



Etude par approche globale des fonds hydrogéochimiques des eaux souterraines sur le bassin Loire-Bretagne

Rapport final

BRGM/RP-67573-FR
décembre 2017



Géosciences pour une Terre durable

brgm

Etude par approche globale des fonds hydrogéochimiques des eaux souterraines sur le bassin Loire- Bretagne

Rapport final

BRGM/RP-67573-FR
Décembre 2017

Étude réalisée dans le cadre des projets de recherche du BRGM

**N. Devau, Lions J., Schomburgk S., Bertin C., Blanc, P., Mathurin F., Thinon-Larminach M.,
Lucassou F., Le Guern C., Tourlière B., Doney C., Salquebre D., Chretien P., Boisson A., Sedan O.,
Gourcy L.**

Vérificateur :

Nom : C. Auterives

Fonction : Responsable de
programme POL29

Date : 08/01/2018

Signature :



Approbateur :

Nom : F. Garrido

Fonction : Directeur adjoint

Date : 22/01/18

Signature :



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

Mots-clés : eaux souterraines, éléments dissous, fond hydrogéochimique, Bassin Loire-Bretagne

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

Devau N., Lions J., Schomburgk S., Bertin C., Blanc, P., Mathurin F., Thinon-Larminach M., Lucassou F., Le Guern C., Tourlière B., Doney C., Salquebre D., Chretien P., Boisson A., Sedan O., Gourcy L. (2017) – Etude par approche globale des fonds hydrogéochimiques des eaux souterraines sur le bassin Loire-Bretagne. BRGM/RP-67573-FR, 192 p., 82 ill., 4 ann.

Synthèse

La caractérisation des fonds hydrogéochimiques naturels est nécessaire pour distinguer les éléments majeurs, mineurs et traces naturellement présents dans le milieu de ceux résultant d'une activité anthropique.

Le projet de recherche et développement mené par le BRGM avec l'appui de l'agence de l'eau Loire-Bretagne a pour objectif de pouvoir définir les gammes de concentrations naturelles d'un élément dans les eaux souterraines, c'est-à-dire acquises 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.

Dans le cadre de la présente étude, on s'est attaché à caractériser les concentrations naturelles en travaillant à une échelle régionale. Différentes méthodes peuvent être appliquées pour évaluer les fonds hydrogéochimiques naturels en 21 éléments dissous (Al, As, Ba, B, Cd, Cr, Cu, F, Fe, Hg, Mn, Ni, P_T, Pb, Sb, Se, Zn, NH₄, Cl, NO₃, SO₄). L'approche choisie, adaptée à l'échelle de travail, est une approche statistique globale. Pour une meilleure gestion des données et pour faciliter le traitement, le bassin a été découpé en trois domaines géologiques, à savoir le Massif central, le sud du Bassin parisien et le Massif armoricain. La méthode développée sur l'ensemble du bassin Loire-Bretagne s'est déroulée en plusieurs étapes :

Inventaire des données

La première étape de l'analyse est l'inventaire des données disponibles et exploitables pour l'étude, ainsi que le choix des facteurs et des contextes prioritaires ou pertinents pour la caractérisation du fond hydrogéochimique.

Les entités aquifères utilisées pour les formations sédimentaires sont les entités BDLISA. En zone de socle, les entités ciblées correspondent plutôt à des groupes lithologiques/typologiques. Les points d'eau utilisés pour le traitement statistique ont été systématiquement rattachés aux entités définies. Toutes les analyses statistiques réalisées dans l'étude ont été faites à partir des données disponibles sur le portail national ADES.

L'environnement de chaque point a été déterminé à partir des bases existantes (CORINE Land Cover, BASIAS, registre des émissions polluantes, ICPE, STEU, BASOL, RSDE) afin de définir les éventuelles pressions exercées.

Pour permettre de définir des entités hydrogéochimiques, l'inventaire minier et la carte géologique (1 : 50000 ou 1 : 1 000 000) ont été utilisés. Les données ont été rapportées à des unités hydrologiques ou des bassins versants calculés définis comme des unités de bassin versant divisées longitudinalement par la rivière principale puis, en sous-unités intégrant un ou plusieurs petits tributaires situés sur la même rive. Cette unité de travail a été utilisée uniquement pour déterminer les pressions exercées au niveau de chacun des points d'observation.

Synthèse des informations existantes

Une synthèse permettant d'identifier au préalable des secteurs qui se distinguent par leurs concentrations élevées en éléments traces dissous a été faite par les hydrogéologues des directions régionales du BRGM à partir de données et informations disponibles. Cette étape a également permis de sélectionner les secteurs pour lesquels des données supplémentaires seraient nécessaires.

