éléments, alors que la base de données WIMS est axée davantage sur les tests de conformité avec un nombre plus restreint de paramètres et des limites de détection moins basses. Pour toutes les données sélectionnées, la fiabilité a été vérifiée (si possible) par l'examen des balances ioniques et de la méthode a été d'exclure les échantillons avec des balances moins bonnes (> 5%).

En complément, pour chaque zone d'étude, une nouvelle campagne d'échantillonnage des eaux souterraines a été réalisée dans le but de fournir un ensemble de données spatiales représentatives qui inclut des données complètes sur les éléments traces et des données d'isotopes stables. Pour les aquifères de moindre taille dans certaines régions, peu de données antérieures étaient disponibles et les nouveaux échantillons ont considérablement accru le nombre de données dans la base sur les eaux souterraines. Typiquement, 25 à 30 échantillons d'eau souterraine ont été recueillis pour chaque zone. Le cas échéant, ceux-ci ont été recueillis le long de la direction principale d'écoulement des eaux souterraines en vue d'évaluer les changements de chimie des eaux en fonction du trajet.

Pour les ensembles de données recueillies, les sources d'eau présentant des signes évidents de pollution ponctuelle ont été exclues. Toutefois, les impacts de la pollution ne sont pas toujours évidents ou clairs. De plus dans un échantillon donné toutes les données ne seront pas impactées de la même manière par la pollution. Par conséquent, les bases de données comprennent inévitablement certaines données non représentatives de la ligne de base.

Approche statistique

Les études régionales présentent les données sur les eaux via des statistiques descriptives, des boîtes à moustaches et la distribution des probabilités cumulées. Les statistiques

descriptives utilisées comprennent le minimum, la médiane, le maximum, et le percentile 97,7, ce dernier en première approximation de la limite supérieure de la concentration de référence.

Lorsque l'ensemble des données diffèrent dans une zone d'étude donnée, par exemple en raison de différences lithologiques ou stratigraphiques régionales ou en raison de différences entre les aquifères confinés et non confinés, ceux-ci ont souvent été séparés et des statistiques descriptives rapportées pour chaque groupe (Smedley et al., 2004).

Les études tiennent compte des données inférieures aux limites de détection qui ont été remplacées par la moitié de cette valeur (LQ/2). Ceci est un moyen simple de traiter les données non détectées mais cela reste une approche plutôt arbitraire dépendante de la méthode d'analyse et du laboratoire d'analyse.

Les courbes de probabilité cumulée ont été utilisées comme méthode privilégiée pour faciliter les comparaisons de données car elles sont utiles pour évaluer les différentes populations de données. Les distributions spatiales ont été mises en évidence par cartographie (SIG).

Principaux résultats

Une conclusion importante de l'étude est que la variabilité de la chimie des eaux souterraines est importante entre et au sein des aquifères. La chimie des nappes varie en fonction d'un certain nombre de facteurs comme la composition des précipitations, la lithologie de l'aquifère, l'environnement, les voies d'écoulement des eaux souterraines et de temps de séjour.

Par conséquent, il existe une dépendance en fonction de l'échelle étudiée et cela implique de considérer une gamme de concentration plutôt qu'une seule valeur. Les limites supérieures de concentrations de base peuvent dépasser les normes de qualité de l'environnement ou de l'eau potable car ces seuils sont déconnectés des concentrations naturelles observées dans les eaux souterraines.

Pour beaucoup d'éléments, la gamme de concentration de base se superpose souvent aux concentrations contrôlées par les pollutions anthropiques. Par conséquent, il est souvent difficile de distinguer la ligne de base et la pollution par une approche purement statistique. Il est utile et nécessaire d'étudier les données à des échelles pertinentes afin de déterminer des estimations réalistes. Parmi les constituants inorganiques considérés dans les eaux souterraines de l'Angleterre et du Pays de Galles, et qui dépassent les limites de l'eau potable, on trouve le plus souvent les nitrates. La gamme de concentration de base pour NO_3 dans les eaux souterraines est probablement nettement inférieure à la limite de 11,3 mg/l. La limite supérieure (seuil) est probablement autour de 4 mg/l. Ainsi, un nombre conséquent d'échantillons d'eau souterraine étudiés ont des concentrations de NO_3 résultant de la pollution diffuse. Le phosphore est également d'un grand intérêt, car il est un élément important dans les engrais agricoles et un polluant d'origine diffuse. Généralement considéré comme immobile dans les eaux souterraines, il a été trouvé à des concentrations relativement élevées dans un nombre d'échantillons dans les études régionales. Bien que certaines concentrations en P dans les eaux souterraines soient d'origine anthropique, certaines sont également dérivées de processus géochimiques naturels.

Les rapports de référence donnent un résumé des données sur les eaux souterraines de 3000 sites d'échantillonnage. En tant que tel, ils offrent une vue actuelle de l'état de chimie des eaux souterraines à partir d'une sélection de nappes aquifères. Les données et les conclusions fournies par les rapports régionaux et le rapport de synthèse sont conçues pour être utiles aux autorités de réglementation, les services publics de l'eau, utilisateurs d'eau souterraine, et tous ceux impliqués dans la protection et l'assainissement des eaux souterraines.

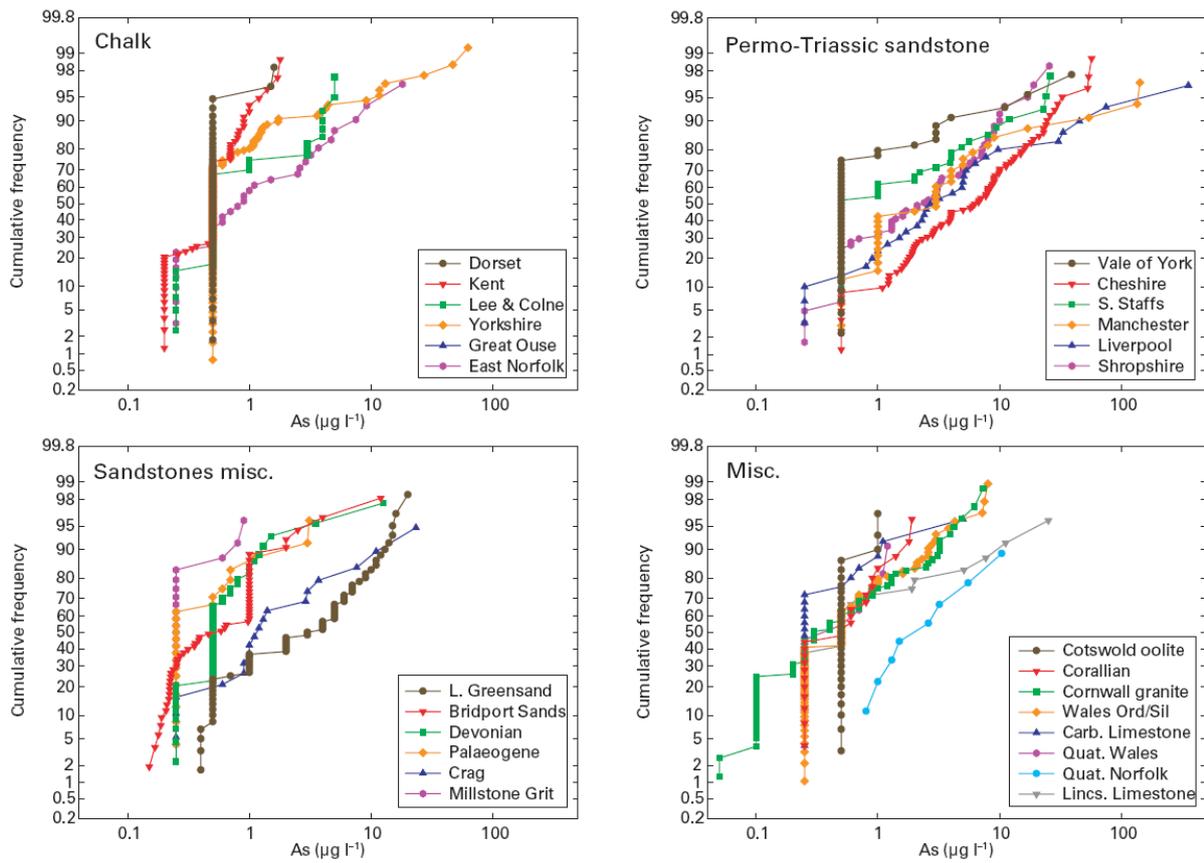


Figure 1 : Fréquence cumulée des concentrations en arsenic dans les eaux souterraines (Shand et al., 2007).

Determinand	Units	Reducing					Oxidising				
		Minimum	Median	97.7 centile	Maximum	N	Minimum	Median	97.7 centile	Maximum	n
Temperature	°C	12.1	13.5	16.8	16.9	9	7.9	11.5	15.1	17.6	114
pH		6.8	7.14	8.04	8.05	10	6.4	7.2	7.8	7.9	118
Eh	mV	73	226	387	396	7	135	219	379	431	35
DO	mg l ⁻¹	<0.1	<0.1	0.1	0.1	9	0.3	7.4	10.6	10.9	39
SEC	µS cm ⁻¹	623	1310	26700	26800	10	400	580	810	2030	123
δ ² H	‰	-56	-50	-38	-34	8	-50	-47	-44	-43	22
δ ¹⁸ O	‰	-8.4	-7.8	-5.4	-4.8	7	-7.8	-7.3	-6.9	-6.9	22
δ ¹³ C	‰	-14.8	-14.3	-8.2	-6.7	5	-16.5	-15	-12.7	-11.3	21
Ca	mg l ⁻¹	15.7	98.2	386	399	10	61.9	117	150	218	125
Mg	mg l ⁻¹	7.72	21.7	670	689	10	1.1	2.69	6.61	27.1	125
Na	mg l ⁻¹	14.6	182	5650	5820	10	6.2	14.6	52.5	245	125
K	mg l ⁻¹	3.79	11.0	173	175	10	<0.4	1.9	4.72	14.2	125
Cl	mg l ⁻¹	23.8	179	10400	10700	10	10.0	25.0	78.0	392	127
SO ₄	mg l ⁻¹	24.2	107	1123	1140	10	<10	18.1	69.2	115	127
HCO ₃ (field)	mg l ⁻¹	271	345	488	493	10	256	303	338	343	36
HCO ₃ (lab)	mg l ⁻¹					0	162	254	316	329	62
NO ₃ -N	mg l ⁻¹	<0.01	<0.3	0.38	0.42	9	0.2	6.4	22.5	28.2	127
NO ₂ -N	mg l ⁻¹	<0.002	<0.005	0.004	0.005	9	<0.003	<0.005	0.007	0.008	72
NH ₄ -N	mg l ⁻¹	<0.01	0.56	4.18	4.40	10	<0.009	<0.05	0.016	12	122
P	mg l ⁻¹	<0.5	0.10	0.27	0.30	10	<0.01	<0.1	0.078	0.129	85
TOC	mg l ⁻¹					0	<0.5	1.1	3.6	37	82
DOC	mg l ⁻¹					0	0.6	1.4	4.1	4.6	26
F	µg l ⁻¹	160	540	2060	2200	7	<50	116	279	400	124
Br	µg l ⁻¹	78	260	30100	36500	9	<20	70	1119	2220	75
I	µg l ⁻¹	5.7	16.5	265	280	9	1.4	5.0	30	60	36
Si	µg l ⁻¹	4.48	6.31	9.62	9.73	9	3.55	6.05	11.0	12.7	36
Ag	µg l ⁻¹	<0.05	<0.05	0.06	0.07	9	<0.05	<0.1	0.008	7.9	70
Al	µg l ⁻¹	<1	<1	24	29	9	<1	1.0	48	83	78
As	µg l ⁻¹	<1	<1	1.6	1.8	9	<1	<1	1.3	1.7	71
Au	µg l ⁻¹						<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	26
B	µg l ⁻¹	35.4	149	2430	2480	10	<20	<100	140	230	118
Ba	µg l ⁻¹	24.6	40.0	71.3	72.1	10	18	34	105	129	71
Be	µg l ⁻¹	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	5	<0.05	<0.05	0.014	0.015	35
Bi	µg l ⁻¹	<0.05	<0.05	<0.050	<0.050	5	<0.05	<0.05	0.016	0.018	35
Cd	µg l ⁻¹	<0.05	<0.05	0.048	0.049	9	<0.05	<0.5	0.19	0.60	109
Ce	µg l ⁻¹	<0.01	0.019	0.033	0.034	5	<0.01	<0.01	0.05	0.08	35
Co	µg l ⁻¹	<0.02	0.083	0.21	0.21	5	<0.02	<0.02	0.75	1.6	35
Cr	µg l ⁻¹	<0.5	<0.50	308	386	10	<0.5	<5	1.1	47	109
Cs	µg l ⁻¹	0.021	0.057	0.070	0.070	5	<0.01	0.01	0.04	0.09	35
Cu	µg l ⁻¹	0.004	0.71	3.9	4.2	9	<4	1.2	27	60	116
Dy	µg l ⁻¹					0	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	26
Er	µg l ⁻¹					0	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	26
Eu	µg l ⁻¹	<0.01	<0.02	<0.02	<0.02	5	<0.01	<0.01	0.002	0.002	35
Fe	µg l ⁻¹	<4	191	2250	2470	10	<5	<30	69	159	125
Ga	µg l ⁻¹	<0.05	<0.05	<0.050	<0.05	5	<0.05	<0.05	0.005	0.006	35
Gd	µg l ⁻¹					0	<0.01	<0.01	0.010	0.010	26
Ge	µg l ⁻¹	<0.05	<0.05	0.15	0.16	5	<0.05	<0.05	0.092	0.13	35
Hf	µg l ⁻¹					0	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	26
Hg	µg l ⁻¹					0	<0.01	<0.1	0.18	2.3	99

Figure 2 : Statistique descriptives de la chimie des eaux de la nappe de la Craie dans le secteur étudié (selon les conditions oxydantes et réductrices) selon les teneurs en oxygène dissous et en nitrates (Shand et al., 2007).

2.1.2. Approche des Etats-Unis (USGS)

Données traitées

Les concentrations en éléments traces dans les eaux souterraines ont été évaluées pour des échantillons prélevés entre 1992 et 2003 au sein d'aquifères localisés à travers les États-Unis dans le cadre du Programme d'évaluation de l'US Geological Survey National Water-Quality. Les données de 5183 puits de surveillance et d'eau potable représentant plus de 40 aquifères principaux dans les régions humides et sèches et divers contextes d'utilisation des terres ont été utilisés dans l'analyse.

Cette étude décrit l'évaluation des concentrations d'occurrence en comparant les concentrations aux valeurs de référence pour la santé humaine. Les éléments traces mesurés comprennent l'aluminium (Al), l'antimoine (Sb), arsenic (As), le baryum (Ba), le béryllium (Be), le bore (B), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cobalt (Co), le cuivre (Cu), le fer (Fe), le plomb (Pb), le lithium (Li), le manganèse (Mn), le molybdène (Mo), le nickel (Ni), du sélénium (Se), l'argent (Ag), le strontium (Sr), le thallium (Tl), l'uranium (U), le vanadium (V), et zinc (Zn). Le radon (Rn) de gaz a aussi été mesuré et est inclus dans l'analyse de données.

Les données utilisées dans cette étude proviennent de la base de données USGS NAWQA en 2006 (Bell et Williamson, 2006). Cette base de données contient des données sur la qualité de l'eau, des paramètres mesurés sur le terrain et des informations complémentaires pour tous les sites échantillonnés dans le cadre du Programme NAWQA.

Elle contient 5183 sites, cependant, le nombre d'éléments traces analysés diffère selon les sites. Une grande partie des éléments traces sont mesurés avec différentes limites de quantification (LQ). Pour chaque paramètre les valeurs inférieures aux limites de quantification (ou valeurs censurées) ont été ajustées à la limite de détection selon la méthode de long terme (LT-MDL; une valeur qui est généralement la moitié de la limite de quantification), fournissant ainsi une concentration inférieure pour chaque élément. Les données ramenées à la LT-MDL ont été utilisées pour l'étude de la distribution des données.

Approche statistique

Les statistiques descriptives, qui comprennent le minimum, maximum et percentiles ont été calculées pour tous les éléments en utilisant des statistiques de régression sur ordre (ROS). Cette méthode est appropriée pour les données avec une grande proportion (jusqu'à 80 %) de valeurs inférieures à la limite de quantification (Helsel et Hirsch, 1992; Helsel, 2005). Les données avec des concentrations supérieures au niveau de quantification ne sont pas affectées par ces corrections.

Les statistiques non paramétriques, qui ne nécessitent pas d'hypothèses de répartition sur les données censurées, ont été utilisées pour décrire les distributions ou comparer les données entre les groupes. Les tests de Wilcoxon et de Kruskal-Wallis ont été utilisés pour déterminer si les distributions des données provenant de deux ou plusieurs groupes sont significativement différentes (Helsel et Hirsch, 1992; SAS Institute, 1999; Helsel, 2005).

Si les tests de comparaisons multiples ont indiqué des différences significatives, le test de Tukey a été utilisé sur les rangs des données pour identifier pour quel groupe les moyennes étaient significativement différentes (Helsel et Hirsch, 1992; SAS Institute, 1999; Helsel, 2005). Bien que d'autres méthodes soient disponibles pour les groupes de comparaison, comme la substitution et de la répartition des méthodes (Helsel, 2005). Les coefficients de corrélation de Spearman (RHO) ont été calculés pour mesurer la force de la relation entre les facteurs

environnementaux (données auxiliaires) et des concentrations en éléments traces (Helsel et Hirsch, 1992). Le niveau de signification (α) pour tous les tests statistiques est égal à 0,05. Ainsi, pour les valeurs de p inférieure à 0,05, l'hypothèse nulle peut être rejetée en faveur de l'hypothèse alternative.

La régression logistique a été utilisée pour aider à identifier les processus et les facteurs qui influent sur les concentrations en éléments traces dans les eaux souterraines pour chaque groupe d'aquifère.

Tous les tests et modèles statistiques ont été calculés par le logiciel du système SAS (SAS Institute, 1999). Les relevés statistiques ont été calculés par des méthodes robustes ROS (Helsel, 2005) en utilisant une macro SAS pour un tel procédé (Practical Stats, 2007).

Principaux résultats

L'étude a tenu compte de la composition géologique des aquifères et de la géochimie qui sont parmi les principaux facteurs affectant l'occurrence en éléments traces.

Les concentrations en éléments traces dans les eaux souterraines ont été caractérisées dans les aquifères de huit grands groupes sur la base des faciès géologiques : (1) sable non consolidé et gravier; (2) sable non consolidé glaciaire et gravier; (3) sable semi-consolidé; (4) grès; (5) grès et roches carbonatées; (6) roches carbonatées; (7) roches basaltiques et autres roches volcaniques; et (8) les roches cristallines.

Le climat influence également la distribution des éléments traces dans les eaux souterraines. Ainsi des concentrations plus élevées ont été observées dans les régions les plus sèches des États-Unis. En particulier, les concentrations de As, Ba, B, Cr, Cu, Mo, Ni, Se, Sr, U, V et Zn étaient plus élevées dans les régions sèches, où des processus tels que l'altération chimique, la complexation d'ions, la concentration par évaporation, et le redox (oxydo-réduction) agissent à des degrés divers sur la mobilité de ces éléments. Les concentrations Al, Co, Fe, Pb et Mn dans les eaux souterraines étaient plus élevées dans les régions humides des États-Unis, en partie en réponse à la baisse du pH des eaux souterraines et (ou) des conditions anoxiques plus fréquentes. Dans les eaux souterraines de régions humides, les concentrations de Cu, Pb, Rn, et Zn étaient significativement plus élevées dans les puits d'eau potable que dans les puits de contrôle.

On note qu'aux États-Unis la majorité des échantillons d'eau souterraine et les plus grands pourcentages de dépassements des normes sanitaires (As, Mn, et U) sont trouvés dans les sables et graviers aquifères non consolidés glaciaires et non glaciaires.

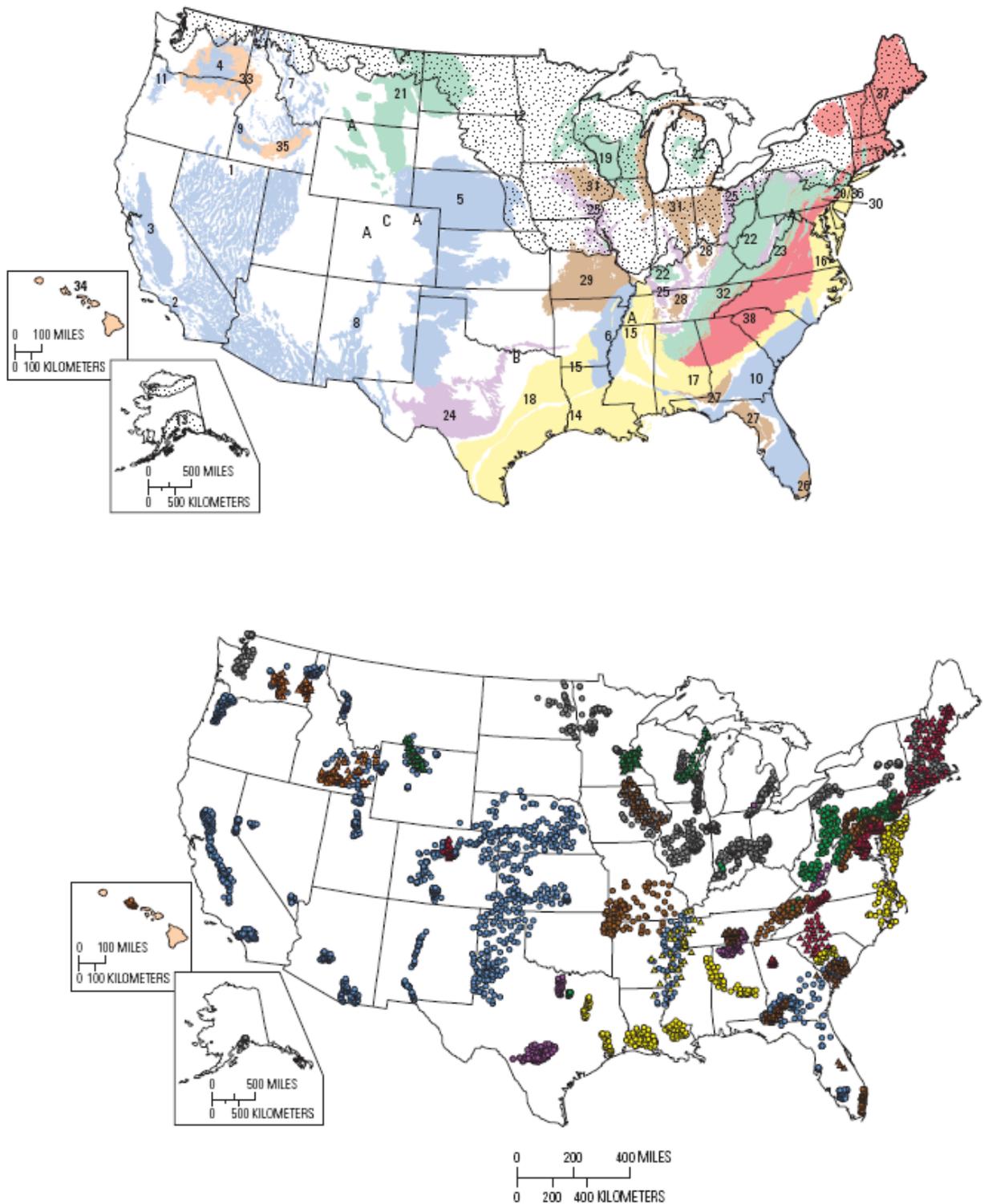


Figure 3 : (A) Principal aquifers of the United States and major aquifer groups used in the current study, and (B) wells sampled by the National Water-Quality Assessment Program, 1992–2003, color coded by aquifer (see explanation). Areal extent of aquifers from U.S. Geological Survey (2003).

2.1.3. Traitement des données censurées (<LQ)

Une des difficultés dans le traitement des données concernant les éléments traces est la présence d'analyses ayant des concentrations inférieures à la limite de quantification (<LQ) ou données censurées.

Il existe différentes méthodes de traitement des données <LQ sophistiquées qui méritent d'être évaluées au vue de la quantité importante de données <LQ rencontrées dans le traitement des données environnementales. En effet, pour certains jeux de données concernant les éléments traces, plus de 50% des données sont <LQ.

Des méthodes sophistiquées nécessitent par exemple un travail sur la loi de distribution des données (méthodes distributionnelles), ou une extrapolation des données >LQ aux données <LQ (méthodes robustes) et est donc moins directe que la substitution de la valeur par une constante (Helsel and Hirsch 2002).

La méthode de substitution des données dépend aussi de l'importance du nombre de données inférieures à la LQ (Antweiler, 2015) :

- si moins de 25% de données sont <LQ dans chaque groupe, Antweiler (2015) recommande d'utiliser la méthode non paramétrique Wilcoxon généralisée, basée sur la création de rang et la substitution par $LQ/\sqrt{2}$
- si moins de 40% de données sont <LQ dans chaque groupe, Antweiler (2015) recommande d'utiliser la méthode de vraisemblance maximale, basée sur l'utilisation des données non censurées pour calculer les paramètres qui représentent le mieux la section censurée.
- si plus de 40% de données sont <LQ, aucune technique ne donne une estimation fiable de la distribution (Figure 2).

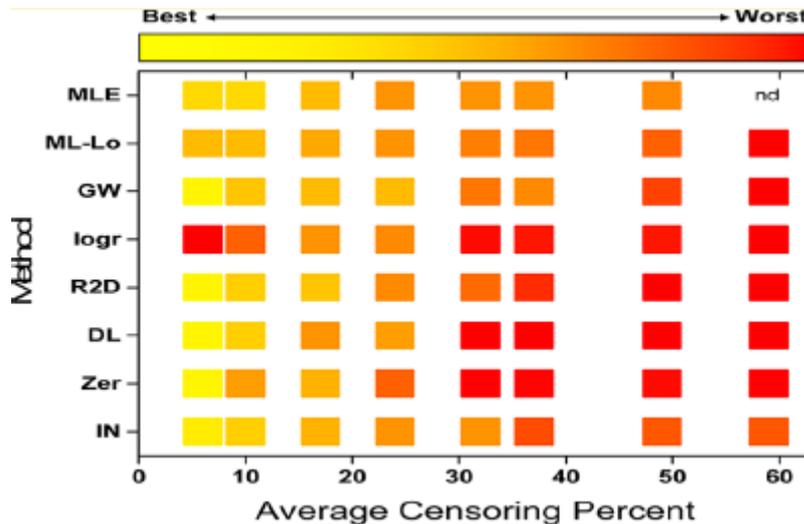


Figure 2 : Evaluation d'approche statistique pour traiter les données <LQ avec fiabilité (Antweiler, 2015)

2.2. METHODOLOGIE APPLIQUEE

La méthode choisie dans la présente étude consiste à traiter les données bancarisées dans ADES qui représente un grand jeu de données. Afin de rattacher une information lithologique à ces données, il a été choisi d'utiliser les points d'eau pour lequel un rattachement aux entités BDLIsa existe. Sur la base de ces entités il est possible de décrire une lithologie plus ou moins simple de l'aquifère échantillonné.

L'exercice est cependant confronté à plusieurs difficultés puisque les données utilisées ne sont pas acquises dans le but de caractériser le fond hydrogéochimique.

- Les points d'eau ne sont pas nécessairement choisis pour être représentatifs d'un contexte naturel. Ainsi, il est nécessaire de sélectionner les points d'eau les mieux adaptés compte-tenu des informations disponibles.
- Les limites de quantification ne sont pas nécessairement optimisées par rapport aux valeurs du fond hydrogéochimique, elles le sont plus généralement au regard des normes de potabilité.
- Le traitement est réalisé à fin 2015, alors que le rattachement des points aux entités hydrogéologiques est encore partiel.

L'approche retenue est une approche globale par lithologie ce qui permet d'extrapoler les résultats acquis à des aquifères de lithologie comparable non représentés dans le jeu de données.

Le travail fourni ici est donc une première étape permettant de définir des concentrations de références par lithologie qu'il conviendra de faire évoluer en fonction des retours d'expériences, de l'acquisition de nouvelles données tant qualitative qu'hydrogéologique.

2.2.1. Données utilisées

Les données qualité utilisées sont celles bancarisées dans la base de données ADES et acquises sur des qualimètres pour lesquels le rattachement à des entités hydrogéologiques est connu. Le référentiel hydrogéologique choisi pour cette étude est le référentiel BDLIsa pour lequel une lithologie a été définie.

Entités hydrogéologiques BDLIsa

La BDLISA a pour objectif de mettre à disposition, sur l'ensemble du territoire métropolitain et de l'outre-mer (à l'exception de Mayotte), une cartographie des formations géologiques aquifères appelées « entités hydrogéologiques » et définies selon des règles communes. Celles-ci sont identifiées de manière unique et décrites du point de vue de leurs caractéristiques hydrogéologiques. Ces informations sont intégrées dans une base de données associée à un référentiel cartographique.

Une entité hydrogéologique est une partie de l'espace géologique :

- délimitée à une certaine échelle géographique : le "**niveau**";
- rattachée à un type de formation géologique : le "**thème**";
- définie par ses potentialités aquifères : la "**nature**";
- caractérisée par un type de porosité (qui permet de distinguer les principaux modes de circulation de l'eau) : le "**milieu**";
- caractérisée par la présence ou non d'une nappe, qui peut être libre et/ou captive : l'"**état**".

Dans le cadre de cette étude, l'information sur le niveau a été conservé afin de rattacher les qualimètres aux 3 échelles géographiques du référentiel BDLISA :

- une échelle nationale (niveau 1), utilisable pour des études débouchant par exemple sur des cartes d'orientation pour la mise en œuvre des politiques publiques ou portant sur les ressources en eau et leur évolution dans le temps, l'évaluation de la résistance à la sécheresse des aquifères, la vulnérabilité aux pollutions, les risques de remontée de nappes,...
- une échelle régionale (niveau 2), pour la réalisation d'atlas hydrogéologiques, l'évaluation des ressources en eau, ...
- une échelle locale (niveau 3), pour aider à la réalisation des cartes piézométriques, la modélisation d'un aquifère, ...

Une entité de niveau 1 est constituée par l'agrégation d'entités de niveau 2 qui elles-mêmes résultent de l'assemblage d'entités de niveau 3. Quel que soit le niveau, la précision des limites à l'affleurement est celle des cartes géologiques à l'échelle du 50 000^{ème}.

La lithologie des entités s'est également appuyée sur le « thème » à savoir les 5 grands types de formation géologique :

- le sédimentaire (Bassin aquitain, Bassin parisien,...) ;
- le socle (Massif armoricain, Massif central,...) ;
- l'alluvial ;
- le volcanisme ;
- les formations intensément plissées (massifs montagneux).

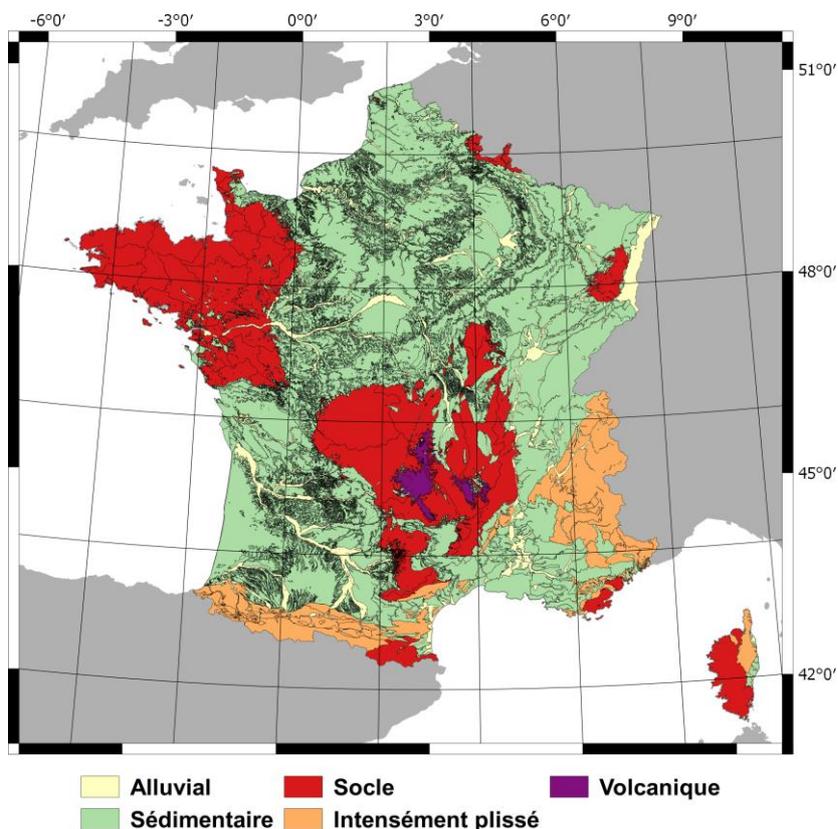


Figure 4 : Carte schématique de répartition des entités nationales de niveau 3 selon les types de formation géologique

Points d'eau sélectionnés

Pour cette étude, la première étape a consisté à identifier l'ensemble des points d'eau pour lesquels il existe un rattachement avec une entité BDLIsa en décembre 2015.

A partir de ces points d'eau, ont été sélectionnés les qualitomètres pour lesquels une influence anthropique peut être suspecté à partir des concentrations en nitrates mais également en phytosanitaires et en polluants organiques. La présence de ces contaminants indique une vulnérabilité de l'ouvrage aux pollutions de surface.

Ainsi pour chaque qualitomètre, la présence/absence de phytosanitaires et de polluants organiques a été quantifié en considérant qu'au moins 2 analyses ayant une concentration > LQ permet de confirmer la présence de contaminants dans l'ouvrage.

Pour le paramètre nitrate, la médiane des concentrations a été utilisé (données issues des travaux en cours sur les pressions et impact des pollutions diffuses).

Ce filtre a été appliqué afin d'éliminer du jeu de données les qualitomètres vulnérables facilement identifiables à partir du jeu de données ADES. Pour des études plus locales, il serait nécessaire d'investiguer chaque captage en identifiant les sites ICSP ou ICPE à proximité des ouvrages et en caractérisant l'occupation des sols (urbains, agricoles...).

Données qualitatives

Les données qualitatives utilisées sont les données extraites de la base de données ADES tel que bancarisées en décembre 2015 (hors réseaux de surveillance installations classées, UTAM...)

Ces données ont fait l'objet d'une vérification afin de corriger les éventuelles erreurs de saisie notamment des erreurs d'unités (facteur x1000) fréquent lors de la bancarisation des concentrations en éléments traces.

Pour chaque qualitomètre, le potentiel redox a été qualifié à partir des valeurs médianes des mesures de potentiel redox en appliquant un seuil à 200 mV.

Les données utilisées pour la suite de l'étude sont celles acquises pour des qualitomètres n'ayant jamais (au maximum une détection) présenté de phytosanitaires ni de polluants organiques et ayant des concentrations médianes en nitrates inférieures à 20 mg/l. Un critère à 10 mg/l serait plus restrictif mais il a pour conséquence de réduire grandement le jeu de données notamment pour les lithologies peu représentées en éléments traces. Néanmoins, afin de s'affranchir de l'influence des concentrations en nitrates sur le fond géochimique, l'absence de corrélation entre les concentrations en éléments traces et en nitrates est contrôlée.

Afin d'améliorer la qualité des données en termes de limite de quantification (LQ), les périodes exploitées ont été optimisées en fonction du nombre de données et des LQ appliquées. Les périodes les plus courtes démarrent en 2008 (Fe, Mn, Ni, Cu) tandis que pour certains paramètres pour lesquels les LQ sont inférieures au fond hydrogéochimique la période peut débuter en 2000 (ex. Al, Ba). L'exercice consiste à supprimer un nombre de données non détectées sans modifier significativement la distribution des données. Cette sélection peut entraîner une surestimation des centiles les plus élevées. Ainsi un contrôle est effectué afin de s'assurer que la médiane et le centile 75 ne sont pas surestimés. Ceci permet d'optimiser le calcul des concentrations de référence.

Code	Paramètre	LQ max (µg/L)	date min
1370	Aluminium	3	2000
1335	Ammonium	10 ou 50	2000
1369	Arsenic	2*	2003
1396	Baryum	5	2000
1362	Bore	5	2004
1337	Cl	5000	2004
1392	Cuivre	1*	2008
1391	Fluorures	100*	2004
1386	Nickel	1	2008
1433	PO4	60 ou 100*	2000
1385	Sélénium	1*	2003
1338	SO4	2500	2004
1383	Zinc	5 ou 10*	2008
*LQ trop élevée pour la définition du fond hydrogéochimique			

Incertitude des données (Ghemem, 2009)

Avant toute interprétation de données qualité sur les eaux, il est important de tenir compte de l'incertitude liée à cette donnée.

Un des principaux éléments de qualité d'un résultat de mesure est l'incertitude qui doit en théorie toujours lui être associée. Cette incertitude est un paramètre indispensable pour interpréter de façon correcte un résultat (comparaison, tendances).

Seules les incertitudes analytiques commencent à être connues et à être utilisées. Elles ne représentent pourtant qu'une partie de l'incertitude pertinente pour interpréter un résultat de mesure environnementale. Les étapes d'échantillonnage d'une eau font également partie intégrante des processus d'acquisition de mesure. Ghemem (2009) a ainsi évalué pour des campagnes d'analyse des eaux souterraines, l'estimation globale de l'incertitude sur la mesure. Les principales conclusions sont :

- Des variances globales faibles de l'ordre de 5-10% pour la majorité des substances dont les éléments majeurs (SO4, Cl, PO4).
- Une prédominance de la variance analytique (malgré le fait que cette variance ait été minimisée) pour la majorité des substances y compris les composés organiques volatils.
- Pour quelques métaux (Cu, Al, Zn) dont les problèmes de contamination à très bas niveaux (moins de 0,5 µg/l) sont bien connus, une part plus importante pour les variances liées au terrain. Dans le cas de ces éléments, les variances globales observées vont de 10 à 35%. Par exemple pour As et Zn (au-dessus de 5 µg/L) cette incertitude est comprise entre 15 et 20%.

Lithologies et domaines investigués

Il est à noter qu'une MESO ou entité BDLISA de niveaux 1 ou 2 peut présenter plusieurs lithologies en raison des hétérogénéités géologiques. Le travail de la présente étude a donc été réalisé à l'échelle de la BDLISA de niveau 3 (version v1). Cette échelle de travail ne permet pas de rendu cartographique à l'échelle de la France.

Tableau 2 : Liste des lithologies définies pour les entités BDLIsa

Lithologie	
Alluvial	Sédimentaire ancien
Carbonates	Sédimentaire et volcanique
Métamorphique	Sédimentaires et schistes
Métamorphique et plutonique	Sédimentaires mixtes
Plutonique	Silicates
Plutonique et sédimentaire	Volcanique
Plutonique et volcanique	

Afin d'affiner le traitement, des lithologies plus fines ont été définies pour les faciès sédimentaires. Ces groupes ont servi à discriminer le fond hydrogéochimique lorsque leurs concentrations se distinguent des lithologies plus globales. Ces calculs ne peuvent se faire que si le nombre de données est suffisant. Ainsi, le travail sur les évaporites ou le faciès houiller n'a pu aboutir faute de données suffisantes.

Concernant les nappes alluviales, celles-ci n'ont pas été traitées du fait d'une forte vulnérabilité ne permettant pas de traiter ces données de manière globale. Par ailleurs, chaque bassin versant aura son fond hydrogéochimique spécifique en fonction de la nature des roches drainées. Ainsi chaque nappe alluviale doit être rattachée à une ou plusieurs lithologies selon la géologie du bassin versant. L'approche proposée dans cette étude ne peut être appliquée à ce type d'aquifère.

Néanmoins la nappe alluviale de la Plaine d'Alsace a été identifiée dans le jeu de données afin de la mettre en évidence. Cependant le jeu de données utilisé dans la présente étude n'est pas adapté à la définition d'un fond hydrogéochimique régional.

Tableau 3 : Liste des sous-lithologies définies pour les entités sédimentaires BDLIsa

Sédimentaire
Calcaire
Calcaires mixtes
Carbonates du Primaires
Craie
Détritique
Dolomies
Evaporite
Grès
Houiller
Molasses
Sables
Sédimentaire ancien
Sédimentaire et volcanique
Sédimentaires et schistes
Sédimentaires mixtes
Silicates
Silicates du Trias

Tableau 4 : Liste domaine de rattachement pour les entités BDLISA

	Domaine
Sédimentaire	Bassin sédimentaire
	Sédimentaire Intensément Plissé
	Sédimentaire Karstique
Socle	Pyrénées
	Socle des Alpes
	Socle des Ardennes
	Socle Armoricaïn
	Socle Corse
	Socle du Massif central
	Socle du Morvan
	Socle des Vosges

2.2.2. Approche statistique

Un premier travail de traitement de l'ensemble des données a été réalisé afin de décrire les données et de comparer les distributions selon les modalités.

Présentation des données

Pour chaque donnée, plusieurs paramètres sont utilisés :

- les valeurs de la mesure (variable quantitative),
- le code remarque (variable binaire) : 1 (quantifié) et 2 (non quantifié).
- Des variables qualitatives décrivant les données :
 - o Banque des données du sous-sol
 - o BDLISA niveaux 1, 2 et 3
 - o Deux caractéristiques du type d'aquifère : Domaine et Type (Tableau 2 et Tableau 4)

Transformation des données

Lorsque les concentrations mesurées pour un paramètre sont inférieures à sa limite de quantification (<LQ), la valeur de la concentration prise en compte est celle de la limite de quantification divisée par deux (LQ/2) (MEDDE 2015).

Les données attribuées à une entité BDLISA de niveau 1 caractérisée par une valeur unique et <LQ ont été retirées.

Les données présentant des LQ trop élevées pour la définition du fond hydrogéochimique ont été retirées du jeu de données. En effet, la base de données ADES peut présenter des LQ atteignant 100 µg/L pour les éléments traces (As, Zn, Pb...). Pour chaque élément, un filtre a été appliqué afin d'optimiser la LQ utilisée pour les calculs en fonction du nombre de données et du niveau de fond hydrogéochimique. Cette étape fait suite aux travaux préliminaires réalisés en 2014 (cf. Gourcy et al., 2014).

Le seuil de coupure a été optimisé selon les niveaux de concentrations attendus et la distribution des données.

Par exemple, pour le zinc, selon la LQ/2 max retenue on affine la distribution des données ainsi que le calcul de la médiane et des centiles, qui restent égaux à la LQ mais celle-ci étant plus basse, cela permet de proposer des concentrations plus faibles et donc plus proches des valeurs réelles. Dans ce cas, le centile 90 est également abaissé, ce qui est très probable puisque les données ayant une LQ=10 perturbent la distribution naturelle des concentrations (Tableau 5).

Tableau 5 : comparaison du traitement des données de zinc pour deux LQ/2 max retenues

LQ/2 maximale		LQ/2 maximale	
2,5 µg/L		5 µg/L	
Histogramme		Histogramme	
Médiane	2 µg/L	médiane	5 µg/L
centile 10	1 µg/L	centile 10	1 µg/L
Q1	1 µg/L	Q1	2 µg/L
Q3	5 µg/L	Q3	5 µg/L
centile 90	13 µg/L	centile 90	18 µg/L
Nb Qualitomètres	130	Nb Qualitomètres	1608
Nb Analyses	736	Nb Analyses	949

Pour les grands jeux de données, cette approche est possible. Pour des jeux de données plus petit, à l'échelle des lithologies par exemple, cette approche réduit le nombre de données et peut induire une surestimation des valeurs calculées supérieures à la LQ, en raison d'un nombre de valeurs < LQ plus faible. On peut ainsi surestimer les valeurs telles que le Q3 et le centile 90.

Traitement des données

En vue de traiter une seule valeur par qualitomètre pour chaque paramètre, il a été choisi de calculer la médiane des concentrations pour chaque point d'eau. Cette approche permet de s'affranchir du nombre variable de valeurs selon les points d'eau. En effet, certains point d'eau peuvent présenter 1 valeur tandis que d'autres peuvent proposer jusqu'à 20 valeurs. La médiane est préférée car c'est une valeur plus robuste qui permet de limiter les valeurs

extrêmes qui pourraient être présentes ponctuellement dans le suivi d'un qualitomètre suite à des erreurs d'unités, de saisie ou des contaminations de l'échantillon prélevé.

Lorsque 2 analyses sont disponibles la moyenne est utilisée et en cas de valeur unique, la valeur est prise par défaut. Ceci implique de corriger les erreurs de saisie dans la base de données utilisées (2.2.1 Données utilisées).

Calcul des statistiques descriptives

Ainsi la médiane de chaque point d'eau est calculée, puis pour chaque modalité (lithologie, entité BDLisa, masse d'eau), plusieurs valeurs sont calculées sur la base de ces médianes:

- Médiane
- Quartile 1 et 3
- Centile 10 et centile 90
- Pourcentage de données quantifiées (code remarque = 1) par groupe afin d'évaluer le poids des valeurs non quantifiées (censurées) dans le calcul
- Description de la distribution des médianes sous forme de boîtes à moustaches ou box plot.

Cette boîte à moustache permet d'illustrer les gammes de concentrations pouvant être attribuées aux aquifères selon les domaines (Figure 5). Les valeurs extrêmes peuvent potentiellement illustrer des eaux ayant un fond géochimique élevé à distinguer du fond hydrogéochimique lithologique défini dans la présente étude.