Sur le **Massif armoricain**, les secteurs à fortes anomalies sont les domaines cadomien normano-breton et varisque médio-armoricain occidental. Les éléments les plus fréquemment reconnus comme pouvant être retrouvés en concentrations élevées dans les eaux souterraines sont l'arsenic, le cuivre, le nickel, le plomb, l'antimoine et le sulfate.

Pour le **Massif central** en Auvergne, les domaines de socle sont les plus concernés par des anomalies de fond hydrogéochimique. Là encore les éléments qui ressortent le plus souvent sont le cuivre, le plomb et le zinc. L'aluminium est également souvent cité. Les formations sédimentaires présentent une problématique d'ammonium et de manganèse (pour les secteurs en condition semi-réductrice ou réductrice).

En Bourgogne, ce sont les granitoïdes du Morvan qui présentent le plus de secteurs avec anomalies géochimiques, principalement concernant l'arsenic, le baryum, le fluorure, le plomb et le zinc. On note une problématique phosphore, baryum et zinc pour les alluvions de ce secteur.

Le Limousin est concerné par des fonds hydrogéochimiques élevés dans les formations de socle. Les éléments cités le plus fréquemment sont l'arsenic, le nickel, l'antimoine, le plomb et le sélénium.

Pour les formations sédimentaires du **bassin de Paris**, ce sont le fluorure et le sélénium qui sont le plus régulièrement cités comme présentant des teneurs élevées d'origine géogénique.

Campagnes de prélèvements et analyses complémentaires

Une centaine de points d'eau ont été prélevés afin de compléter les données et informations disponibles. Une analyse des éléments majeurs, mineurs et traces a été réalisée pour ces eaux prélevées en avril-mai 2017. L'interprétation globale des données n'est pas pertinente car les points se répartissent sur la totalité du bassin Loire-Bretagne, concernant les 3 grands domaines étudiés de grande hétérogénéité hydrogéochimique. Les résultats ont été classés par contextes hydrogéologiques : alluvial (4 points d'eau – PE – uniquement en Auvergne), sédimentaire (54 PE), volcanique (3 PE) et socle (31 PE et pas d'échantillon prélevé dans le socle du Morvan). Statistiquement (par ACP) NO₃, K et COD présentent une certaine dépendance et semblent liés au Pb, Cu et Zn. On confirme ainsi que les pressions agricoles pourraient représenter un certain apport de cuivre et zinc pouvant potentiellement atteindre la nappe. Une relation ressort particulièrement bien entre les orthophosphates et le vanadium. Le vanadium est souvent présent dans les gisements de phosphore et se retrouve comme impuretés présentes dans les engrais minéraux phosphatés. L'association de ces deux éléments peut être liée à la présence d'un fond hydrogéochimique naturel comme à une pression d'origine agricole.

Les eaux des aquifères de socle du Massif central se distinguent de par leurs concentrations élevées en Ag, Th, U, As, Sb. Les eaux des aquifères de socle du Massif armoricain présentent plus souvent des caractéristiques de milieux réducteurs avec de fortes concentrations en Mn. La proximité de la mer se fait sentir sur les concentrations en sodium et chlorure.

Analyse thermodynamique des données

Cette étude thermodynamique exploratoire vise à mettre en évidence les équilibres minéraux principaux qui contrôlent la composition des solutions. En fonction des éléments considérés, ce travail permet d'établir des valeurs types ou des valeurs limites de concentrations, des tendances d'évolution pour les éléments contrôlés par les équilibres minéraux/solution. Il vise également à établir des liens entre concentrations et lithologie. Le travail a été réalisé sur une sélection de 115 985 analyses, extraits de la base de données ADES. Cette approche a permis de montrer que certains éléments sont contrôlés en solution par une phase minérale unique ; Si (silice

amorphe), Al (gibbsite μ cristalline), Ba (barite) et Mg (dolomite). Au contraire, certains éléments ne montrent pas un contrôle avéré par une phase minérale, Hg, S(-6), F, As, N, Se et Fe(+3).

L'étude permet également de mettre en évidence *i)* certaines valeurs correspondent en fait à des valeurs limites (quantification, détection) et non à des concentrations (comme pour le Cd, Sb, ...), *ii)* que les analyses du fer, au moins pour les milieux oxydés, sont probablement polluées par une fraction importante de particulaire et *iii)* qu'un petit groupe de concentrations présente des valeurs de 3 ordres de grandeurs sous les valeurs moyennes sans explication particulière. Des artefacts analytiques ou de bancarisation peuvent être proposés pour expliquer cela.

Analyse statistique des données

La première étape de l'analyse statistique des concentrations de référence a été de définir si la concentration au sein d'un point d'eau est influencée par : *i)* une pression diffuse agricole et/ou urbaine, *ii)* une pression de fertilisation organique et/ou phosphatée ou *iii)* une pression liée à la présence d'un site pouvant être une source de contamination ponctuelle au sein du bassin versant.

Afin de caractériser une pression **d'origine anthropique diffuse ou ponctuelle**, trois sources d'informations ont été utilisées : *i)* la couverture Corine Land Cover pour caractériser la pression agricole et urbaine diffuse, *ii)* la typologie des exploitations agricoles inventoriées à l'échelle communale pour caractériser la pression de fertilisation organique et phosphatée et *iii)* les bases de données BASIAS, BASOL et ICPE pour caractériser la pression anthropique ponctuelle. Chacune de ces sources d'informations a été utilisée pour construire des variables explicatives discrètes permettant d'attribuer une propriété catégorielle aux mesures de concentrations en éléments majeurs, mineurs et traces extraites d'ADES. Puis des traitements statistiques univariés ont été employés pour déterminer si la distribution des concentrations entre ces catégories diffère significativement ou non. Les traitements statistiques ont été réalisés indépendamment pour chacune des variables discrètes.

Pour le **Massif central**, les éléments Ba, B, Cd, Cl, F, NO₃, phosphore total (P_T) et SO₄ ont des concentrations significativement plus élevées pour les points d'eau représentant les zones urbaines. Ce sont les éléments Cu, Fe, Ni et Pb qui présentent les plus fortes concentrations en zones agricoles.

Pour le **Bassin parisien**, pour Al, As, B, Ba, Cl, F, Mn, NH₄, Ni et Zn, les concentrations aux points d'eau appartenant à la zone urbaine sont significativement différentes de celles mesurées dans au moins une autre zone. Dans les zones agricoles ce sont les éléments Al, As, Ni, NO₃ et Zn qui ressortent.

Dans le **Massif armoricain**, la zone urbaine est caractérisée par des concentrations plus élevées en Ba, B, Cl, F, Pb, P_T et SO₄ alors que la zone agricole présente des concentrations relativement plus fortes pour le fer et le manganèse.

Une analyse plus fine a été menée pour caractériser l'impact des activités agricoles sur la modification de la concentration en élément majeurs, mineurs et traces dans les eaux souterraines. Le test de Kruskal-Wallis a été utilisé pour déterminer si les concentrations en éléments majeurs, mineurs ou traces sont différentes entre les points d'eau sous l'influence d'une pression de fertilisation (phosphatée et/ou organique) comparativement aux autres points d'eau. Pour cela, des informations sur la typologie des exploitations agricoles ont été définies à l'échelle de la commune. Son application a permis de calculer les volumes de production de fertilisants organiques issus de l'élevage pour l'ensemble des communes présentes sur le territoire Loire-Bretagne. Cette méthodologie permet également de définir les volumes de consommation

d'engrais phosphatés utilisés par l'ensemble des exploitations agricoles présentes au sein d'une commune. Il a ainsi été possible de calculer, pour chacune des communes du territoire Loire-Bretagne, une pression de fertilisation organique et phosphatée. Les bassins versants ont été triés et rassemblés en deux groupes, ceux dont le volume de production d'engrais organique est inférieur à la valeur médiane et ceux dont le volume de production est supérieur à la valeur médiane. Une démarche similaire a été mise en place pour transformer les valeurs quantitatives d'utilisation d'engrais phosphatés. Ces deux variables explicatives discrètes ont été combinées afin de définir une pression de fertilisation globale à la fois issue de l'épandage d'engrais organiques et de l'application d'engrais phosphatés. Ces informations définies à l'échelle du bassin versant ont ensuite été rattachées aux points d'eau.

Similairement à la méthodologie développée pour étudier la pression anthropique diffuse, un traitement statistique univarié hiérarchisé non paramétrique (test de Kruskal-Wallis) a été employé pour déterminer si les points d'eau sous influence d'une **pression anthropique ponctuelle** présentent des concentrations en éléments majeurs, mineurs ou traces différentes de celles des autres points d'eau. Il a ainsi été possible de définir une variable explicative discrète comprenant trois catégories définissant si un point d'eau est influencé par au moins un site ICPE, ou par au moins un site référencé dans BASIAS hors site ICPE ou si le point d'eau n'est pas soumis à une pression anthropique ponctuelle.