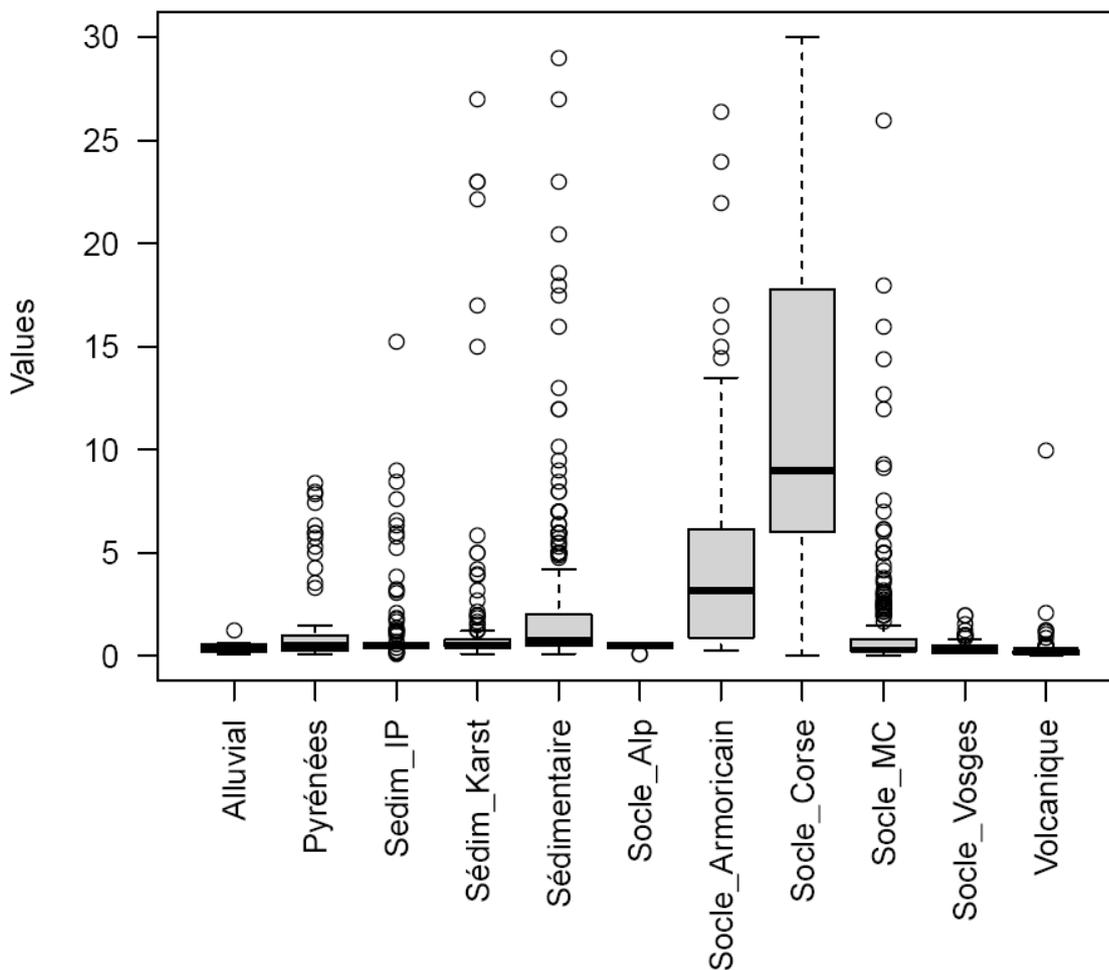


Figure 5 : Boîte à moustache des données utilisées pour l'étude statistique des concentrations en nickel selon les domaines investigués.

Comparaison des distributions

Les distributions des médianes de points d'eau entre les types au sein d'un domaine sont comparées entre elles par un test de comparaison de variance non paramétrique (test de Kruskal Wallis, si nombre de couples ≥ 3 ou Mann Whitney, si nombre de couples = 2).

Une approche non paramétrique a été choisie. Les hypothèses de normalité des données et d'homogénéité des variances entre type au sein d'un domaine ne sont pas toujours vérifiées. Néanmoins au vue du nombre de données pour les principaux groupes (>100), une approche paramétrique telle que l'ANOVA aurait pu être justifiable. Mais, dans la comparaison des jeux de données présents, une approche paramétrique est moins sensible qu'une approche non paramétrique (les différences entre les types sont sous-estimées). Ceci est dû à une répartition déséquilibrée des données (i.e. médiane des points d'eau) entre les types. Plus précisément, certains types ont un grand nombre de données (>100) tandis que d'autres possèdent un nombre de données plus limitées (≈ 20). La significativité des différences est établi à partir de $p < 0,05$.

2.2.3. Définition du fond géochimique

L'objectif de cette étude est de définir des gammes de concentrations représentatives du fond hydrogéochimique par lithologie des aquifères. Cette approche est menée à l'échelle nationale afin d'intégrer les données acquises sur la qualité de l'eau à l'échelle nationale.

En fonction des distributions des concentrations pour chaque paramètre et chaque lithologie ou chaque domaine, les tests de comparaison permettent de discriminer si un même paramètre présente une distribution similaire ou distincte selon le groupe (lithologie ou domaine) étudié. Ainsi, selon la distribution des concentrations en un élément, les tests de comparaison permettent de définir des groupes pour lesquels une gamme de concentrations peut être définie.

En fonction du nombre de données et de la distribution des données, les principales lithologies caractérisées pour ces calculs sont :

Type	Lithologie
Sédimentaire	Carbonates Silicates Sédimentaires mixtes Sédimentaire ancien
Socle	Métamorphique Plutonique
Volcanique	

Pour chacune des lithologies caractérisées les valeurs suivantes sont calculées :

- médiane est telle que 50% des données lui sont inférieures et 50% lui sont supérieures. La valeur médiane permet de comparer les valeurs de fond hydrogéochimique entre différents aquifères ou différentes lithologies.
- centile 10 et 1^{er} quartile (Q1), ces valeurs sont souvent représentatives des valeurs censurées (<LQ)
- 3^{eme} quartile (Q3) (centile 75) et centile 90.

Compte-tenu du jeu de données, il est recommandé d'utiliser le centile 75 (Q3) comme seuil pour les concentrations naturelles par lithologie. Le centile 75 définit la concentration à partir de laquelle 75% des points d'eau associés à une lithologie ont une concentration inférieure. La gamme de concentrations comprises entre Q1 et Q3 représente la concentration « attendue » en cet élément. Cet intervalle englobe 50 % des points d'eau disponibles. Le centile 75 permet de définir des concentrations naturelles guides par lithologie en dehors de toute influence anthropique et anomalie géogénique. Ces concentrations pourraient être proposées par masse d'eau, considérant que les masses d'eau ont systématiquement une lithologie dominante. Cette recommandation pourra évoluer en fonction des retours d'expériences sur les valeurs proposées dans la présente étude.

L'amplitude du Q3 comme celle du centile 90 par rapport à la médiane permet d'estimer les concentrations maximales naturelles possibles notamment dans des contextes géologiques particuliers présentant une origine géogénique. Dans ces contextes spécifiques, il convient de préciser les concentrations naturellement élevées par des études locales.

Les valeurs des percentiles plus élevés, par exemple, 95 ou 97,7% utilisés dans d'autres études seraient plus appropriés comme référence pour un maximum de concentrations

naturelles mais des percentiles supérieurs exigent de plus grands ensembles de données pour que les intervalles de confiance augmentent.

Pour l'interprétation des données, il est rappelé que les analyses présentent elles-mêmes une incertitude. Une incertitude généralement de l'ordre de 5 à 10 % est à considérer. La variance pour les éléments traces (< 1 µg/L) peut s'élever à 10 à 35 % de la valeur.

L'étude permet ainsi de définir les concentrations de références attendues par lithologie en excluant toute anomalie naturelle localisée liée par exemple à la présence d'indices de minéralisations (gypse, évaporites, métaux et métalloïdes) et de gisement minier.

L'approche employée permet également de discriminer, par lithologie, les domaines (Massif armoricain, Corse) ou faciès (Grès du Trias, Craie du Séno-Turonien) pour lesquelles un fond hydrogéochimique plus élevé est attendu.

Par exemple, dans un premier temps on compare la distribution d'un élément entre le domaine sédimentaire ou volcanique afin de justifier la définition de deux gammes de concentrations pour chacune de ces lithologies. Dans un second temps, au sein du domaine sédimentaire, il est possible de tester la différence entre les lithologies de type carbonatées ou silicatées afin d'évaluer la nécessité de définir une gamme de concentrations unique ou distincte pour ces deux lithologies. Il est également possible de tester la nécessité de distinguer le domaine karstique du domaine non karstique pour des éléments sensibles à ce contexte ou encore le domaine oxydé et réduit pour les éléments sensibles au potentiel d'oxydo-réduction.

Anomalies géogéniques

Le centile 90 permet d'estimer les concentrations naturelles possibles dans des contextes géologiques particuliers qui présenteraient une origine géogénique. Dans ces contextes particuliers, il convient de préciser les concentrations naturelles par des études locales dédiées.

A partir des calculs réalisés dans la présente étude, il est possible d'identifier les entités hydrogéologiques ayant des concentrations anomaliques lorsque les données sont disponibles. Ceci peut se faire sur la base du calcul de la médiane et des quartiles pour chaque entité BDLIsa. Cet exercice peut pour certaines entités être limité en fonction du nombre de qualitomètres disponible. Ces concentrations sont donc à prendre avec précautions pour les entités décrites par uniquement 1 ou 2 points d'eau.

A partir de ces données et en comparant les concentrations mesurées avec les concentrations calculées par lithologie il est possible d'identifier les entités pour lesquels des investigations supplémentaires sont nécessaires afin de mieux préciser le fond hydrogéochimique et les éventuels apports anthropiques. La délimitation de ces entités et l'interprétation des dépassements ne fait pas partie de cette étude car doit faire l'objet d'études plus locales.

Recommandations

Ces tests de comparaisons sont essentiellement basés sur le nombre de données disponibles et le nombre d'entités hydrogéologiques et de lithologiques décrites par ces données. Ces gammes de concentrations seront donc amenées à évoluer avec le nombre croissant de données, le rattachement des points d'eau aux entités BDLIsa et le raffinement des lithologies drainées.

Ce travail constitue donc une première étape pour la définition des fonds hydrogéochimiques qui sera fortement consolidée par des études régionales et l'acquisition de données dédiées à

la définition du fond hydrogéochimique. Cette méthodologie d'acquisition nécessitera de sélectionner des points d'eau pertinents et d'utiliser des méthodes de prélèvements et analytiques adaptés à la caractérisation des concentrations naturelles.

3. Résultats

A partir des données ainsi sélectionnées et de la lithologie et du domaine associés au point d'eau, plusieurs traitements statistiques sont effectués afin de calculer la médiane et les centiles 10, 25, 50, 75 et 90. Les résultats sont rendus sous forme de tableaux pour les différentes modalités identifiées pour le fond hydrogéochimique. En annexe est fourni le calcul des médianes et des quartiles (Q1 et Q3) par entités (BDLisa de niveau 1 à 3 et par point d'eau).

Compte-tenu du jeu de données disponible, il est recommandé d'utiliser le centile 75 (Q3) comme seuil pour les concentrations de référence par lithologie. La gamme de concentrations comprises entre Q1 et Q3 représente la concentration « attendue » en cet élément pour la modalité définie. Ceci permet de définir des concentrations naturelles guides par lithologie en dehors de toute influence anthropique et anomalie géogénique. Ces concentrations pourraient être proposées par masse d'eau, considérant que les masses d'eau ont systématiquement une lithologie dominante.

3.1. ALUMINIUM

Bien que l'aluminium soit un élément très abondant dans les roches (aluminosilicates), il est présent à l'état dissous en faibles concentrations dans les eaux. Une des difficultés pour cet élément est de le doser correctement car il peut souvent être présent à l'état colloïdal (fines argileuses en suspension) notamment dans les cours d'eau.

3.1.1. Données utilisées

Pour l'aluminium, la période analysée s'étend de 2000 à 2014 soit 2410 analyses pour l'ensemble du jeu de données (hors qualitomètres contaminés par des phytosanitaires et des polluants organiques). Pour cet élément la limite de quantification (LQ) maximale appliquée est 3 µg/L.

Les données présentent une forte proportion de concentrations quantifiées (ie > LQ) (Tableau 6, Tableau 7, Figure 6).

Tableau 6 : Taux de détection par lithologie (LQ max : 3 µg/L)

Lithologie	Nombre d'observation	% Quantifié
Carbonates	329	84
Métamorphique	798	98
Plutonique	370	99
Sédiment ancien	22	95
Sédimentaires mixtes	364	89
Silicates	275	89
Volcanique	62	97

Tableau 7 : Taux de détection par domaine (LQ max : 3 µg/L)

Domaine	Nombre d'observation	% Quantifié
Pyrénées	72	100%
Sédimentaire Intensément Plissé	205	91%
Sédimentaire Karstique	132	98%
Sédimentaire	654	84%
Socle des Alpes	48	98%
Socle des Ardennes	2	100%
Socle Armoricaïn	499	100%
Socle Corse	54	89%
Socle des Maures	1	100%
Socle du Massif central	623	98%
Socle du Morvan	7	100%
Socle des Vosges	58	97%

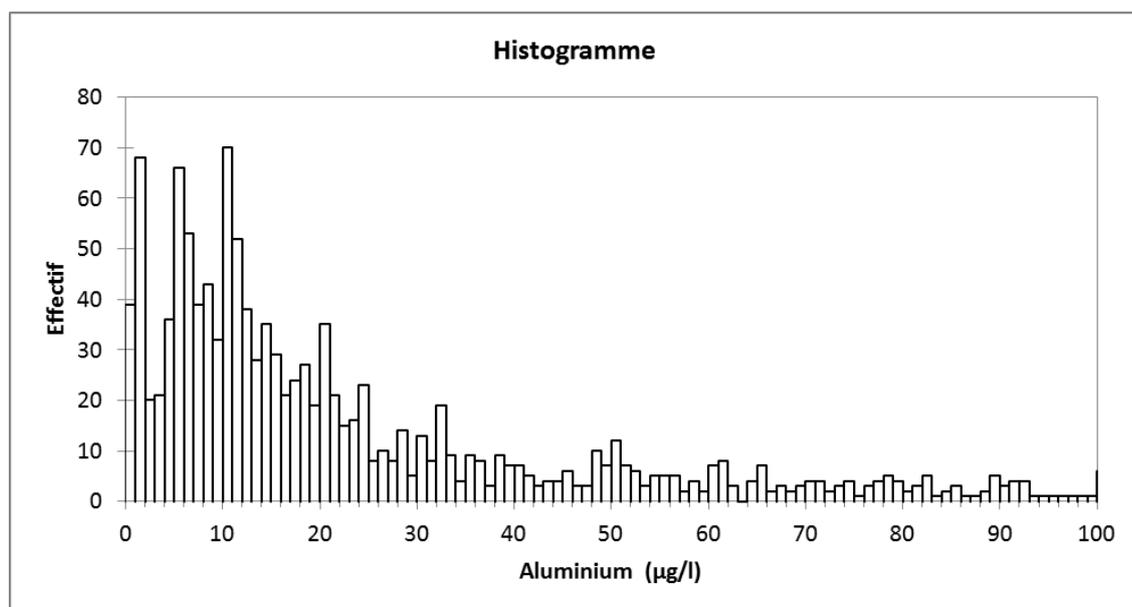


Figure 6 : Courbe de fréquence cumulée des médianes de concentrations en aluminium pour l'ensemble des qualimètres (axe coupé à 100 µg/L)- (LQ/2 max : 1,5 µg/L).

3.1.2. Traitement des données

L'analyse des données montre pour les faciès sédimentaires une différence entre les carbonates, sédimentaires mixte et anciens et les faciès silicatés. Cette différence est induite par la prise en compte des grès du Trias qui influencent le fond hydrogéochimique des aquifères associés à cette lithologie. Ainsi une gamme de concentrations a été définie pour les aquifères sédimentaires en proposant un fond hydrogéochimique pour les grès du Permien et du Trias. Les aquifères des formations sédimentaires anciens ne présentent pas un nombre suffisant de données pour définir une fond hydrogéochimique. Néanmoins une forte variabilité a été observée ce qui implique de définir un jeu de données spécifiques pour ces aquifères.

Concernant les carbonates, les formations karstiques se distinguent par leur distribution des deux autres groupes (Figure 8). Elles présentent une médiane des concentrations plus élevée (13 µg/L) en aluminium du fait de la mobilisation particulaire nettement favorisée dans ce type d'aquifère (Figure 7).

Néanmoins le faciès sédimentaire présente une forte variabilité intégrant la distribution en conditions karstiques (Figure 8). De ce fait, une seule gamme de concentrations est proposée.

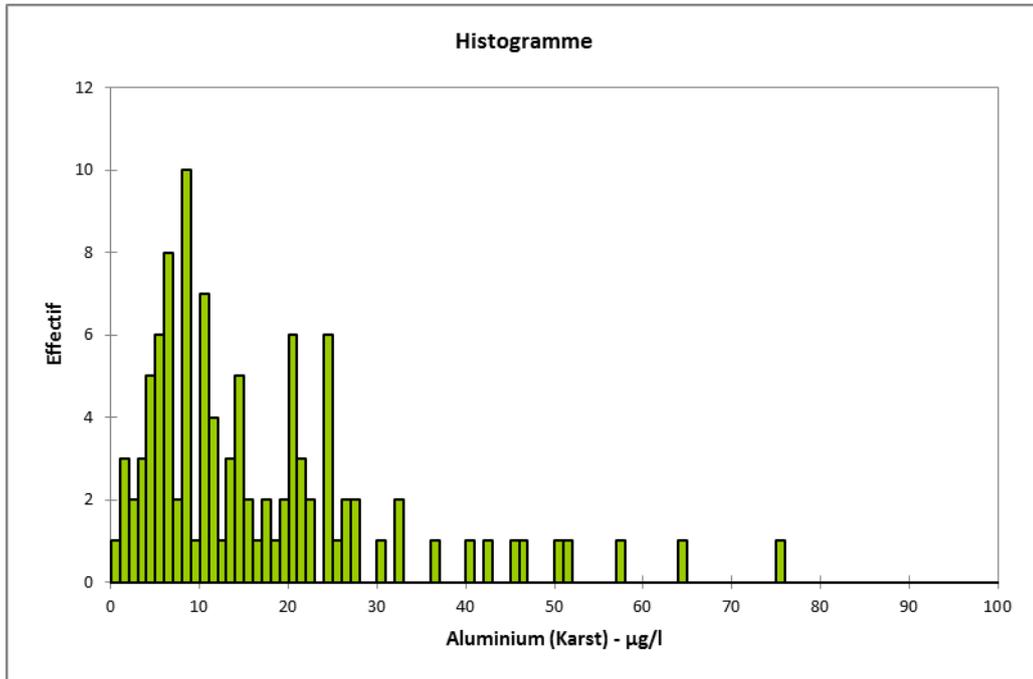


Figure 7 : Courbe de fréquence cumulée des concentrations en aluminium pour le domaine karstique (axe coupé à 100 µg/L) - (LQ/2max : 1,5 µg/L).

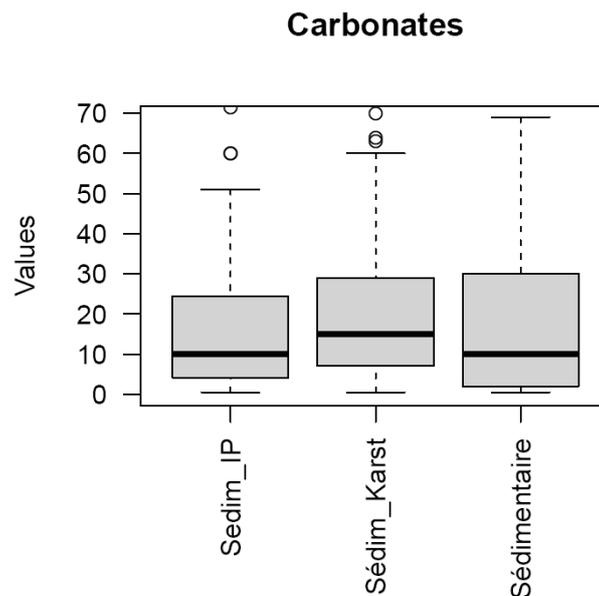


Figure 8 : Boîte à moustache pour les carbonates selon le domaine (IP : intensément plissé, karstique, bassin sédimentaire).

Concernant le socle, les aquifères plutoniques et métamorphique présentent des distributions comparables pour le jeu de données disponibles. Ces deux types de formation ont été regroupés. On observe néanmoins des différences selon les massifs.

Des gammes de concentrations sont proposées sur la base des données disponibles mais compte-tenu de la spécificité de ces massifs, des études plus ciblées avec des jeux de données adaptés permettraient de mieux définir les fonds hydrogéochimiques en tenant compte de l'altération des aquifères, paramètre non négligeable dans la mobilisation de l'aluminium.

3.1.3. Concentrations de référence

Tableau 8 : Concentrations de références pour l'aluminium (LQ : 3 µg/L).

Aluminium (µg/L)		Domaine spécifique	
Lithologie			
Carbonates + sédimentaires mixtes + Silicates		Trias (principalement Grès des Vosges)	
médiane	10	24	
centile 10	<3	5	
Q1	5	9	
Q3	20	63	
centile 90	50	100	
Nb Qualitomètres	475	97	
Nb Analyses	668	167	
Socle (plutonique + métamorphique)		Massif des Alpes + Corse+ Pyrénées	Massif armoricain+ Massif central + Morvan + Vosges
médiane		13	30
centile 10		<3	8
Q1		6	14
Q3		25	76
centile 90		79	161
Nb Qualitomètres		136	561
Nb Analyses		182	970
Volcanique			
médiane	11		
centile 10	<3		
Q1	8		
Q3	19		
centile 90	30		
Nb Qualitomètres	47		
Nb Analyses	54		
Alluvial			
Nombre de données insuffisant – risque de fond hydrogéochimique élevé en raison des mobilisations particulières			

3.2. ARSENIC

L'arsenic peut exister dans la nature sous différents états d'oxydation (-3, 0,+3,+5). L'arsenic natif As(0) est rare, l'arsenic réduit As(+3) n'est rencontré dans les milieux que très réducteurs où sa présence est catalysée par l'activité microbologique. Les deux principaux états dans

l'environnement naturel sont donc les arséniates As(+5) et les arsénites As(+3). En milieu réducteur c'est la forme arsénite qui domine. Cette forme est relativement soluble sauf en présence de soufre où l'arsenic précipite sous forme de sulfures si les conditions sont assez réductrices. En condition oxydante, les arséniates dominent, cette forme a tendance à être sorbée sur les oxy-hydroxydes de fer ou coprécipitée lors de la formation de ces oxy-hydroxydes. En conditions réductrices, les principales phases porteuses de l'arsenic sont l'arsénopyrite, le réalgar ou l'orpiment mais il faut noter que la pyrite contient toujours un peu d'arsenic du fait de la substitution S-As. De fait, l'arsenic est de fait souvent associé au fer soit au travers des substitutions dans les sulfures de fer soit par sorption ou coprécipitation sur les oxydes de fer ou d'aluminium.

L'arsenic est présent dans de nombreux minéraux dont le mispickel (FeAsS), forme minérale la plus abondante et associé principalement aux filons de minéraux sulfurés. Présent dans les roches éruptives et métamorphiques, il est redistribué par les processus d'altération dans les terrains sédimentaires et peut être concentré dans les roches argileuses. Il serait piégé dans les alluvions par adsorption sur les oxydes et hydroxydes de fer et les micas mais aussi sous forme de carbonates.

Dans les eaux souterraines, les teneurs sont faibles en dehors des terrains riches en sulfures ou dans certaines formations alluviales. Les conditions d'oxydo-réduction qui prévalent dans les aquifères influent de manière prépondérante sur sa disponibilité.

Ainsi le rôle du potentiel d'oxydo-réduction est à intégrer dans le traitement des données.

3.2.1. Données utilisées

Pour l'arsenic, la période analysée s'étend de 2003 à 2014 soit 5240 analyses pour l'ensemble du jeu de données (hors qualitomètres contaminés par des phytosanitaires et des polluants organiques). Pour cet élément la limite de quantification maximale appliquée est 2 µg/L.

Les données présentent une forte proportion de concentrations non quantifiées (ie < LQ) à l'exception des faciès plutoniques et, dans une moindre mesure, des silicates.

Tableau 9 : Taux de détection par lithologie (LQ max : 2 µg/L)

Lithologie	Nombre d'observation	% Quantifié
Carbonates	91	11%
Métamorphique	726	47%
Plutonique	399	74%
Sédiment ancien	20	28%
Sédimentaires mixtes	292	36%
Silicates	534	53%
Volcanique	66	32%

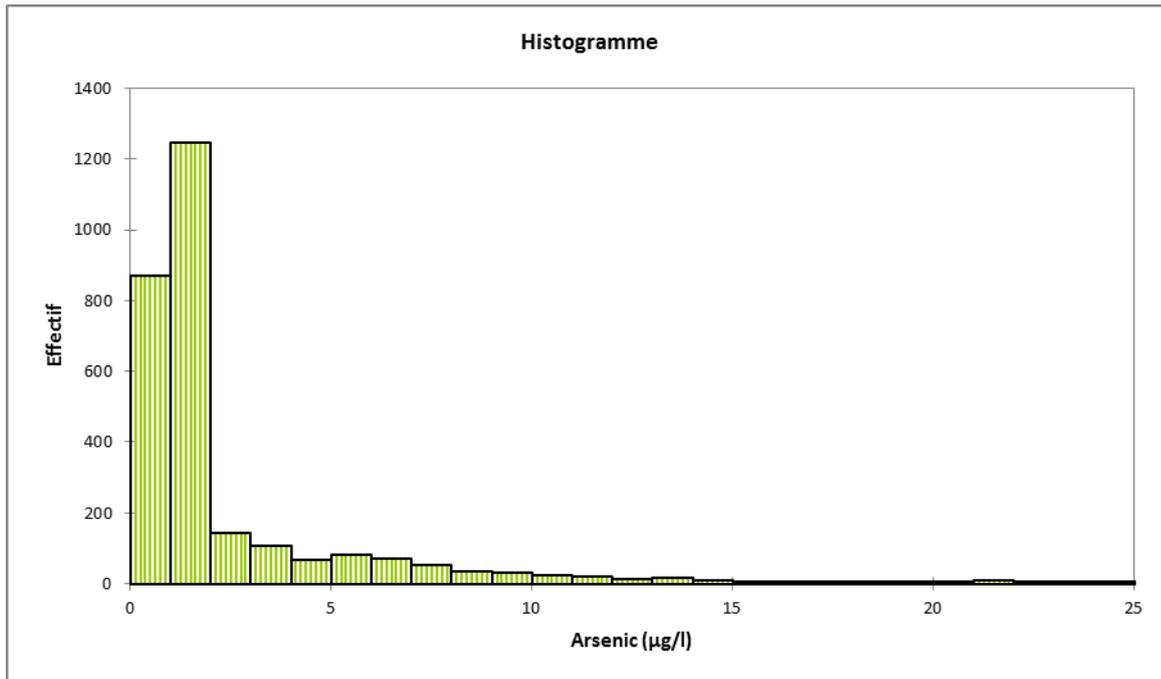


Figure 9 : Courbe de fréquence cumulée des concentrations en arsenic pour le jeu de données total (axe X coupé à 25 µg/L)- (LQ/2 max : 1 µg/L).

3.2.2. Traitement des données

Les tests de Kruskal-Wallis et les comparaisons par paires réalisées sur les domaines socle et sédimentaire ont montré une distribution différente des concentrations selon les contextes oxydants et réduits. Néanmoins un grand nombre de données n'ont pu être associées à un potentiel d'oxydo-réduction ce qui limite le nombre d'échantillons pour chacun des groupes étudiés.

Faute de données suffisantes sur les conditions du potentiel d'oxydo-réduction (moins de 20 échantillons en domaine de socle) ce filtre a été appliqué uniquement sur les faciès sédimentaires. Compte-tenu du taux de détection des carbonates, seuls les silicates permettent une exploitation des données en contexte réducteur.

Concernant les faciès sédimentaires, l'ensemble des médianes est \leq LQ (1 µg/L). Parmi les faciès sédimentaires, on distingue les carbonates, des silicates et faciès sédimentaires anciens en comparant les centiles 90. Pour le faciès sédimentaire ancien des zones de fond hydrogéochimique existent potentiellement, le jeu de données est limité mais une gamme de concentrations est néanmoins proposée. Concernant les silicates, les faciès réduits et les silicates du Trias montrent des concentrations plus élevées au niveau du Q3, ce qui indique des concentrations naturelles potentiellement plus fortes en lien avec le fond hydrogéochimique. Par exemple, les aquifères des Grès vosgiens et des GTI seraient ainsi à qualifier plus précisément avec un jeu de données adapté. Les grès et calcaires du Trias ainsi que les Vosges avaient déjà été identifiés comme Zone à Risque de fond géochimique élevé pour l'arsenic (RP-55346-FR, 2008).

Concernant le socle, sous réserve que les jeux de données soient représentatifs, il est possible de distinguer pour les roches plutoniques, les Pyrénées, les Alpes et le Massif central. Concernant les roches métamorphiques, il est possible de distinguer les Pyrénées (schistes principalement) moins riches en arsenic. Ces gammes de concentrations concernent les

gammes attendues en excluant toutes anomalies locales liées à la présence d'indice et gisements qui localement induisent des fonds hydrogéochemiques plus élevés tel qu'illustré par les centiles 90. Les Pyrénées, les Alpes et la Corse Alpine, le Morvan et le Massif central avaient déjà été identifiés comme Zone à Risque de fond géochimique élevé pour l'arsenic (RP-55346-FR, 2008).

3.2.3. Concentrations de référence

Tableau 10 : Concentrations de référence pour l'arsenic (LQ/2 : 1 µg/L)

Arsenic (µg/L)		Domaine spécifique			
Carbonates					
médiane	1				
centile 10	<1				
Q1	<1				
Q3	1				
centile 90	1				
Nb Qualitomètres	494				
Nb Analyses	850				
Silicates +sédimentaires mixtes	(hors Trias)	Réduit (hors Trias)	Trias	Trias (réduit)	
médiane	1	<1	<1	1	
centile 10	<1	<1	<1	<1	
Q1	<1	<1	<1	<1	
Q3	1	2	3	3	
centile 90	4	18	10	16	
Nb Qualitomètres	552	75	256	35	
Nb Analyses	1110	277	724	117	
risque de fond géochimique élevé à définir (Grès du Trias: GTI, Vosges...)					
Sédimentaire ancien					
médiane	1				
centile 10	<1				
Q1	<1				
Q3	1				
centile 90	5.2				
Nb Qualitomètres	45				
Nb Analyses	72				

L'arsenic peut présenter des anomalies dans un certain nombre d'aquifères et dans certaines régions en raison de la lithologie (riche en sulfures, formations ferrifères) et de la présence de minéralisations et d'indices miniers. Pour ces contextes spécifiques il convient de réaliser des études spécifiques.

Des anomalies en arsenic ont été identifiées ou pressenties dans les roches riches en matières organiques ou argileuses car elles induisent le maintien en conditions réductrices favorables à la mobilisation de l'arsenic (par ex. schistes carton du Toarcien). Les roches riches en fer comme la formation ferrifère de l'Aalénien et les zones de dépôts caractéristiques de changement de conditions de sédimentation (passage eaux douces/eaux salines) favorables aux variations d'oxydoréduction locales qui peuvent entraîner la précipitation de sulfures (sous recouvrement d'argiles) comme pour les grès du Trias (Clozel Leloup et al. 2009).

Arsenic ($\mu\text{g/L}$)	Hors Domaine spécifique	Domaine spécifique		
		Pyrénées	Massif central	Alpes
Plutonique				
médiane	1	5	5	7
centile 10	<1	1	<1	1
Q1	1	1	1	3
Q3	1	10	7	12
centile 90	3.3	17	9	23
Nb Qualitomètres	88	39	55	82
Nb Analyses	141	84	148	189
Métamorphique		Pyrénées		
médiane	1	1		
centile 10	<1	<1		
Q1	<1	1		
Q3	4	2		
centile 90	10	7		
Nb Qualitomètres	840	202		
Nb Analyses	1197	365		
Volcanique				
médiane	1			
centile 10	<1			
Q1	<1			
Q3	1			
centile 90	2			
Nb Qualitomètres	144			
Nb Analyses	191			

3.3. BARYUM

Le baryum est relativement abondant dans les roches ignées et un peu moins dans les roches sédimentaires. Dans ces roches, le baryum est distribué dans les minéraux les constituants notamment les feldspaths potassiques et les micas dans lesquels il se substitue au potassium. Le baryum est ainsi un très bon marqueur de la lithologie. Il souligne leur abondance dans les formations sédimentaires et cristallophylliennes et fournit pour les roches ignées, une estimation du degré de différenciation. Il peut également se substituer au calcium dans les plagioclases, les pyroxènes et les amphiboles. Dans les roches non silicatées, on peut trouver du baryum associé à la calcite et à l'apatite.

La source principale de l'élément dans les roches de type plutonique ou métamorphique est la barytine (BaSO_4). La barytine se rencontre principalement sous la forme de gisements filoniens en relation avec des phénomènes hydrothermaux. Ce minéral apparait seul ou en association avec d'autres minéraux tels, la fluorine, le quartz et les sulfures Pb-Zn.

Dans les eaux, le baryum est lié aux concentrations en sulfates qui contribuent au contrôle de la solubilité de la barite. Dans les milieux carbonatés le baryum est contrôlé par la solubilité de la witherite (BaCO_3). En complément, la solubilité du baryum dans les eaux est contrôlée par les processus d'adsorption par les argiles, les hydroxydes et la matière organique.

3.3.1. Données utilisées

Pour le baryum, la période analysée s'étend de 2000 à 2014 soit 1368 analyses pour l'ensemble du jeu de données (hors qualitomètres contaminés par des phytosanitaires et des polluants organiques). Pour cet élément la limite de quantification maximale utilisée est 5 µg/L.

Les données présentent une forte proportion de concentrations quantifiées (ie > LQ). Le domaine volcanique est néanmoins peu représenté avec un faible nombre d'analyses et un faible taux de détection.

Tableau 11 : Taux de détection par lithologie (LQ max : 5 µg/L)

	Nombre d'observation	% Quantifié
Carbonates	250	93%
Métamorphique	292	85%
Métamorphique et plutonique	104	92%
Plutonique	189	83%
Sédiment ancien	7	57%
Sédimentaires mixtes	285	99%
Silicates	191	93%
Volcanique	15	40%

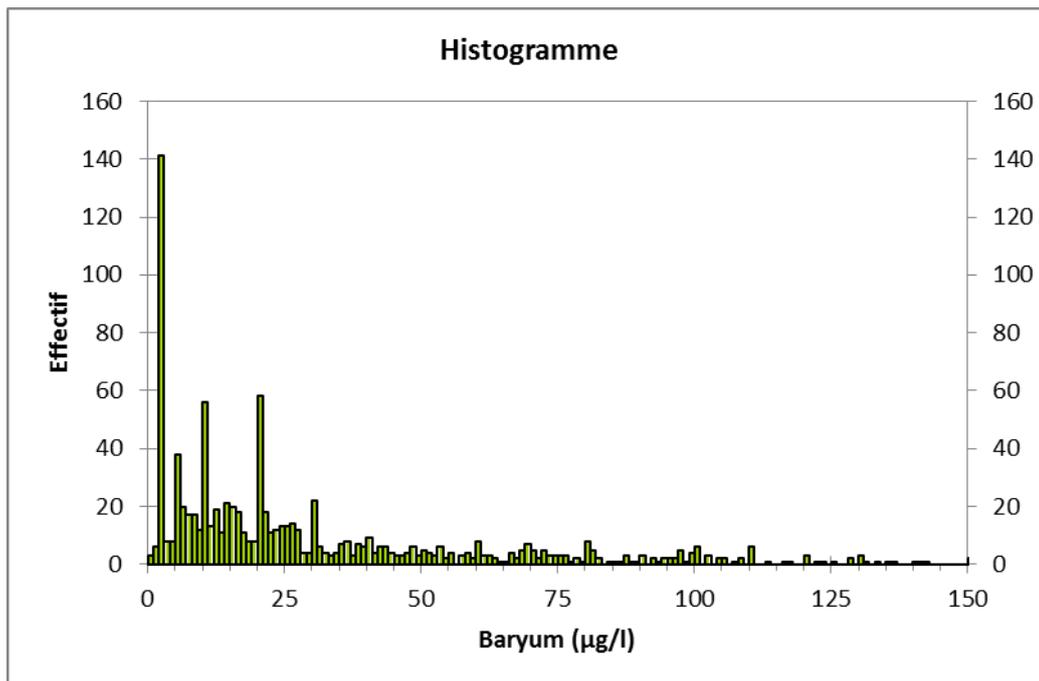


Figure 10 : Courbe de fréquence cumulée des médianes de concentrations en baryum par qualitomètre pour l'ensemble du jeu de données (axe X coupé à 150 µg/L)- (LQ/2 max : 2,5 µg/L).

3.3.2. Traitement des données

L'analyse des données montre une distinction entre les aquifères carbonatés et les aquifères silicatés et sédimentaires mixtes. Une étude plus fine de la lithologie a mis en évidence des concentrations en baryum plus élevées pour les silicates avec un net enrichissement pour les

aquifères du Trias (Grès des Vosges, GTI, Buntsandstein) avec une médiane à 88 µg/L alors que pour les autres formations silicatées la médiane est de 27 µg/L.

L'analyse des données montre que la plaine d'Alsace avec les alluvions vosgiennes et rhénanes présentent un fond hydrogéochimique relativement élevé en baryum (100 à 250 µg/L) qu'il est nécessaire de préciser avec un jeu de données adapté.

Concernant les aquifères de socle, on ne note pas de distinction entre les formations métamorphiques et plutoniques compte-tenu du jeu de données disponibles. Il est néanmoins possible de les discriminer selon les massifs avec des concentrations plus importantes pour les Alpes et les Vosges. On souligne cependant un nombre d'analyses limité pour les Vosges.

Les aquifères volcaniques sont également peu représentés dans ce jeu de données et malgré une médiane < à la LQ on note une forte variabilité illustrée par le centile 90. Ceci souligne la présence potentielle de zones ayant un fond hydrogéochimique élevé.

3.3.3. Concentrations de référence

Tableau 12 : Concentrations de référence pour le baryum (LQ : 5 µg/L)

Baryum (µg/L)	Domaine spécifique		
Lithologie			
Carbonates			
médiane	15		
centile 10	5		
Q1	8		
Q3	27		
centile 90	50		
Nb Qualitomètres	202		
Nb Analyses	262		
Silicates + Sédimentaires mixtes + ancien	Hors Trias	Grès et silicates du Trias	
médiane	27	88	
centile 10	7	33	
Q1	16	57	
Q3	49	152	
centile 90	78	442	
Nb Qualitomètres	191	145	
Nb Analyses	256	233	
Plutonique + métamorphique		Alpes	Vosges
médiane	12	39	30
centile 10	<5	20	5
Q1	<5	22	8
Q3	30	90	41
centile 90	76	170	73
Nb Qualitomètres	422	23	14
Nb Analyses	616	42	14
Volcanique			
médiane	<5	faible nb de données Le fond hydrogéochimique est très variable – à définir localement	
centile 10	<5		
Q1	<5		
Q3	5		
centile 90	70		
Nb Qualitomètres	15		
Nb Analyses	15		
Alluvial	Alluvions vosgiennes et rhénanes présentent un fond hydrogéochimique élevé à préciser avec un jeu de données adapté (100 à 250 µg/L)		

3.4. BORE

Généralement les concentrations en bore dans les eaux souterraines sont très variables sans dépasser toutefois les valeurs guides (1 mg/L). A l'inverse les concentrations en bore dans les eaux marines atteignent 4,6 mg/l.

Ainsi les faciès sédimentaires marins, sont susceptibles de présenter de plus fortes teneurs en bore pouvant être mis en solution dans les aquifères. L'aquifère du Bajocien (par exemple : Plaine de Caen et du Bessin) est une série sédimentaire marine, naturellement riche en bore et fluor (Gadalia et Laurendon, 1994).

En région de socle, les concentrations en bore dans les eaux souterraines non thermales et peu minéralisées n'excèdent pas quelques µg/L. Le bore est largement distribué dans les roches ignées, où il est l'un des constituants de la tourmaline. Ce minéral typique des roches granitiques et pegmatitiques est cependant résistant aux altérations chimiques. Le bore est également un constituant présent dans les biotites et les amphiboles. Le bore s'associe également avec les minéraux argileux par sorption. Ainsi, on pourra rencontrer du bore associé aux arènes granitiques et gneissiques largement répandues à la surface du socle ainsi que dans les alluvions et dans les sédiments.

Les eaux dans les zones volcaniques et les sources thermales peuvent contenir de très fortes concentrations en bore. En effet, la présence de bore d'origine naturelle est également un indicateur de remontées de fluides profonds. Les anomalies en bore peuvent être accompagnées par des enrichissements en arsenic ou antimoine dans les sédiments, liés à d'anciennes circulations de fluides hydrothermaux et à la mise en place de minéralisations.

Par ailleurs, le bore peut également avoir une origine industrielle, agricole ou être lié aux rejets urbains. Cependant, la distinction entre une origine naturelle et anthropique est souvent délicate à mettre en évidence.

3.4.1. Données utilisées

Pour le bore, la période analysée s'étend de 2004 à 2014 soit 3670 analyses pour l'ensemble du jeu de données (hors qualitomètres contaminés par des phytosanitaires et des polluants organiques). Pour cet élément la limite de quantification maximale utilisée est 5 µg/L.

Les données présentent une forte proportion de concentrations quantifiées (i.e. > LQ) à l'exception du domaine volcanique moins bien quantifié.

Tableau 13 : Taux de détection par lithologie (LQ max : 5 µg/L)

Lithologie	Nombre d'observation	% Quantifié
Carbonates	600	88%
Métamorphique	554	87%
Métamorphique et plutonique	96	49%
Plutonique	263	61%
Sédiment ancien	34	94%
Sédimentaires mixtes	945	82%
Silicates	796	87%
Volcanique	286	37%

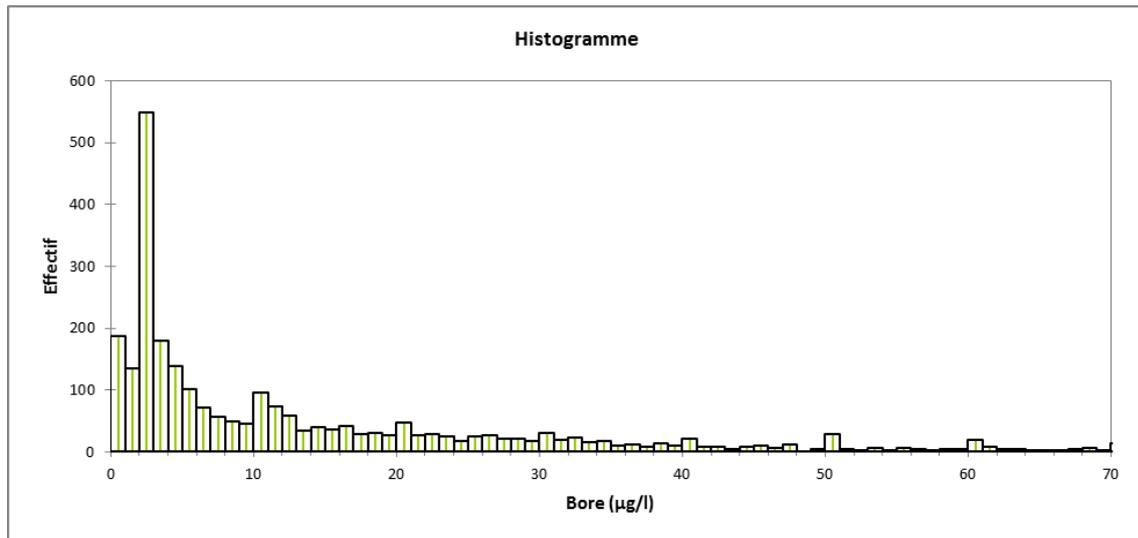


Figure 11 : Courbe de fréquence cumulée des médianes des concentrations en bore par qualitémètre pour le jeu de données total (axe coupé à 70 µg/L)- (LQ/2 max : 2,5 µg/L).

3.4.2. Traitement des données

L'analyse de la distribution des données selon les types de lithologie et les domaines montre une forte variabilité des concentrations au sein des groupes étudiés ce qui complique l'interprétation des données. En effet, il existe plusieurs régions où il existe des anomalies en bore notamment le bassin Aquitain.

On distingue plusieurs groupes avec une médiane plus élevée comme la Plaine d'Alsace et le socle des Ardennes. Cependant le nombre de données disponibles est faible ce qui ne permet pas de définir avec confiance les gammes de concentrations de référence. La définition d'un fond hydrogéochimique spécifique à ces domaines nécessite une étude régionale avec un jeu de données adapté.

On note plusieurs des domaines pour lesquels les concentrations sont inférieures ou égales à la LQ comme le domaine volcanique, le Massif central, les Vosges et les Alpes.

Le domaine sédimentaire présente des gammes de concentrations similaires avec une distribution des concentrations entre les carbonates et les silicates comparables d'après le test de Kruskal-Wallis. Parmi les roches carbonatées, les tests de comparaisons n'ont montré aucune distinction entre les carbonates, dolomies, calcaires mixtes sur la base du jeu de données disponibles. Pour les silicates, on note que les aquifères sableux (Sables de l'Albien, sables du Cénomaniens, sables et grès du Trias, bassin aquitain) se distinguent des silicates par de fortes teneurs en bore ce qui est à mettre en lien avec une sédimentation marine des formations aquifères qui serait la cause de cet enrichissement en bore. Ainsi une gamme de concentrations est proposée pour cette lithologie. Ces valeurs sont à préciser avec une étude spécifique.

Le bassin aquitain se distingue également par des concentrations plus élevées en bore. Les plus fortes concentrations (> 80 µg/L) ont été observées dans les eaux de l'Eocène, du Crétacé et du Paléocène (Wuilleumier et al., 2015). Ces concentrations sont à préciser avec une étude spécifique en lien avec la présence d'évaporites (halite et gypse), de matrices argileuses (riche en bore) et des interactions avec les carbonates et les silicates.

Les faciès sédimentaires anciens (Briovérien et Paléozoïque) se distinguent par des concentrations plus élevées en bore.

En domaine de socle, on note une distribution comparable des concentrations entre les lithologies métamorphiques et plutoniques d'après le test de Kruskal-Wallis. La comparaison des massifs de socle montre que le socle armoricain et celui du Morvan sont plus riches en bore. Faute de données suffisantes sur le Morvan, il n'est pas proposé de gamme de concentrations spécifiques à ce massif. L'enrichissement des aquifères de socle armoricain pourrait être en lien avec les intrusions marines (Armandine les Landes et al., 2014).

3.4.3. Concentrations de référence

Tableau 14 : Concentrations de référence pour le bore (LQmax : 5 µg/L)

Bore (µg/L)		Domaine spécifique	
Lithologie			
Carbonates		Bassin Aquitain	
médiane	14	jeu de données insuffisant	
centile 10	<LQ		
Q1	6		
Q3	33		
centile 90	63.5		
Nb Qualitomètres	311		
Nb Analyses	576		
Silicates + sédimentaire mixte		Sables	Bassin Aquitain
médiane	5	60	51
centile 10	<LQ	23	13
Q1	<LQ	35	27
Q3	20	160	120
centile 90	59.9	292	288
Nb Qualitomètres	454	68	29
Nb Analyses	684	256	138
Sédimentaire ancien			
médiane	30		
centile 10	9		
Q1	11		
Q3	51		
centile 90	66		
Nb Qualitomètres	24		
Nb Analyses	34		
Plutonique + Métamorphique		Massif armoricain	
médiane	3	36	
centile 10	<LQ	9	
Q1	<LQ	11	
Q3	9	59	
centile 90	23.5	71	
Nb Qualitomètres	788	15	
Nb Analyses	913	23	
Volcanique		Hors venues hydrothermales	
médiane	<LQ		
centile 10	<LQ		
Q1	<LQ		
Q3	<LQ		
centile 90	6		
Nb Qualitomètres	241		
Nb Analyses	286		

3.5. CUIVRE

Les principaux minéraux contenant de cuivre sont des sulfures relativement stables. Le cuivre est également associé au fer. Dans les eaux, la solubilité du cuivre est fortement réduite par la coprécipitation des oxydes et l'adsorption à la surface des phases solides.

3.5.1. Données utilisées

Pour le cuivre, la période analysée s'étend de 2008 à 2014 soit 600 analyses pour l'ensemble du jeu de données (hors qualitomètres contaminés par des phytosanitaires et des polluants organiques). Pour cet élément la limite de quantification maximale utilisée est 1 µg/L.

Les données présentent une proportion de concentrations quantifiées (ie > LQ) variable selon les lithologies. Le taux de quantification est peu satisfaisant pour les formations métamorphiques et volcaniques. Compte-tenu des filtres appliqués, le jeu de données pour le cuivre est relativement restreint (600 analyses) ce qui réduit la confiance dans les gammes de concentrations déterminées pour chaque groupe.

Tableau 15 : Taux de détection par lithologie (LQ max : 1 µg/L)

Lithologie	Nombre d'observation	% Quantifié
Carbonates	174	63%
Métamorphique	75	35%
Métamorphique et plutonique	17	29%
Plutonique	19	89%
Sédimentaires mixtes	91	56%
Silicates	124	70%
Volcanique	31	29%

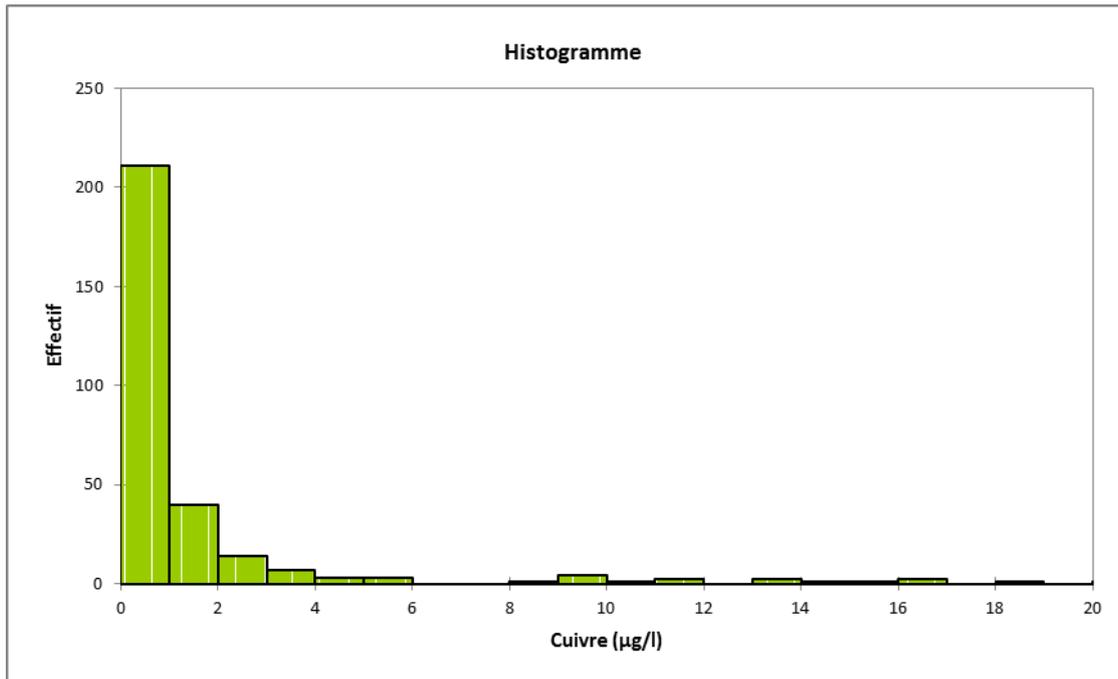


Figure 12 : Courbe de fréquence cumulée des médianes des concentrations en cuivre par qualité pour le jeu de données total (axe coupé à 20 µg/L)- (LQ/2 max : 0,5 µg/L).

3.5.2. Traitement des données

L'analyse de la distribution des données selon les types de lithologie et les domaines montre que les concentrations en cuivre sont relativement faibles avec des médianes généralement inférieures ou égales à la LQ.

Le jeu de données disponible compte-tenu des limites de quantification appliquées pour l'analyse du cuivre dans le suivi des eaux ne permet pas une interprétation satisfaisante. On distingue difficilement plusieurs groupes pour lesquels il est possible de définir des concentrations de référence.

Globalement l'ensemble des médianes est inférieur à la limite de quantification maximale retenue (1 µg/L).

On peut distinguer, grâce à l'étude statistique par entités BDLisa, quelques faciès sédimentaires plus riches en cuivre. Ainsi, à l'est du Bassin Parisien, les formations du Buntsandstein et les Grès du Trias inférieur (Franche-Comté) et les formations éocènes du Bassin Aquitain présentent des médianes supérieures à la LQ avec des concentrations en cuivre qui restent relativement faibles (< 10 µg/L).

Pour le domaine de socle, on note des concentrations plus importantes pour les aquifères granitiques des Pyrénées et de Corse.

Le jeu de données reste néanmoins limité pour caractériser de manière satisfaisante les aquifères métamorphiques et plutoniques. Pour cet élément il est nécessaire de compléter les jeux de données avec des limites de quantification adaptées. Ceci sera d'autant plus nécessaire pour confronter la qualité des masses d'eau souterraines avec les NQE très restrictives mises en œuvre dans les eaux de surface.

3.5.3. Concentrations de référence

Tableau 16 : Concentrations de référence pour le cuivre (LQmax : 1 µg/L)

Cuivre (µg/L)			
Lithologie			
Carbonates		Domaine spécifique	
médiane	<LQ		
centile 10	<LQ		
Q1	<LQ		
Q3	<LQ		
centile 90	1.3		
Nb Qualitomètres	74		
Nb Analyses	174		
Silicates et sédimentaires mixtes		Faciès du Trias (GTI, Buntsandstein)	Localement
médiane	<LQ	<LQ	
centile 10	<LQ	<LQ	à définir avec un jeu de données adapté
Q1	<LQ	<LQ	
Q3	<LQ	1.1	
centile 90	2.4	3.3	
Nb Qualitomètres	63	101	
Nb Analyses	108	106	
Sédimentaire ancien			
jeu de données insuffisant			
Métamorphique + Plutonique		Corse	Pyrénées
médiane	<LQ	Aquifères granitiques : jeu de données insuffisant	
centile 10	<LQ		
Q1	<LQ		
Q3	9.7		
centile 90	22		
Nb Qualitomètres	42		
Nb Analyses	111		
Volcanique			
médiane	<LQ		
centile 10	<LQ		
Q1	<LQ		
Q3	<LQ		
centile 90	<LQ		
Nb Qualitomètres	8		
Nb Analyses	31		

3.6. NICKEL

Le nickel est abondant dans les roches ignées. Cet élément peut se substituer au fer dans les minéraux ferromagnésiens qui compose les roches ignées. Cet élément est également co-précipité avec les oxydes de fer et surtout de manganèse. Il est ainsi principalement présent

dans les minéraux sulfurés comme la pyrite [(Fe,Ni)S₂] ou la pentlandite [(Fe,Ni)₉S₈]. La teneur en nickel dans les roches varie de 1 mg/kg dans les grès à 160 mg/kg dans les basaltes.

Les basaltes à olivine et les serpentines représentent l'environnement géologique le plus favorable à une contamination par le nickel. Les régions françaises concernées sont l'Aubrac, le Puy de Dôme, le Cantal et la Corse.

Le nickel est exploité sous forme de sulfures de fer où le nickel est substitué au fer ou dans des latérites.

Dans les eaux souterraines, la principale source de nickel est l'oxydation de la pyrite où le nickel s'est substitué au fer. Les concentrations dans les eaux souterraines sont généralement inférieures à quelques µg/L, même pour des eaux issues de milieux potentiellement riches en nickel comme les basaltes à olivine. Dans le cas de l'oxydation de la pyrite, des concentrations de quelques centaines de µg/L sont possibles.

Les facteurs qui contrôlent la teneur en nickel sont : (1) la présence de minéraux contenant du nickel (minéraux sulfurés en particulier) dont l'oxydation par les nitrates ou par l'oxygène (lors de la diminution du niveau piézométrique) libère du nickel, (2) le pH et le potentiel redox, (3) la présence en milieu oxydant d'oxydes de fer et surtout de manganèse sur lesquels le nickel s'adsorbe facilement.

Le nickel est largement utilisé dans l'industrie. Du fait d'un large usage, les pollutions au nickel sont fréquentes notamment à cause des dépôts de déchets et ou de l'usage des eaux de STEU (le nickel est fréquemment présents dans les eaux usées).

Concernant les terrains sédimentaires, la présence de nickel dans les eaux est généralement associée soit (i) à de fortes concentrations en nitrates ce qui pose la question d'une pollution diffuse d'origine agricole (épandage de boues de STEU) ; (ii) soit associée à d'autres éléments métalliques traduisant une pollution par des métaux.

Du nickel d'origine géologique est néanmoins reconnu. De fortes teneurs en nickel dans les sols d'origine géologique ont été observées en Lorraine et en Haute-Marne (Barbier, 2004). Le nickel est associé aux impuretés des marnes et calcaires marneux souvent ferrifères des roches. Dans des formations du Lias, des niveaux très riches en Ni-Cr ont été retrouvés (60 mg/kg, jusqu'à 200 mg/kg). Dans les roches du socle hercynien du Massif central, les teneurs en Ni sont de l'ordre de 25 mg/kg.

La présence de nickel est également avérée d'origine naturelle dans la nappe de la craie du nord de la France (Denis et al., 2000; Vallée et al., 1999). L'origine reste néanmoins incertaine, le nickel pourrait être associé à la pyrite présente dans la craie ou bien associé aux argiles que l'on retrouve dans les poches de dissolution de la craie.

3.6.1. Données utilisées

Pour le nickel, la période analysée s'étend de 2008 à 2014 soit 2550 analyses pour l'ensemble du jeu de données (hors qualitomètres contaminés par des phytosanitaires et des polluants organiques). Pour cet élément la limite de quantification maximale utilisée est 1 µg/L.

Les données présentent une forte proportion de concentrations non quantifiées (ie < LQ) à l'exception des formations sédimentaires anciennes et des silicates.

Tableau 17 : Taux de détection par lithologie (LQ max : 1 µg/L)

Lithologie	Nombre d'observation	% Quantifié
Carbonates	437	48%
Métamorphique	647	48%
Plutonique	155	30%
Sédiment ancien	22	73%
Sédimentaires mixtes	522	35%
Silicates	459	59%
Volcanique	179	17%

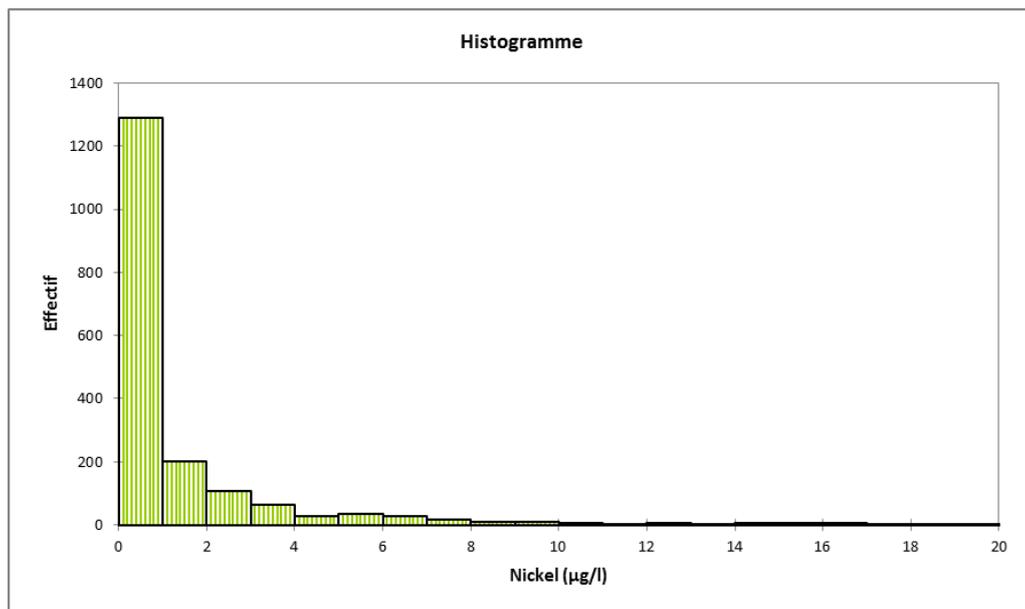


Figure 13 : Courbe de fréquence cumulée des médianes des concentrations en nickel par qualimètre pour le jeu de données total (axe coupé à 20 µg/L)- (LQ/2 max : 0,5 µg/L).

3.6.2. Traitement des données

L'analyse de la distribution des données selon les types de lithologie et les domaines a permis de distinguer plusieurs groupes pour lesquels il est possible de définir des concentrations de références.

Pour les aquifères sédimentaires, d'après l'analyse de la distribution des concentrations, il a été possible de regrouper ensemble les faciès carbonatés, silicatés et mixtes. Seuls se distinguent les eaux captant les faciès sédimentaire ancien (Carbonifères, Cambrien, Ordovicien). Malgré le faible nombre de données, il semble nécessaire de le distinguer pour améliorer la connaissance des fonds hydrogéochimiques. Les aquifères de la Craie du Séno-Turonien (nord du Bassin parisien, Artois-Picardie) sont également à discriminer. Toutefois, compte-tenu du faible nombre de données et du risque de fond géochimique élevé, il n'est pas proposé de gammes de concentrations.

L'analyse a permis de montrer que parmi les aquifères de socle, les aquifères du Massif corse et du Massif armoricain sont nettement plus riches en nickel que les autres massifs. En Corse, ceci s'explique notamment au niveau du Cap corse par la présence de roches ultramafiques et de serpentinites (Cary et al. 2014).

Par ailleurs, les concentrations associées à des roches métamorphiques se distinguent des concentrations associées aux roches plutoniques. Il a donc été défini deux gammes de valeur selon ces deux lithologies.

Les aquifères volcaniques, principalement du Massif central ne présente pas de nickel dans les eaux, les données sont essentiellement inférieures à la LQ (17% de quantifié).

3.6.3. Concentrations de référence

Tableau 18 : Concentrations de référence pour le nickel (LQmax : 1 µg/L)

Nickel (µg/L)				
Lithologie		Domaine spécifique		
Carbonates + silicates + sédimentaires mixtes		Craie du Séno-Turonien		
médiane	<1	Fond géochimique élevé à définir		
centile 10	<LQ			
Q1	<LQ			
Q3	2			
centile 90	4			
Nb Qualitomètres	658			
Nb Analyses	1691			
Sédimentaire ancien				
médiane	3.5			
centile 10	<1			
Q1	2			
Q3	6			
centile 90	6.5			
Nb Qualitomètres	8			
Nb Analyses	18			
Plutonique		Massif armoricain	Corse	
médiane	<1	3.3	nb données insuffisantes	
centile 10	<1	<1		
Q1	<1	1		
Q3	<1	6		
centile 90	2	10		
Nb Qualitomètres	126	31		
Nb Analyses	282	87		
Métamorphique		Massif armoricain	Massif corse	Pyrénées
médiane	<1	3	11	<1
centile 10	<1	<1	6	<1
Q1	<1	<1	6.5	<1
Q3	1	7	18	3
centile 90	6	13	40	6
Nb Qualitomètres	508	64	22	48
Nb Analyses	1156	183	47	130
Volcanique				
médiane	<1			
centile 10	<1			
Q1	<1			
Q3	<1			
centile 90	<1			
Nb Qualitomètres	137			
Nb Analyses	172			

Tout dépassement de ces concentrations de référence doit être examiné avec précaution et l'origine du dépassement doit être vérifiée. En effet cette approche exclue la définition d'un fond hydrogéochimique localement élevé en raison de la présence d'anomalies géologiques telles que des venues thermales, des minéralisations...

Le cas échéant, l'enquête appropriée qu'un tel dépassement entraîne permettra précisément de vérifier le caractère naturel ou anthropique d'une valeur élevée. Dans tous les cas, il faut bannir un classement en mauvais état qui ne serait basé que sur une comparaison entre une valeur mesurée et ces concentrations de référence.

3.7. SELENIUM

Le sélénium dans les eaux naturelles se trouve généralement en concentration très faible (< 1 µg/L). Toutefois les eaux souterraines peuvent présenter des valeurs plus fortes du fait des interactions d'altération eau-roche. Le sélénium est particulièrement mobile en conditions oxydantes. Le séléniate (Se(VI)) est la forme la plus disponible et mobile dans l'environnement donc les conditions propices pour la présence de concentrations élevées en sélénium dans les eaux sont oxydantes et alcalines.

La principale source naturelle du sélénium dans les eaux sont les sulfures ou les oxydes métalliques contenant du Se adsorbé, tout particulièrement Se(IV). Le charbon est également une source primaire de Se. Les concentrations les plus fortes sont observées à la limite des eaux oxydées et des milieux réducteurs.

Plusieurs études ont déjà montré que, dans le Bassin parisien, l'origine du sélénium est principalement naturelle. Le sélénium est associé aux formations géologiques riches en sulfure et matière organique (Gourcy et al., 2009, 2011 ; Cary et al., 2014):

3.7.1. Données utilisées

Pour le sélénium, la période analysée s'étend de 2003 à 2014 soit plus de 2000 analyses pour l'ensemble du jeu de données (hors qualimètres contaminés par des phytosanitaires et des polluants organiques). Pour cet élément la limite de quantification maximale utilisée est 1 µg/L.

Les données présentent une forte proportion de concentrations non quantifiées (ie < LQ).

Lithologie	Nombre d'observation	% Quantifié
Carbonates	393	14%
Métamorphique	487	6%
Métamorphique et plutonique	76	4%
Plutonique	101	10%
Sédiments anciens	28	18%
Sédimentaires mixtes	336	19%
Silicates	514	12%
Volcanique	96	3%

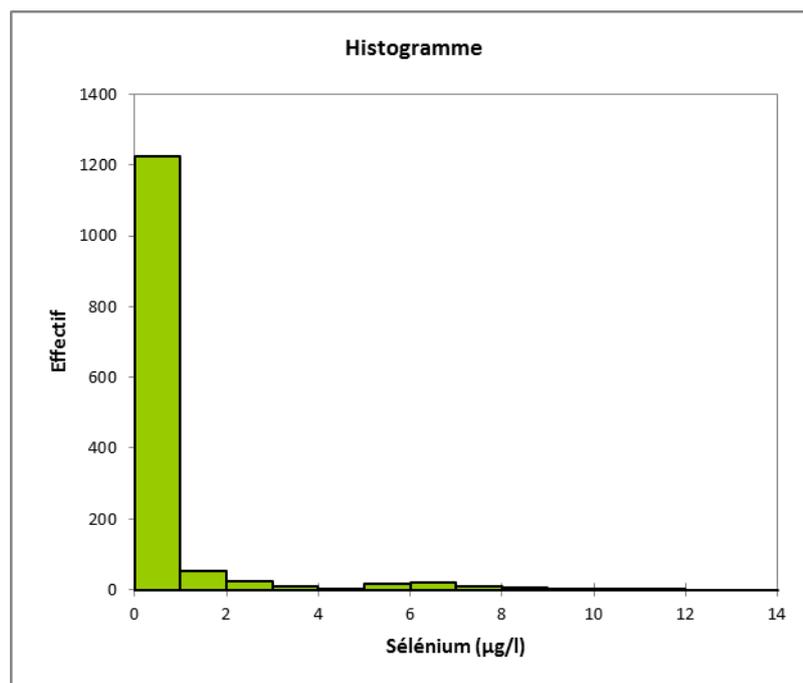


Figure 14 : Courbe de fréquence cumulée des médianes des concentrations en sélénium pour l'ensemble des qualitomètres - (LQ/2 max : 0,5 µg/L).

3.7.2. Traitement des données

Compte-tenu du faible taux de détection pour cet élément, il n'est pas possible de définir de gammes de concentrations pour les différentes lithologies. Une analyse globale est donc proposée.

3.7.3. Concentrations de référence

Tableau 19 : Concentrations de référence pour le sélénium (LQmax : 1 µg/L)

Sélénium (µg/L)	
Toutes lithologies	
médiane	<1
centile 10	<1
Q1	<1
Q3	<1
centile 90	<1
Nb Qualitomètres	2513
Nb Analyses	3899

La mobilisation du sélénium étant contrôlée par la présence de front d'oxydo-réduction, la présence d'anomalie en sélénium dans les eaux est très localisée (Gourcy et al. 2010). De fait localement il peut exister des zones de fond hydrogéochimique élevé qu'il convient d'étudier dans le cadre d'études spécifiques.

Ces anomalies sont potentiellement présentes dans différents contextes comme les formations éocènes (Gourcy et al. 2010, Chabart et al., 2006) et sénio-turonien du Bassin Parisien (Cary et al. 2014), et certaines formations sédimentaires riches en sulfures ou en matière organiques.

3.8. ZINC

Le zinc a globalement la même abondance dans les roches que le cuivre ou le nickel, néanmoins il est plus soluble dans les eaux que ces deux éléments. Il s'agit également d'un métal largement utilisé en métallurgie. La dispersion dans l'environnement est donc très importante.

Dans les eaux, la solubilité du zinc est contrôlée par les carbonates ($ZnCO_3$), les silicates (willémité) mais sa solubilité peut également être réduite par les processus de sorption (adsorption, échange d'ion, coprécipitation).

3.8.1. Données utilisées

Pour le zinc, la période analysée s'étend de 2008 à 2014 soit 950 analyses pour l'ensemble du jeu de données en appliquant une limite de quantification à 10 $\mu g/L$ (hors qualitomètres contaminés par des phytosanitaires et des polluants organiques). Pour cet élément, deux limites de quantification maximale ont été testées 5 et 10 $\mu g/L$.

Les données présentent une faible proportion de concentrations quantifiées (ie > LQ) et un nombre d'analyse relativement limité.

Tableau 20 : Taux de détection par lithologie (LQ max : 10 $\mu g/L$)

Lithologie	Nombre d'observation	% Quantifié
Carbonates	254	33%
Métamorphique	163	32%
Plutonique	70	29%
Sédiment ancien	7	43%
Sédimentaires mixtes	154	45%
Silicates	154	64%
Volcanique	36	25%

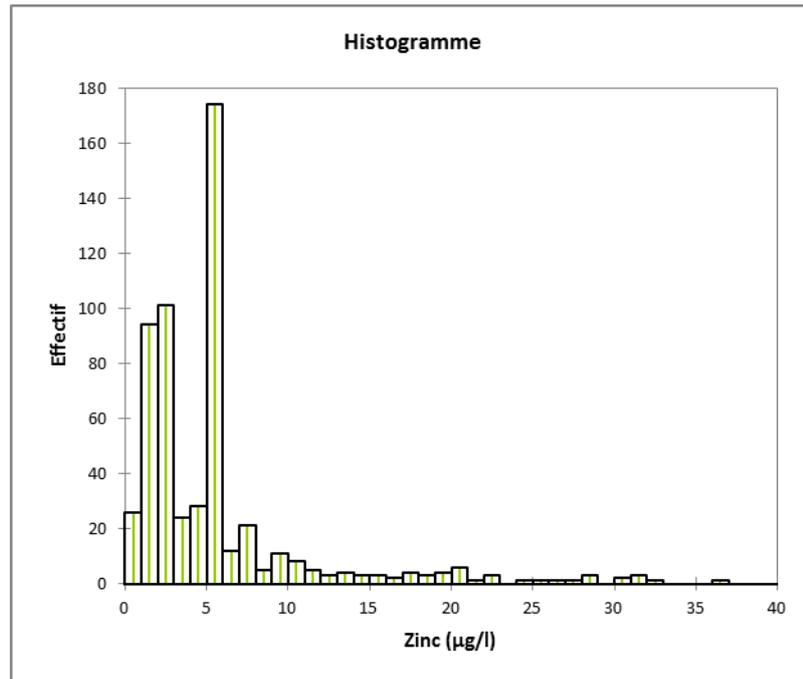


Figure 15 : Courbe de fréquence cumulée des médianes des concentrations en zinc pour l'ensemble des qualimètres - (LQ/2 max : 5 µg/L).

3.8.2. Traitement des données

Le taux de détection des données concernant les concentrations en zinc dans les eaux sont peu satisfaisantes. En effet, il existe une forte proportion de données ayant des LQ égales à 10 µg/L. Seul les silicates présentant des concentrations plus élevées ont un pourcentage de données quantifiées supérieur à 50%. De plus, le nombre de données est limité. Ainsi, la définition de concentrations de référence pour le zinc est peu satisfaisante et le niveau de confiance accordé aux gammes de concentrations est faible.

En abaissant le niveau de la LQ max à 5 µg/L, il est possible d'affiner la médiane des carbonates comme étant < 1,5 µg/L, pour les silicates comme étant < 4 µg/L et pour le socle comme < 2,5 µg/L.

On note l'intérêt de définir des concentrations plus précises pour certaines entités de type silicatées (par ex. les Grès du Trias), sédimentaires mixtes (par ex. Bassin aquitain) ainsi que granitique (par ex. Corse). Le socle armoricain pour lequel le nombre de données est très faible présente des concentrations plus élevées qui ne peuvent être interprétées faute d'effectif suffisant. Ces formations contribuent à expliquer des centiles plus élevées (> 20 µg/L) pour ces lithologies.

3.8.3. Concentrations de référence

Tableau 21 : Concentrations de référence pour le zinc (LQ/2max : 5 µg/L)

Zinc (µg/L)						
Carbonates		Carbonates	Silicates	Sédimentaires mixtes	Métamorphique + Plutonique	Volcanique
médiane		<5	<5	<5	<5	<5
centile 10		<5	<5	<5	<5	<5
Q1		<5	<5	<5	<5	<5
Q3		<5	9	7	<5	<5
centile 90		6	24	20	22	<5
Nb Qualitomètres		129	114	119	191	13
Nb Analyses		254	154	154	273	36

3.9. FER

3.9.1. Données utilisées

Les données utilisées correspondent uniquement aux qualitomètres pour lesquels le potentiel d'oxydo-réduction a été mesuré avec une valeur médiane inférieure à 200 mV. Le jeu de données est donc très réduit avec près de 950 analyses en fer pour l'ensemble du jeu de données en appliquant une limite de quantification à 5 µg/L (hors qualitomètres contaminés par des phytosanitaires et des polluants organiques) sur la période analysée entre 2008 et 2014.

La distinction entre aquifères en conditions peu ou non oxygénées est nécessaire compte-tenu du taux de détection pour cet élément. En effet, pour le fer le centile 75 (Q3) est égal à la LQ/2 (Tableau 22) pour l'ensemble des lithologies à l'exception des silicates.

Tableau 22 : Concentrations en fer pour l'ensemble du jeu de données (LQ/2max : 5 µg/L, sans tri sur le potentiel d'oxydo-réduction)

LQ/2=5	Carbonates	Silicates	Métamorphique	Plutonique	Volcanique
médiane	<5	<5	<5	<5	<5
centile 10	<5	<5	<5	<5	<5
Q1	<5	<5	<5	<5	<5
Q3	<5	19	<5	<5	<5
centile 90	18	231	22	19	16
Nb Qualitomètres	511	346	1165	460	348
Nb Analyses	1276	834	1814	708	519

3.9.2. Traitement des données

Les données associées à un faciès assimilé comme réducteur présentent une proportion variable de concentrations non quantifiées (ie > LQ) avec un nombre d'observation limité. En conséquence, plusieurs faciès ne sont pas représentés dans cet échantillon.

Tableau 23 : Taux de détection par lithologie (LQ max : 10 µg/L)

Lithologie	Nombre d'observation	% Quantifié
Carbonates	296	36%
Plutonique	55	51%
Sédiments anciens	8	88%
Sédimentaires mixtes	249	85%
Silicates	276	86%

L'analyse des données montre que seuls les faciès silicatés et sédimentaires mixtes présentent un taux de détection suffisant et un nombre de données permettant de préciser des concentrations de référence pour ces lithologies.

Compte-tenu de la distribution des données, les faciès sédimentaires mixtes, silicates et sédimentaires anciens appartiennent au même groupe. Une seule gamme de concentrations sera proposée pour ces trois lithologies. Cette analyse confirme que les concentrations en fer pour les faciès carbonatés sont largement inférieures aux LQ, y compris en sélectionnant uniquement les faciès réducteur. Ceci n'exclue pas la possibilité d'aquifères carbonatés présentant localement de fortes teneurs en fer (par ex. faciès du Jurassique).

3.9.3. Concentrations de référence

Tableau 24 : Concentrations de référence pour le fer (LQ/2max : 5 µg/L)

Fe (µg/L)	Carbonates	Sédimentaires mixtes + sédimentaires anciens + silicates
médiane	<5	17
centile 10	<5	<5
Q1	<5	<5
Q3	7	214
centile 90	21	1493
Nb Qualitomètres	35	112
Nb Analyses	294	487

3.10. MANGANESE

3.10.1. Données utilisées

Les données utilisées correspondent uniquement aux qualitomètres pour lesquels le potentiel d'oxydo-réduction a été mesuré avec une valeur médiane inférieure à 200 mV. Le jeu de données est donc réduit avec 1135 analyses avec une LQ à 10 µg/L sur la période analysée entre 2008 et 2014.

La distinction entre aquifères en conditions peu ou non oxygénées est nécessaire compte-tenu du taux de détection pour cet élément (Tableau 25). En effet, pour le manganèse, la médiane et le centile 75 (Q3) sont inférieurs ou égaux à la LQ/2 (5 µg/L) pour l'ensemble des lithologies à l'exception des silicates.

Tableau 25 : Illustration des concentrations en manganèse pour l'ensemble du jeu de données (LQ/2max : 5 µg/L, sans tri sur le potentiel d'oxydo-réduction)

LQ/2=5	Carbonates	Silicates	Métamorphique	Plutonique	Volcanique
médiane	<5	<5	<5	<5	<5
centile 10	<5	<5	<5	<5	<5
Q1	<5	<5	<5	<5	<5
Q3	<5	19	<5	<5	<5
centile 90	<5	51	12	13	<5
Nb Qualitomètres	652	419	1298	650	362
Nb Analyses	1605	832	1866	1075	544

A partir de l'analyse des centiles 90, on peut s'attendre localement à des aquifères riches en manganèse également dans des faciès de socle.

3.10.2. Traitement des données

Les données associées à un faciès assimilé comme réducteur présentent une proportion variable de concentrations non quantifiées (<LQ) avec un nombre d'observation limité. En conséquence, plusieurs faciès ne sont pas représentés dans cet échantillon. Concernant les faciès volcaniques le nombre d'observation est trop faible pour caractériser les aquifères volcaniques. Concernant les aquifères de socle, le nombre de qualitomètres représentés parmi les 55 analyses est trop faible pour être représentatif des aquifères de socle à l'échelle nationale.

Tableau 26 : Taux de détection par lithologie (LQ max : 5 µg/L)

Lithologie	Nombre d'analyses	% Quantifié
Carbonates	292	11%
Plutonique	55	18%
Sédimentaires mixtes	250	69%
Silicates	312	77%
Volcanique	6	17%

L'analyse des données montre que seuls les faciès silicatés et sédimentaires mixtes présentent un taux de détection suffisant et un nombre de données permettant de préciser des concentrations de référence pour ces lithologies.

Compte-tenu de la distribution, les faciès sédimentaires mixtes et silicates appartiennent au même groupe. Une seule gamme de concentrations sera proposée pour ces deux lithologies. Pour cet analyse, la LQ max a été abaissée à 5 µg/L afin d'optimiser le calcul des valeurs de référence. En contexte sédimentaire, les aquifères carbonatés présentent des concentrations inférieures aux LQ.

3.10.3. Concentrations de référence

Tableau 27 : Concentrations de référence pour le manganèse (LQ/2max : 2,5 µg/L)

Mn (µg/L)	Carbonates	Sédimentaires mixtes + silicates
médiane	<2.5	9
centile 10	<2.5	<2.5
Q1	<2.5	<2.5
Q3	<2.5	31
centile 90	<2.5	99
Nb Qualitomètres	36	111
Nb Analyses	290	521

3.11. FLUOR

Le fluor est un élément très soluble facilement mobilisable par les eaux. Le fluor est présent dans la roche sous forme de minéraux majeurs (fluorine, topaze). Il est connu pour ses ressources minières importantes dont la fluorine comme dans le Morvan. Ces minéralisations sont présentes dans les formations cristallines, sous forme principalement de filons mais également dans la bordure sédimentaire. Il est également présent dans les aquifères en tant qu'élément mineur au sein des minéraux (apatite) ou adsorbés sur les minéraux argileux. La présence de concentrations élevées en fluor est principalement observée dans les aquifères des bassins sédimentaires ou localement à proximité de gisements de fluorine. Les eaux thermo-minérales sont également riches en fluor.

3.11.1. Données utilisées

Pour le fluor, la période analysée s'étend de 2004 à 2014 soit plus de 10 900 analyses pour l'ensemble du jeu de données en appliquant une limite de quantification à 0,1 mg/L (hors qualitomètres contaminés par des phytosanitaires et des polluants organiques).

Les données présentent une proportion variable de concentrations quantifiées (ie > LQ) selon les lithologies avec un meilleur taux de détection pour les formations sédimentaires plus riches en fluor.

Tableau 28 : Taux de détection par lithologie (LQ max : 100 µg/L)

Lithologie	Nombre d'observation	% Quantifié
Carbonates	1888	62%
Métamorphique	2201	45%
Métamorphique et plutonique	223	23%
Plutonique	1290	48%
Sédiment ancien	209	52%
Sédimentaires mixtes	2813	53%
Silicates	1159	74%
Volcanique	846	44%

3.11.2. Traitement des données

L'analyse des données montre qu'il est possible de distinguer dans les aquifères de socle les concentrations dans les roches métamorphiques de celles dans les roches plutoniques. Les aquifères de socle en Corse et dans les Pyrénées présentent des valeurs plus élevées.

Les concentrations les plus élevées se rencontrent dans les roches sédimentaires et notamment dans les bassins sédimentaires (Bassin parisien et Bassin aquitain) avec une plus forte concentration en fluor dans les faciès silicatés. On note plusieurs aquifères des bassins sédimentaires présentant des eaux riches en fluor qu'il conviendra de caractériser par des études spécifiques comme par exemple les sables de l'Albien, les grès du Trias, les formations de l'Eocène (Lutétien) ou certains calcaires jurassiques comme l'aquifère du Bajo-Bathonien de la plaine de la Dives (Normandie).

Pour l'ensemble des lithologies, la médiane se situe à la valeur de la moitié de la LQ. Ainsi pour certains faciès spécifiques (sédimentaires et plutoniques), il sera nécessaire de définir le fond hydrogéochimique en fluor selon les contextes géologiques à l'aide d'études plus locales.

3.11.3. Concentrations de référence

Tableau 29 : Concentrations de référence pour le fluor (LQ/2max : 0,05 mg/l)

Fluor (mg/l)			
Carbonates + sédimentaire mixtes			
médiane	0.05		
centile 10	<0.05		
Q1	0.05		
Q3	0.09		
centile 90	0.17		
Nb Qualitomètres	1874		
Nb Analyses	4695		
Silicates			
médiane	0.05		
centile 10	<0.05		
Q1	<0.05		
Q3	0.14		
centile 90	0.3		
Nb Qualitomètres	416		
Nb Analyses	1155		
Plutonique		Corse	Pyrénées
médiane	0.05	0.16	0.07
centile 10	<0.05	0.06	<0.05
Q1	0.05	0.09	0.05
Q3	0.09	0.29	0.11
centile 90	0.18	0.61	0.19
Nb Qualitomètres	728	67	132
Nb Analyses	1290	94	284
Métamorphique			
médiane	0.05		
centile 10	<0.05		
Q1	<0.05		
Q3	0.07		
centile 90	0.11		
Nb Qualitomètres	1408		
Nb Analyses	2201		
Volcanique			
médiane	<0.05		
centile 10	<0.05		
Q1	<0.05		
Q3	0.05		
centile 90	0.08		
Nb Qualitomètres	402		
Nb Analyses	845		

3.12. AMMONIUM

L'ammonium est lié soit à la réduction des nitrates (la réduction est une réaction chimique inverse de l'oxydation), soit aux activités humaines (rejets d'effluents des stations d'épuration, activités industrielles, élevage...).

La présence d'ammonium dans les eaux souterraines est liée soit aux activités humaines avec la contamination des eaux de surface liée essentiellement aux rejets d'effluents domestiques et industriels soit au phénomène de réduction naturelle des nitrates. Notamment dans les nappes captives, où l'ammonium peut provenir de la réaction de minéraux contenant du fer avec des nitrates ou de la réduction des nitrates par des bactéries.

En nappe libre, les cas critiques correspondent aux eaux de captage situés en plaine alluviale à proximité de zones urbaines et industrielles et dont la qualité est tributaire de celle de la rivière. L'ammonium présent dans les nappes à régime libre est généralement issu de la dégradation incomplète de la matière organique. C'est un marqueur de pollution organique et de contamination microbiologique.

3.12.1. Données utilisées

Pour l'ammonium, la période analysée s'étend de 2000 à 2014 soit 23650 analyses pour l'ensemble du jeu de données en appliquant une limite de quantification à 0,05 mg/l (hors qualimètres contaminés par des phytosanitaires et des polluants organiques). Les données présentent une faible proportion de concentrations quantifiées (ie > LQ) malgré un nombre d'analyses important. Ainsi, pour ce jeu de données le taux de détection est très faible et non exploitable (7%).

Ce paramètre étant d'origine naturelle principalement dans les aquifères captifs sous conditions réductrices, seules les données issues de qualimètres identifiés comme réducteurs (Eh < 200 mV) ont été utilisés, soit près de 2200 données. Ceci permet d'améliorer le taux de détection à 26% pour les eaux considérées comme réductrices.

Compte-tenu du jeu de données plus limité, il est possible d'appréhender les concentrations de référence uniquement pour les lithologies silicatées et sédimentaires mixtes. Les autres lithologies présentent un nombre de données trop faible (<10) ou un des taux de détection trop bas (<20%).

Tableau 30 : Taux de détection par lithologie (LQ max : 50 µg/L)

Lithologie	Nombre d'observation	% Quantifié
Carbonates	911	5%
Métamorphique	1	0%
Plutonique	158	6%
Sédimentaires mixtes	454	47%
Silicates	555	51%
Volcanique	17	18%

3.12.2. Traitement des données

Compte-tenu des limites de détection des données bancarisées et du nombre limité de données, il n'est pas possible de préciser avec confiance les gammes de concentration pour chacune des lithologies.

Le taux de détection est meilleure pour les lithologies de type silicates et sédimentaires mixtes notamment pour les aquifères silicatés du Trias (Grès des Vosges), les aquifères profonds du Bassin parisien (Albien et Néocomien) et les aquifères du Bassin aquitain. Pour ces aquifères, des études spécifiques permettront de définir le fond hydrogéochimique à une échelle plus locale.

Ainsi, il ressort que pour l'ensemble des lithologies les médianes attendues sont inférieures à la limite de détection avec des médianes calculées égales à la moitié de la LQ maximale retenue (0,05 mg/L).

Le jeu de données n'étant pas adapté, il n'est pas possible de calculer les centiles avec un niveau de confiance suffisant.

3.12.3. Concentrations de référence

Tableau 31 : Concentrations de référence pour l'ammonium (LQ/2max : 0,025 mg/L) dans les eaux peu oxygénées (Eh < 200 mV).

NH4 (mg/l)					
Carbonates		Silicates		Sédimentaires mixtes	
médiane	< 0.025	médiane	< 0.025	médiane	< 0.025
centile 10	< 0.025	centile 10	< 0.025	centile 10	< 0.025
Q1	< 0.025	Q1	< 0.025	Q1	< 0.025
Q3	< 0.025	Q3	0.1	Q3	0.1
centile 90	< 0.025	centile 90	0.3	centile 90	0.2
Nb Qualitomètres	30	Nb Qualitomètres	66	Nb Qualitomètres	43
Nb Analyses	906	Nb Analyses	548	Nb Analyses	444

3.13. CHLORURES

Dans les eaux continentales les chlorures peuvent avoir différentes origines. Ils peuvent être liés directement ou indirectement à l'eau de mer ou aux interactions avec les roches essentiellement les roches sédimentaires et cristallines et concentrés par l'évaporation. L'origine marine comporte soit les apports météoriques à travers les aérosols marins qui peuvent ensuite s'infiltrer dans les aquifères, soit une intrusion directe de l'eau de mer dans les aquifères côtiers. La présence d'eau de mer n'est pas limitée au littoral puisqu'à l'échelle des temps géologiques, des transgressions marines ont pu engendrer des infiltrations d'eau de mer au-delà du littoral. Des eaux marines peuvent ainsi être préservées au sein des sédiments marins (eau connée) ou à travers la présence de roches évaporitiques dont la dissolution entraîne la formation de saumures. Dans les aquifères sédimentaires profonds (par exemple le Bassin parisien), on rencontre souvent des saumures liées à l'évaporation de l'eau de mer ou à la dissolution d'évaporites.

Les gaz volcaniques souvent riches en chlorures et soufre sont également une source de salinité dans des secteurs d'activité tectonique et volcanique récente.

Les chlorures d'origine anthropique qui s'infiltrent dans les nappes peuvent avoir plusieurs origines comme les engrais agricoles (KCl principalement), les sels épandus pour le salage des routes en hiver. L'irrigation peut également saliniser les sols et en conséquence les nappes en contexte aride et semi-aride. Certaines activités produisent des flux riches en chlorures (eaux usées, exhaurage minier, exploitation de la potasse). La surexploitation des aquifères peut également entraîner la concentration des chlorures dans les eaux par modification des drainances ou intrusion saline en contexte côtier.

3.13.1. Données utilisées

Pour les chlorures, la période analysée s'étend de 2004 à 2014 soit plus de 16600 analyses pour l'ensemble du jeu de données en appliquant une limite de quantification à 5 mg/L (hors qualitomètres contaminés par des phytosanitaires et des polluants organiques).

Les données présentent une forte proportion de concentrations quantifiées (ie > LQ).

Tableau 32 : Taux de détection par lithologie (LQ max : 5 mg/L)

Lithologie	Nombre d'observation	% Quantifié
Carbonates	2816	85%
Métamorphique	3440	94%
Métamorphique et plutonique	454	81%
Plutonique	2326	80%
Sédiment ancien	159	96%
Sédimentaires mixtes	4581	90%
Silicates	1291	98%
Volcanique	1122	95%

3.13.2. Traitement des données

La comparaison de la distribution des données entre les faciès silicatés et carbonatés montre une différence. En effet les faciès sableux et gréseux déposés en contexte marin présentent naturellement une plus forte salinité. Cette particularité sera à caractériser régionalement par des études spécifiques.

3.13.3. Concentrations de référence

Tableau 33 : Concentrations de référence pour les chlorures zinc (LQ/2max : 2,5 mg/l)

Cl (mg/l)	
Carbonates + sédimentaires mixtes	
médiane	2
centile 10	1
Q1	1
Q3	4
centile 90	12
Nb Qualitomètres	612
Nb Analyses	1619
Silicates	
médiane	4
centile 10	2
Q1	2
Q3	13
centile 90	30
Nb Qualitomètres	377
Nb Analyses	1282
Sédimentaire ancien	
médiane	2
centile 10	1
Q1	1
Q3	7
centile 90	19
Nb Qualitomètres	69
Nb Analyses	155
Plutonique + Métamorphique	
médiane	3
centile 10	1
Q1	2
Q3	5
centile 90	12
Nb Qualitomètres	1612
Nb Analyses	6217
Volcanique	
médiane	2
centile 10	1
Q1	2
Q3	3
centile 90	4
Nb Qualitomètres	338
Nb Analyses	1121

Tableau 34 : Concentrations de référence pour les chlorures dans les aquifères de socle en fonction du massif (LQ/2max : 1,25 mg/l)

Chlorures (mg/l)						
Socle (Plutonique + Métamorphique)	Pyrénées	Alpes	Corse	Massif central	Morvan	Vosges
médiane	1	1	18	3	4	2
centile 10	1	<1	7	2	3	1
Q1	1	<1	10	2	3	1
Q3	2	1	34	5	8	3
centile 90	5	3	65	7	14	5
Nb Qualitomètres	450	216	236	1322	42	65
Nb Analyses	1034	1151	373	3459	80	97

3.14. ORTHOPHOSPHATES

Le phosphore est un élément nutritif naturel indispensable à la vie. Il s'agit entre autres d'un composant de l'ADN, des os et des tissus nerveux. Le phosphore est également essentiel au développement des plantes.

Dans les milieux aquatiques, le phosphore se présente sous différentes formes, dont les phosphates (PO_4^{3-}) directement assimilable par la végétation. Le phosphore est retenu par les sols mais il peut être mobilisé sous forme particulaire.

Le phosphore d'origine naturelle provient du lessivage des minéraux contenant du phosphore (apatites) ainsi que de la décomposition de la matière organique. Dans le Bassin parisien, il est possible de trouver de petits gisements de phosphates dans la craie du Sénonien.

Le phosphore d'origine anthropique peut avoir différentes origines. Il peut être présent dans l'environnement de manière diffuse sur les sols agricoles en lien avec l'utilisation d'engrais et des épandages. Il existe également des sources ponctuelles comme certaines industries, les stations de traitement des eaux usées (dont les détergents), les réseaux d'égouts, les fosses septiques non conformes, le déboisement, le ruissellement urbain (avec des estimations des concentrations moyennes de l'ordre de 0,2 à 0,4 mg/l d'après Mitchell *et al.* 2001). Les apports par les précipitations sont très variables selon les contextes. Au Royaume-Uni, la majorité des pluies sont comprises entre 0,004 et 0,05 mg/l. Ces concentrations peuvent atteindre 0,1 à 0,13 mg/L à proximité de fermes (Rapport 2008 - Defra Project WT0750CSF).

Dans les eaux souterraines, dans des contextes d'agriculture intensive, les concentrations moyennes calculées d'orthophosphates sont de $0,038 \pm 0,089$ mg P/L (médiane 0,020 mg/L) dans la craie et $0,025 \pm 0,024$ mg P/L (médiane 0,015 mg/l) dans les aquifères calcaires.

Les concentrations les plus élevées dans les forages ont été associées à la pollution industrielle ou urbaine, ou à des sources de pollution ponctuelle de fermes telles que des fuites provenant des stocks de fumier.

3.14.1. Données utilisées

Pour les orthophosphates, la période analysée s'étend de 2000 à 2014 soit 5500 analyses pour l'ensemble du jeu de données en appliquant une limite de quantification à 60 $\mu\text{g/L}$ (hors qualitomètres contaminés par des phytosanitaires et des polluants organiques).

Les données présentent une faible proportion de concentrations quantifiées (ie > LQ) malgré un nombre d'analyses important.

Tableau 35 : Taux de détection par lithologie (LQ max : 60 µg/L)

Lithologie	Nombre d'observation	% Quantifié
Carbonates	1229	42%
Métamorphique	535	57%
Plutonique	748	28%
Sédiment ancien	76	47%
Sédimentaires mixtes	2062	19%
Silicates	533	54%
Volcanique	88	95%

3.14.2. Traitement des données

Compte-tenu du faible taux de détection et des limites de quantification très variables selon les points d'eau il n'est pas possible de définir des gammes de concentrations pour chacune des lithologies à l'exception du faciès volcanique.

Le faciès alluvial (nappe du Rhin) présente des concentrations plus élevées ce qui améliore le taux de détection, compte-tenu de la vulnérabilité de ce type d'aquifère il n'est pas possible de conclure sur l'origine naturelle de cet élément à partir des éléments de cette étude.

Le jeu de données n'étant pas adapté il n'est pas possible de calculer les centiles avec un niveau de confiance suffisant.

3.14.3. Concentrations de référence

Tableau 36 : Concentrations de référence pour les orthophosphates (LQ/2max : 0,03 mg/l)

PO4 (mg/l)		
Carbonates		
médiane	<0.03	
centile 10	<0.03	
Q1	<0.03	
Q3	<0.06	
centile 90	0.11	
Nb Qualitomètres	294	
Nb Analyses	1228	
Silicates	hors Trias	Trias
médiane	<0.03	<0.06
centile 10	<0.03	<0.03
Q1	<0.03	<0.03
Q3	<0.06	0.11
centile 90	0.13	0.18
Nb Qualitomètres	98	162
Nb Analyses	265	265

PO4 (mg/l)		
Sédimentaires mixtes		
médiane	<0.03	
centile 10	<0.03	
Q1	<0.03	
Q3	<0.03	
centile 90	<0.06	
Nb Qualitomètres	990	
Nb Analyses	2060	
Sédimentaire ancien		
médiane	<0.06	
centile 10	<0.03	
Q1	<0.03	
Q3	0.09	
centile 90	0.16	
Nb Qualitomètres	32	
Nb Analyses	67	
Plutonique		
médiane	<0.03	
centile 10	<0.03	
Q1	<0.03	
Q3	<0.06	
centile 90	0.15	
Nb Qualitomètres	373	
Nb Analyses	748	
Métamorphique		
médiane	<0.06	
centile 10	<0.03	
Q1	<0.03	
Q3	0.15	
centile 90	0.23	
Nb Qualitomètres	359	
Nb Analyses	535	
Volcanique		
médiane	0.11	
centile 10	<0.03	
Q1	0.07	
Q3	0.22	
centile 90	0.29	
Nb Qualitomètres	43	
Nb Analyses	88	

On notera des concentrations plus fortes attendues en domaine volcanique et en zone de socle, notamment le Massif armoricain, le Massif central et le Morvan. La craie du Séno-Turonien est également à investiguer. Compte-tenu de l'exposition de cet aquifère aux épandages et engrais, une origine mixte est possible. En effet certains facies crayeux peuvent contenir des minéraux phosphatés (craie du Séno-Turonien, craie du Cénomanién). Il convient donc de s'assurer que les concentrations en orthophosphates élevées sont bien associées à une origine naturelle avec la présence de niveaux géologiques phosphatés (médiane à 0,07 mg/l pour les aquifères crayeux).

Tableau 37 : Concentrations de référence pour les orthophosphates dans les aquifères de socle (LQ/2max : 0,03 mg/l)

Socle	Pyrénées	Alpes	Armoricain	Massif central	Morvan	Vosges
médiane	<0.03	<0.03	0.07	0.07	0.11	<0.06
centile 10	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.06	<0.03
Q1	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	0.07	<0.03
Q3	<0.06	<0.03	0.11	0.16	0.19	0.09
centile 90	0.15	0.02	0.15	0.25	0.25	0.14
Nb Qualitomètres	83	199	44	408	27	33
Nb Analyses	231	442	77	541	28	36

3.15. SULFATES

3.15.1. Données utilisées

Pour les sulfates, la période analysée s'étend de 2004 à 2014 soit près de 15500 analyses pour l'ensemble du jeu de données en appliquant une limite de quantification à 2,5 mg/L (hors qualitomètres contaminés par des phytosanitaires et des polluants organiques).

Les données présentent une forte proportion de concentrations quantifiées (ie > LQ).

Tableau 38 : Taux de détection par lithologie (LQ max : 2,5 mg/L)

Lithologie	Nombre d'observation	% Quantifié
Carbonates	2698	100%
Métamorphique	3262	96%
Plutonique	2044	96%
Sédiment ancien	159	100%
Sédimentaires mixtes	4177	99%
Silicates	1294	97%
Volcanique	1081	82%

3.15.2. Traitement des données

Pour les faciès sédimentaires, le test non-paramétrique de Kruskal-Wallis ne montre pas de différence de distribution pour les concentrations en sulfates dans les aquifères silicatés et carbonatés ainsi que pour les faciès sédimentaires anciens. Ainsi une seule gamme de concentration en sulfates sera proposée pour les aquifères sédimentaires.

Il en est de même entre les faciès plutoniques et métamorphiques pour lesquels le test ne montre pas de différence significative sur l'ensemble des données. On note néanmoins une différence selon les massifs de socle. Ainsi des gammes de concentrations ont été calculées pour les différents massifs. Le Massif armoricain étant peu représenté en termes d'observations non influencées par des pressions anthropiques, il n'est pas possible de calculer de concentrations de référence.

3.15.3. Concentrations de référence

Tableau 39 : Concentrations de référence pour les sulfates (LQ/2max : 1,25 mg/l)

SO4 (mg/l)	
Sédimentaire (Carbonates+ silicates+ sédimentaires mixtes et ancien)	
médiane	11
centile 10	3
Q1	6
Q3	28
centile 90	65
Nb Qualitomètres	2296
Nb Analyses	8299
Socle (Plutonique+ métamorphique)	
médiane	4
centile 10	1
Q1	2
Q3	8
centile 90	17
Nb Qualitomètres	2244
Nb Analyses	5625
Volcanique	
médiane	1.1
centile 10	0.4
Q1	0.5
Q3	2
centile 90	4
Nb Qualitomètres	313
Nb Analyses	1080

Les concentrations de référence sont représentatives des lithologies. Localement des anomalies en sulfate sont observées en raison de la présence de gypse dans les formations sédimentaires sous forme de concrétions ou de bancs massifs. Par exemple, plusieurs formations du Bassin parisien contiennent du gypse comme l'Yprésien et le Lutétien, les sables de Beauchamp, les marnes du Ludien. Dans les aquifères captifs, la mobilisation de sulfates dans les eaux est possible par l'oxydation des sulfures notamment la pyrite.

Tableau 40 : Concentrations pour les sulfates dans les aquifères de socle (LQ/2max : 1,25 mg/l)

Socle (Plutonique+ métamorphique)	Pyrénées	Alpes + Corse	Massif central + Morvan	Vosges
médiane	6	12	2	5
centile 10	1	4	1	3
Q1	3	6	1	3
Q3	11	22	4	8
centile 90	21	46	7	10
Nb Qualitomètres	450	443	1276	69
Nb Analyses	1032	1393	3081	103

Tableau 41 : Concentrations pour les sulfates dans les aquifères karstiques (LQ/2max : 1,25 mg/l)

Carbonates	Karts
médiane	7
centile 10	3
Q1	4
Q3	16
centile 90	42
Nb Qualitomètres	265
Nb Analyses	1283

4. Recommandations pour la mise en œuvre de la directive cadre sur l'eau

4.1. CONTEXTE REGLEMENTAIRE

La circulaire du 23 octobre 2013 relative à « l'application de l'arrêté du 17 décembre 2008 établissant les critères d'évaluation et les modalités de détermination de l'état des eaux souterraines et des tendances significatives et durables de dégradation de l'état chimique des eaux souterraines » définit les modalités d'évaluation de l'état chimique des masses d'eau souterraine.

La DCE et ce texte soulignent que « les masses d'eau souterraine pouvant être hétérogènes tant du point de vue des écoulements souterrains que des pressions, l'état de chaque sous-bassin ou unité d'une même masse d'eau peut être très variable. La DCE ne visant d'ailleurs qu'à donner une image globale de l'état des eaux souterraines, il est parfaitement possible que quelques sous-bassins soient en mauvais état et que l'ensemble de la masse d'eau reste en bon état ».

Ce constat est primordial pour l'évaluation de l'état des masses d'eau et en particulier pour la prise en compte des fonds géochimiques qui n'échappent pas au constat d'hétérogénéité. Il est ainsi délicat de définir pour chaque paramètre une valeur de fond géochimique unique par masse d'eau. Il est en revanche souhaitable de connaître les gammes de concentrations et les valeurs moyennes pour guider, accompagner, justifier l'évaluation de l'état chimique d'une masse d'eau.

4.2. PROPOSITIONS DE CONCENTRATIONS DE REFERENCE

Pour répondre à cette demande, nous proposons d'utiliser les valeurs statistiques présentées dans les tableaux précédents. A partir des données traitées, il est possible de proposer des concentrations de référence pour chacun des paramètres en fonction de la lithologie en tenant compte des valeurs calculées.

Compte-tenu du jeu de données utilisé, il est recommandé d'utiliser le centile 75 (Q3) comme seuil pour les concentrations de référence par lithologie. Cette recommandation pourra évoluer en fonction des retours d'expériences sur les valeurs proposées dans la présente étude et de l'évolution des données disponibles (ADES et rattachement à BDLIsa).

5. Conclusions et perspectives

En proposant des concentrations de référence basées sur les calculs statistiques (Synthèse en annexe 2), cette étude fournit des éléments pour répondre aux exigences réglementaires de la DCE et à la nécessité de tenir compte du fond hydrogéochimique naturel dans l'estimation de l'état chimique des masses d'eau souterraine.

Bien que répondant à un besoin, il convient d'utiliser les valeurs obtenues avec une grande prudence notamment pour les paramètres présentant une forte variabilité.

Tout dépassement de ces concentrations de référence doit être examiné avec précaution et l'origine du dépassement doit être vérifiée. L'enquête à réaliser lors d'un tel dépassement permettra de vérifier le caractère naturel ou anthropique d'une valeur élevée.

Les concentrations naturelles sont par ailleurs très hétérogènes dans le temps comme dans l'espace. Elles fournissent néanmoins des ordres de grandeur fiables et référencés. Toute utilisation devra être systématiquement complétée par une analyse critique des éventuels dépassements de concentration de référence et par la recherche de l'origine d'un tel dépassement.

Ces tests de comparaisons sont essentiellement basés sur le nombre de données disponibles et le nombre d'entités hydrogéologiques et lithologiques décrites par ces données. Ces gammes de concentrations seront donc amenées à évoluer avec le nombre croissant de données, le rattachement des points d'eau aux entités BDLIsa et le raffinement des lithologies drainées. Il est par conséquent recommandé d'actualiser régulièrement ces valeurs, a minima à chaque plan de gestion.

Ce travail constitue donc une première étape pour la définition des fonds hydrogéochimique qui sera fortement consolidée par des études régionales et l'acquisition de données dédiées à la définition du fond hydrogéochimique avec un choix de point d'eau et des méthodes de prélèvements et analytiques adaptés à la caractérisation des concentrations naturelles.

Enfin, pour aller plus loin et pour valider ces données, il est recommandé de tester les valeurs proposées sur les résultats obtenus à partir des réseaux de surveillance DCE. Chaque masse d'eau devra d'ailleurs être liée à un type de lithologie dominante pour une éventuelle systématisation de ces valeurs.

6. Bibliographie

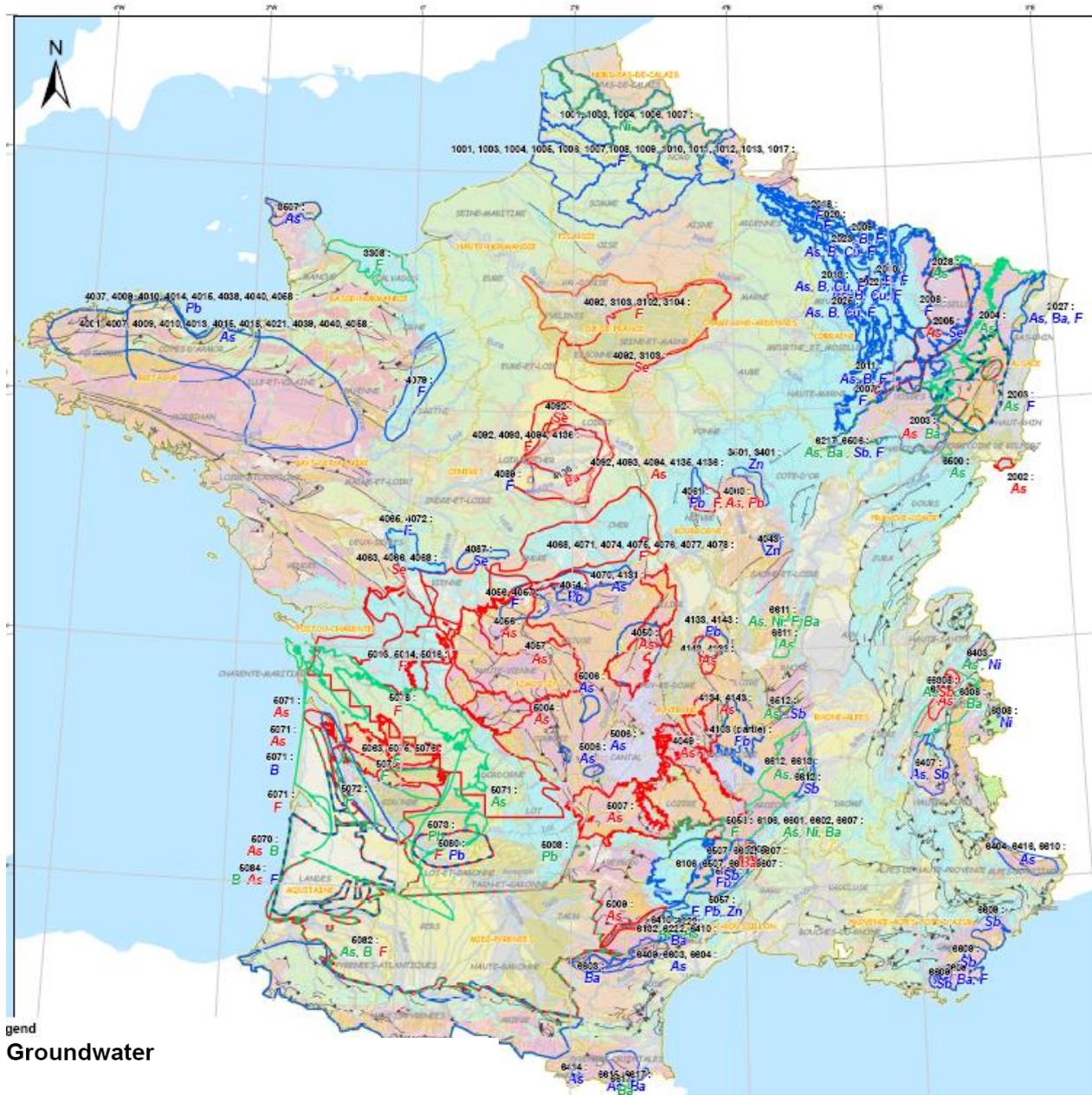
- Anthony, S., Duethmann, D., Turner, T., Carvalho, L., and Spears, B. (2008) Identifying the Gap to meet the Water Framework Directive – Lakes Baseline Defra Project WT0750CSF, Final Report, 59 pp.
- Antweiler, R. C. (2015). Evaluation of Statistical Treatments of Left-Censored Environmental Data Using Coincident Uncensored Data Sets. II. Group Comparisons. *Environ. Sci. Technol.* 49(22): 13439-13446.
- Armandine Les Landes A., Aquilina L., Davy P., Vergnaud-Ayraud V., Le Carlier C. (2014) - Time scales of regional circulation of saline fluids in continental aquifers (Armorican massif, Western France). *Hydrology and Earth System Sciences*.11(6) 6599-6635.
- Ayotte, J.D., Gronberg, J.M., and Apodaca, L.E., 2011, Trace elements and radon in groundwater across the United States, 1992–2003: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2011–5059, 115 p. (Also available at <http://pubs.usgs.gov/sir/2011/5059>.)
- Barbier J. (2004) - Le nickel mobilisable dans les sols de Haute-Marne. Rapport final. BRGM/RP-53490-FR
- Blum A., Chery L., Barbier J. et al. (2002) –Contribution à la caractérisation des états de référence géochimique des eaux souterraines. Outils et méthodologie. Rapport BRGM RP-51549-FR, 5 vol.
- Blum A., F. Wendland, R. Kunkel, M. Coestiers, M. Van Camp, K. Walraevens, R. Gorova, G. Berthold, G. Fritsche, R. Wolter, K. Hinsby, A. Marandi, Z. Simonffy, K. Kadunas, A. Arustiene, J. Griffioen, S. Witczac, J. Hookey, J. Gustafsson (2006) – Natural background levels. State of the art and review of existing methodology. In BRIDGE deliverable D10 “Impact of hydrogeological conditions on pollutant behaviour in groundwater and related ecosystems”.
- Chabart M., Gourcy L., Braibant G. et al. (2006) - Origine des anomalies en sélénium dans les captages AEP du département de la Marne. Première approche. Rapport final. BRGM/RP-54939-FR
- Chery L. (2006) – Guide technique – Qualité naturelle des eaux souterraines – Méthode de caractérisation des états de référence des aquifères français. BRGM Editions, 248p.
- Denis, M., Bernard, D., Vallée, K., and Maillot, H., 2000. Le nickel d'origine géologique dans les eaux alimentaires belges et françaises. *TSM Techniques Sciences Méthodes, génie urbain génie rural* 6, 122-135.
- Ghestem JP, Crouzet C, Girardot N. (2008), Estimation des fonds géochimiques en éléments traces des eaux de surface continentales et des eaux souterraines : cahier des charges pour l'analyse et le prélèvement. Version 0, BRGM/RP-56835-FR, 38 p.
- Ghestem JP (2009), Incertitudes liées à l'échantillonnage : exemples d'estimation sur eau de surface et eau souterraine, BRGM/RP-57922-FR, 81 p, 13 figures, 10 tableaux, 3 annexes.
- Gourcy L., Lions J., Wyns R., Dictor M-C., Brenot A., Ghestem J-P. (2011). Origine du sélénium et compréhension des processus dans les eaux du bassin Seine-Normandie. Rapport final. BRGM/RP-59445-FR.

- Gourcy L., Winckel A., Brugeron A. (2009). Origine du sélénium et compréhension des processus dans les eaux du bassin Seine-Normandie. Rapport d'avancement - Phase 1. Rapport BRGM/RP-57344-FR.
- Gourcy L., Chery L., Lopez B., Auterives C., Brugeron A., Nicolas J., Sedan-Miegemolle O., Surdyk N. (2015) – Appui technique à la conception et la mise en œuvre de la politique de gestion et de protection des eaux souterraines. Rapport final. BRGM/RP-64572-FR. 15 p
- Helsel, D. R. and R. M. Hirsch (2002). Statistical Methods in Water Resources (Chapter A3). Techniques of Water-Resources Investigations of the United States Geological Survey/Book 4, Hydrologic Analysis and Interpretation, U. S. Geological Survey (USGS).
- MEDDE (2015). Arrêté du 27 juillet 2015 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface pris en application des articles R. 212-10, R. 212-11 et R. 212-18 du code de l'environnement. DEVL1513989A. MINISTÈRE DE L'ÉCOLOGIE DU DÉVELOPPEMENT DURABLE ET DE L'ÉNERGIE.
- Mitchell, G. Lockyer, J. and McDonald, A.T. (2001). Pollution hazard from urban nonpoint sources: a GIS-model to support strategic environmental planning in the UK. Technical Report, School of Geography, University of Leeds, UK.
- Shand, P, Edmunds, W M, Lawrence, A R, Smedley, P L, and Burke, S. 2007. The natural (baseline) quality of groundwater in England and Wales. British Geological Survey Research Report No. RR/07/06.
- Smedley, P.L., Griffiths, K., Tyler-Whittle, R., Hargreaves, R, Lawrence, A R, & Besien T. 2003 Baseline Report Series 5: The Chalk Aquifer of Kent and East Surrey British Geological Survey Commissioned Report No. CR/03/033N
- Vallée, K., Bernard, D., Boullenger, C., Briand, G., Cacheux, P., Conte, B., and Maillot, H., 1999. Le nickel dans les aquifères alimentant le bassin Artois-Picardie : cas du champ captant des Ansereuilles. *TSM génie urbain génie rural*, 11, 75-85.
- Wuilleumier A., André L., Cabaret O., et al. (2015) - Projet GAIA – année 1. Collecte des données hydrogéologiques et hydrogéochimiques. Rapport final. BRGM/RP-64850-FR.

Annexe 1

Carte nationale des zones à risques de fond géochimique élevé dans les eaux souterraines

(Rapport RP-55346-FR - 2008)



gend
Groundwater

Area with high natural background and associated confidence level



2003 : number of water body concerned

As High natural background in arsenic

1:2 500 000



Legend

Sedimentary rocks

- Quaternary sediments (1,8 à 0 My)
- Pilo-Pleistocene sediments (5,3 à 0 My)
- Pliocene sediments (5,3 à 1,8 My)
- Miocène sediments (23 à 5,3 My)
- Oligocene sediments (34 à 23 My)
- Eocene and Paleocene sediments (65 à 34 My)
- Cenozoic sediments (65 à 5,3 My)
- Cretaceous sediments (145 à 65 My)
- Jurassic sediments (200 à 145 My)
- Cretaceous and Jurassic sediments (200 à 65 My)
- Tritasic sediments (251 à 200 My)
- Carboniferous and Permian sediments (359 à 251 My)
- Middle Ordovician to Devonian (488 à 359 My)
- Cambrian to middle Ordovician (542 à 481 My)

Plutonic rocks

- Alpine intrusions of Oligocene age (34 à 23 My)
 - Alpine ophiolites : basalts, gabbrs, peridotites (190 à 120 My)
 - Hercynian granodiorites and granites (359 à 271 My)
 - Hercynian diorites and tonalites (385 à 355 My)
 - Variscan ophiolites of Ordovician to Devonian age (488 à 398 My)
 - Gneiss and granites Cambrian to Ordovician age (542 à 444 My)
- Volcanic rocks**
- Volcanism of Tertiary to Quaternary age (65 à 0 My)
 - Cenozoic volcanism and intrusion of Esterel (34 à 23 My)
 - Lava and tuff of Carboniferous to Permian age (418 à 251 My)
 - Lava and tuff of middle Ordovician to Silurian age (472 à 416 My)
 - Lava, tuff, microgranite of Cambrian to early Ordovician age (542 à 472 My)



Annexe 2

Synthèse des concentrations de référence proposées par élément

Recommandations

Les concentrations de référence proposées dans la présente étude sont basées sur des calculs statistiques réalisées sur les données bancarisées dans la base de données ADES. La fiabilité des concentrations de référence proposées est essentiellement basée sur le nombre d'analyses disponibles et le nombre d'entités hydrogéologiques et lithologiques décrites par ces données.

Cette étude fournit des propositions de concentrations pour répondre aux exigences réglementaires de la DCE et à la nécessité de tenir compte du fond hydrogéochimique naturel dans l'estimation de l'état chimique des masses d'eau souterraine.

Les concentrations naturelles sont par ailleurs très hétérogènes dans le temps comme dans l'espace. Bien que répondant à un besoin, il convient d'utiliser les valeurs obtenues avec une grande prudence notamment pour les paramètres présentant une forte variabilité.

Ce travail constitue donc une première étape pour la définition des fonds hydrogéochimique qui sera fortement consolidée par des études régionales et l'acquisition de données dédiées à la définition du fond hydrogéochimique avec un choix de point d'eau et des méthodes de prélèvements et analytiques adaptés à la caractérisation des concentrations naturelles.

Ces gammes de concentrations seront donc amenées à évoluer avec le nombre croissant de données, le rattachement des points d'eau aux entités BDLIsa et le raffinement des lithologies drainées. Il est par conséquent recommandé d'actualiser régulièrement ces valeurs, a minima à chaque plan de gestion.

Cette étude fournit des ordres de grandeur fiables et référencés. Toute utilisation devra être systématiquement complétée par une analyse critique des éventuels dépassements de concentration de référence et par la recherche de l'origine d'une telle valeur.

Eléments traces

Aluminium (µg/L)		Domaine spécifique	
Lithologie			
Carbonates + sédimentaires mixtes + Silicates		Trias (principalement Grès des Vosges)	
médiane	10	24	
centile 10	<3	5	
Q1	5	9	
Q3	20	63	
centile 90	50	100	
Nb Qualitomètres	475	97	
Nb Analyses	668	167	
Socle (plutonique + métamorphique)		Massif des Alpes + Corse+ Pyrénées	Massif armoricain+ Massif central + Morvan + Vosges
médiane		13	30
centile 10		<3	8
Q1		6	14
Q3		25	76
centile 90		79	161
Nb Qualitomètres		136	561
Nb Analyses		182	970
Volcanique			
médiane	11		
centile 10	<3		
Q1	8		
Q3	19		
centile 90	30		
Nb Qualitomètres	47		
Nb Analyses	54		
Alluvial			
		Nombre de données insuffisant – risque de fond hydrogéochimique élevé en raison des mobilisations particulières	

Arsenic (µg/L)		Domaine spécifique									
Carbonates											
médiane	1										
centile 10	<1										
Q1	<1										
Q3	1										
centile 90	1										
Nb Qualitomètres	494										
Nb Analyses	850										
Silicates +sédimentaires mixtes	(hors Trias)	Réduit (hors Trias)	Trias	Trias (réduit)							
médiane	1	<1	<1	<1	1						
centile 10	<1	<1	<1	<1	<1						
Q1	<1	<1	<1	<1	<1						
Q3	1	2	3	3	3						
centile 90	4	18	10	16	16						
Nb Qualitomètres	552	75	256	35	35						
Nb Analyses	1110	277	724	117	117						
risque de fond géochimique élevé à définir (Grès du Trias: GTI, Vosges...)											
						Sédimentaire ancien					
						médiane	1				
						centile 10	<1				
						Q1	<1				
						Q3	1				
						centile 90	5.2				
						Nb Qualitomètres	45				
Nb Analyses	72										

Arsenic (µg/L)	Hors Domaine spécifique	Domaine spécifique		
		Pyrénées	Massif central	Alpes
Plutonique				
médiane	1	5	5	7
centile 10	<1	1	<1	1
Q1	1	1	1	3
Q3	1	10	7	12
centile 90	3.3	17	9	23
Nb Qualitomètres	88	39	55	82
Nb Analyses	141	84	148	189
Métamorphique		Pyrénées		
médiane	1	1		
centile 10	<1	<1		
Q1	<1	1		
Q3	4	2		
centile 90	10	7		
Nb Qualitomètres	840	202		
Nb Analyses	1197	365		
Volcanique				
médiane	1			
centile 10	<1			
Q1	<1			
Q3	1			
centile 90	2			
Nb Qualitomètres	144			
Nb Analyses	191			

Baryum (µg/L)		Domaine spécifique		
Lithologie				
Carbonates				
médiane	15			
centile 10	5			
Q1	8			
Q3	27			
centile 90	50			
Nb Qualitomètres	202			
Nb Analyses	262			
Silicates + Sédimentaires mixtes + ancien		Hors Trias	Grès et silicates du Trias	
médiane	27		88	
centile 10	7		33	
Q1	16		57	
Q3	49		152	
centile 90	78		442	
Nb Qualitomètres	191		145	
Nb Analyses	256		233	
Plutonique + métamorphique			Alpes	Vosges
médiane	12		39	30
centile 10	<5		20	5
Q1	<5		22	8
Q3	30		90	41
centile 90	76		170	73
Nb Qualitomètres	422		23	14
Nb Analyses	616		42	14
Volcanique				
médiane	<5	faible nb de données		
centile 10	<5			
Q1	<5			
Q3	5	Le fond hydrogéochimique		
centile 90	70	est très variable – à définir		
Nb Qualitomètres	15	localement		
Nb Analyses	15			
Alluvial		Alluvions vosgiennes et rhénanes présentent un fond hydrogéochimique élevé à préciser avec un jeu de données adapté (100 à 250 µg/L)		

Evaluation des concentrations de référence des fonds hydrogéochimiques des eaux souterraines

Bore (µg/L)		Domaine spécifique	
Lithologie			
Carbonates		Bassin Aquitain	
médiane	14	jeu de données insuffisant	
centile 10	<LQ		
Q1	6		
Q3	33		
centile 90	63.5		
Nb Qualitomètres	311		
Nb Analyses	576		
Silicates + sédimentaire mixte		Sables	Bassin Aquitain
médiane	5	60	51
centile 10	<LQ	23	13
Q1	<LQ	35	27
Q3	20	160	120
centile 90	59.9	292	288
Nb Qualitomètres	454	68	29
Nb Analyses	684	256	138
Sédimentaire ancien			
médiane	30		
centile 10	9		
Q1	11		
Q3	51		
centile 90	66		
Nb Qualitomètres	24		
Nb Analyses	34		
Plutonique + Métamorphique		Massif armoricain	
médiane	3	36	
centile 10	<LQ	9	
Q1	<LQ	11	
Q3	9	59	
centile 90	23.5	71	
Nb Qualitomètres	788	15	
Nb Analyses	913	23	
Volcanique		Hors venues hydrothermales	
médiane	<LQ		
centile 10	<LQ		
Q1	<LQ		
Q3	<LQ		
centile 90	6		
Nb Qualitomètres	241		
Nb Analyses	286		

Cuivre (µg/L)			
Lithologie			
Carbonates		Domaine spécifique	
médiane	<LQ		
centile 10	<LQ		
Q1	<LQ		
Q3	<LQ		
centile 90	1.3		
Nb Qualitomètres	74		
Nb Analyses	174		
Silicates et sédimentaires mixtes		Faciès du Trias (GTI, Buntsandstein)	Localement
médiane	<LQ	<LQ	
centile 10	<LQ	<LQ	à définir avec un jeu de données adapté
Q1	<LQ	<LQ	
Q3	<LQ	1.1	
centile 90	2.4	3.3	
Nb Qualitomètres	63	101	
Nb Analyses	108	106	
Sédimentaire ancien	jeu de données insuffisant		
Métamorphique + Plutonique		Corse	Pyrénées
médiane	<LQ	Aquifères granitiques : jeu de données insuffisant	
centile 10	<LQ		
Q1	<LQ		
Q3	9.7		
centile 90	22		
Nb Qualitomètres	42		
Nb Analyses	111		
Volcanique			
médiane	<LQ		
centile 10	<LQ		
Q1	<LQ		
Q3	<LQ		
centile 90	<LQ		
Nb Qualitomètres	8		
Nb Analyses	31		

Nickel (µg/L)				
Lithologie		<u>Domaine spécifique</u>		
Carbonates + silicates + sédimentaires mixtes		Craie du Séno-Turonien		
médiane	<1	Fond géochimique élevé à définir		
centile 10	<LQ			
Q1	<LQ			
Q3	2			
centile 90	4			
Nb Qualitomètres	658			
Nb Analyses	1691			
Sédimentaire ancien				
médiane	3.5			
centile 10	<1			
Q1	2			
Q3	6			
centile 90	6.5			
Nb Qualitomètres	8			
Nb Analyses	18			
Plutonique		Massif armoricain	Corse	
médiane	<1	3.3	nb données insuffisant	
centile 10	<1	<1		
Q1	<1	1		
Q3	<1	6		
centile 90	2	10		
Nb Qualitomètres	126	31		
Nb Analyses	282	87		
Métamorphique		Massif armoricain	Massif corse	Pyrénées
médiane	<1	3	11	<1
centile 10	<1	<1	6	<1
Q1	<1	<1	6.5	<1
Q3	1	7	18	3
centile 90	6	13	40	6
Nb Qualitomètres	508	64	22	48
Nb Analyses	1156	183	47	130
Volcanique				
médiane	<1			
centile 10	<1			
Q1	<1			
Q3	<1			
centile 90	<1			
Nb Qualitomètres	137			
Nb Analyses	172			

Sélénium (µg/L)	
Toutes lithologies	
médiane	<1
centile 10	<1
Q1	<1
Q3	<1
centile 90	<1
Nb Qualitomètres	2513
Nb Analyses	3899

Zinc (µg/L)		
Lithologie		
Carbonates		
	médiane	<5
	centile 10	<5
	Q1	<5
	Q3	<5
	centile 90	6
	Nb Qualitomètres	129
	Nb Analyses	254
Silicates		
	médiane	<5
	centile 10	<5
	Q1	<5
	Q3	9
	centile 90	24
	Nb Qualitomètres	114
	Nb Analyses	154
Sédimentaires mixtes		
	médiane	<5
	centile 10	<5
	Q1	<5
	Q3	7
	centile 90	20
	Nb Qualitomètres	119
	Nb Analyses	154
Métamorphique + Plutonique		
	médiane	<5
	centile 10	<5
	Q1	<5
	Q3	<5
	centile 90	22
	Nb Qualitomètres	191
	Nb Analyses	273
Volcanique		
	médiane	<5
	centile 10	<5
	Q1	<5
	Q3	<5
	centile 90	<5
	Nb Qualitomètres	13
	Nb Analyses	36

Fer et Manganèse

Fe (µg/L)	Carbonates	Sédimentaires mixtes + sédimentaires anciens + silicates
médiane	<5	17
centile 10	<5	<5
Q1	<5	<5
Q3	7	214
centile 90	21	1493
Nb Qualitomètres	35	112
Nb Analyses	294	487

Mn (µg/L)	Carbonates	Sédimentaires mixtes + silicates
médiane	<2.5	9
centile 10	<2.5	<2.5
Q1	<2.5	<2.5
Q3	<2.5	31
centile 90	<2.5	99
Nb Qualitomètres	36	111
Nb Analyses	290	521

Fluor

Fluor (mg/l)			
Carbonates + sédimentaire mixtes			
médiane	0.05		
centile 10	<0.05		
Q1	0.05		
Q3	0.09		
centile 90	0.17		
Nb Qualitomètres	1874		
Nb Analyses	4695		
Silicates			
médiane	0.05		
centile 10	<0.05		
Q1	<0.05		
Q3	0.14		
centile 90	0.3		
Nb Qualitomètres	416		
Nb Analyses	1155		
Plutonique		Corse	Pyrénées
médiane	0.05	0.16	0.07
centile 10	<0.05	0.06	<0.05
Q1	0.05	0.09	0.05
Q3	0.09	0.29	0.11
centile 90	0.18	0.61	0.19
Nb Qualitomètres	728	67	132
Nb Analyses	1290	94	284
Métamorphique			
médiane	0.05		
centile 10	<0.05		
Q1	<0.05		
Q3	0.07		
centile 90	0.11		
Nb Qualitomètres	1408		
Nb Analyses	2201		
Volcanique			
médiane	<0.05		
centile 10	<0.05		
Q1	<0.05		
Q3	0.05		
centile 90	0.08		
Nb Qualitomètres	402		
Nb Analyses	845		

Eléments Majeurs

Cl (mg/l)			
Carbonates + sédimentaires mixtes		Plutonique + Métamorphique	
médiane	2	médiane	3
centile 10	1	centile 10	1
Q1	1	Q1	2
Q3	4	Q3	5
centile 90	12	centile 90	12
Nb Qualitomètres	612	Nb Qualitomètres	1612
Nb Analyses	1619	Nb Analyses	6217
Silicates		Volcanique	
médiane	4	médiane	2
centile 10	2	centile 10	1
Q1	2	Q1	2
Q3	13	Q3	3
centile 90	30	centile 90	4
Nb Qualitomètres	377	Nb Qualitomètres	338
Nb Analyses	1282	Nb Analyses	1121
Sédimentaire ancien			
médiane	2		
centile 10	1		
Q1	1		
Q3	7		
centile 90	19		
Nb Qualitomètres	69		
Nb Analyses	155		

Chlorures (mg/l)						
Socle (Plutonique + Métamorphique)	Pyrénées	Alpes	Corse	Massif central	Morvan	Vosges
médiane	1	1	18	3	4	2
centile 10	1	<1	7	2	3	1
Q1	1	<1	10	2	3	1
Q3	2	1	34	5	8	3
centile 90	5	3	65	7	14	5
Nb Qualitomètres	450	216	236	1322	42	65
Nb Analyses	1034	1151	373	3459	80	97

SO4 (mg/l)	
Sédimentaire (Carbonates+ silicates+ sédimentaires mixtes et ancien)	
médiane	11
centile 10	3
Q1	6
Q3	28
centile 90	65
Nb Qualitomètres	2296
Nb Analyses	8299
Socle (Plutonique+ métamorphique)	
médiane	4
centile 10	1
Q1	2
Q3	8
centile 90	17
Nb Qualitomètres	2244
Nb Analyses	5625
Volcanique	
médiane	1.1
centile 10	0.4
Q1	0.5
Q3	2
centile 90	4
Nb Qualitomètres	313
Nb Analyses	1080

Ammonium et orthophosphates

NH4 (mg/l)					
Carbonates		Silicates		Sédimentaires mixtes	
médiane	< 0.025	médiane	< 0.025	médiane	< 0.025
centile 10	< 0.025	centile 10	< 0.025	centile 10	< 0.025
Q1	< 0.025	Q1	< 0.025	Q1	< 0.025
Q3	< 0.025	Q3	0.1	Q3	0.1
centile 90	< 0.025	centile 90	0.3	centile 90	0.2
Nb Qualitomètres	30	Nb Qualitomètres	66	Nb Qualitomètres	43
Nb Analyses	906	Nb Analyses	548	Nb Analyses	444

PO4 (mg/l)		
Carbonates		
médiane	<0.03	
centile 10	<0.03	
Q1	<0.03	
Q3	<0.06	
centile 90	0.11	
Nb Qualitomètres	294	
Nb Analyses	1228	
Silicates		
	hors Trias	Trias
médiane	<0.03	<0.06
centile 10	<0.03	<0.03
Q1	<0.03	<0.03
Q3	<0.06	0.11
centile 90	0.13	0.18
Nb Qualitomètres	98	162
Nb Analyses	265	265
Sédimentaires mixtes		
médiane	<0.03	
centile 10	<0.03	
Q1	<0.03	
Q3	<0.03	
centile 90	<0.06	
Nb Qualitomètres	990	
Nb Analyses	2060	
Sédimentaire ancien		
médiane	<0.06	
centile 10	<0.03	
Q1	<0.03	
Q3	0.09	
centile 90	0.16	
Nb Qualitomètres	32	
Nb Analyses	67	
Plutonique		
médiane	<0.03	
centile 10	<0.03	
Q1	<0.03	
Q3	<0.06	
centile 90	0.15	
Nb Qualitomètres	373	
Nb Analyses	748	
Métamorphique		
médiane	<0.06	
centile 10	<0.03	
Q1	<0.03	
Q3	0.15	
centile 90	0.23	
Nb Qualitomètres	359	
Nb Analyses	535	
Volcanique		
médiane	0.11	
centile 10	<0.03	
Q1	0.07	
Q3	0.22	
centile 90	0.29	
Nb Qualitomètres	43	
Nb Analyses	88	

Annexe 3

Statistiques descriptives par qualitomètres et entités BDLisa

(voir CD-rom)

Recommandations

Les tableaux de statistiques descriptives par entités hydrogéologiques sont donnés à titre indicatif. Ces valeurs sont calculées à partir des extractions ADES sans distinction hydrogéochimique.

Il est à noter qu'une MESO ou entité BDLISA de niveaux 1 ou 2 peut présenter plusieurs lithologies en raison des hétérogénéités géologiques. Le travail de la présente étude a donc été réalisé à l'échelle de la BDLisa de niveau 3. Cette échelle de travail ne permet pas de rendu cartographique lisible à l'échelle de la France. Ainsi l'ensemble des calculs réalisés est rendu sous forme de tableaux fournis en annexe au format numérique (CD-ROM).

Une masse d'eau ou entités hydrogéologiques de niveau 1 ou 2 peut présenter différentes valeurs de fond hydrochimique en fonction de la diversité de la lithologie (aquifère multicouche) et du contexte hydrogéologique (nappe libre/captive). Ces valeurs ne représentent pas les concentrations de fond hydrogéochimique pour ces entités.

Des concentrations élevées peuvent illustrer une zone de fond hydrogéochimique qu'il convient de confirmer en validant l'origine naturelle de l'élément. Toutes interprétations de ces données nécessitent une étude spécifique à l'échelle de la masse d'eau (analyse des données et contexte hydrogéochimique et anthropique).

Le rattachement des entités BDLisa aux masses d'eau est incomplet au moment de la réalisation de cette étude, l'exploitation des tableaux ci-après est donc limitée aux entités BDLisa.



Centre scientifique et technique
Direction Eau Environnement Ecotechnologies
3, avenue Claude-Guillemin
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34
www.brgm.fr