La deuxième analyse statistique a permis de définir les **entités de fond hydrogéochimique** en regroupant les lithologies ayant des distributions de concentration en élément similaire. Le traitement statistique des données a été centré sur la comparaison de la distribution des concentrations en éléments majeurs, mineurs et traces en fonction des différents contextes lithologiques retenus pour caractériser chacun des trois domaines étudiés (Massif central, Bassin parisien et Massif armoricain). Dans le cas des domaines Massif central et Massif armoricain, les relevés d'indice minier ont également été utilisés pour trier les données de concentration extraites de la base de données ADES. Chacune des sources d'informations (lithologie, indices miniers) a été utilisée pour construire des variables explicatives discrètes permettant d'attribuer une propriété catégorielle aux mesures de concentrations en éléments majeurs, mineurs et traces extraites d'ADES. Puis des traitements statistiques univariés et bivariés hiérarchisés ont été employés pour déterminer si la distribution des concentrations entre ces catégories diffère significativement ou non. Les traitements statistiques ont été réalisés indépendamment pour chacune des variables discrètes.

Dans le cas du **Massif central**, la première variable explicative discrète décrit la lithologie simplifiée du domaine : i) le système alluvial, ii) le système sédimentaire, iii) le système de socle (divers socles cristallins d'étendue limitée) et iv) le système de socle régional du Morvan et v) le système volcanique. Dans certains cas, la description de chacun des cinq systèmes lithologiques a été raffinée en détaillant les 18 entités lithologiques qui les composent (« Alluvial », « Bassin stéphanois », « Emblaves », « Formation superficielles », « Gouzon », « Limagnes », « Plutons », « Roches métamorphiques », « Roches orthogneissiques », « Formations non définies », « Cantal », « Cezallier », « Deves », « Puys », « Sancy Doré », « Sédiments et Volcanites », « Sioule » et « Velay »). Ces entités ont été rassemblées au sein d'une seconde variable explicative discrète imbriquée dans la première variable explicative discrète.

Pris dans leur ensemble, les résultats des distributions statistiques des concentrations de chacun des 21 éléments dissous, combinés au test Post-hoc pour chacun des systèmes lithologiques, mettent en évidence que les échantillons issus des systèmes alluviaux, volcaniques et du socle du Morvan se distinguent significativement des autres systèmes. Le système du socle du Morvan se distingue des autres systèmes lithologiques par de fortes concentrations en aluminium, bore, phosphate, antimoine, ainsi que par des concentrations modérément plus élevées en arsenic. Les systèmes alluviaux se distinguent des autres systèmes lithologiques par de fortes

concentrations en fer et fluor ainsi que par des concentrations modérément plus élevées en baryum et bore. Les systèmes volcaniques se distinguent des autres systèmes lithologiques par de fortes concentrations en phosphore et enfin, les systèmes sédimentaires se distinguent des autres systèmes lithologiques par des concentrations modérément élevées en aluminium.

Pour le domaine du **Bassin parisien**, six systèmes lithologiques sont définis : i) le système alluvial, ii) le système carbonate, iii) le système sédimentaire, iv) le système sédimentaire mixte, v) le système silicate et vi) le système non défini. Les entités BDLISA niveau 1 ont été rassemblées au sein d'une seconde variable explicative discrète imbriquée dans la première variable explicative discrète. Les résultats des distributions statistiques des concentrations de chacun des 17 éléments dissous, combinés au test Post-hoc, pour chacun des systèmes lithologiques mettent en évidence que les distributions des échantillons issus des systèmes silicatés (B, Mn, Pb et Sb), carbonatés (F et P), alluviaux (Fe et F), sédimentaires mixtes (F et Sb) et sédimentaires (Al, F, Mn, P et Sb) se distinguent significativement des autres systèmes. Au sein du Bassin parisien, les systèmes lithologiques sont composés de sous-groupes en lien avec les entités BDLISA dont : au sein des systèmes alluviaux, une distribution propre à l'entité 928 (alluvions de la Seine) des concentrations en baryum, qui sont comparativement supérieures aux autres entités du système ; au sein des systèmes carbonatés, une distribution propre à l'entité 356 (épontes Jurassique moyen) pour les concentrations en aluminium comparativement supérieures aux autres entités du système, ainsi qu'une distribution propre à l'entité 141 (grand domaine hydrogéologique du Jurassique inf.) pour les concentrations en bore ainsi qu'en fluor comparativement supérieures aux autres entités du système.

Pour le domaine **Massif armoricain**, il a été possible d'utiliser directement une seule variable explicative discrète car une information suffisamment synthétique sur la lithologie est disponible. Le domaine du Massif armoricain a ainsi pu être divisé en 9 systèmes lithologiques distincts : systèmes carbonatés, formations superficielles, plutons, plutons cadomiens, plutons, systèmes varisques, roches métamorphiques, roches orthogneissiques, sédiments et volcanites et socles cadomiens. Chacun de ces systèmes lithologiques constitue une catégorie au sein de la variable explicative discrète. Les résultats des distributions statistiques des concentrations de chacun des 17 éléments dissous, combinés au test Post-hoc, pour chacun des systèmes lithologiques mettent en évidence que les distributions des échantillons issus des systèmes carbonatés (As, Mn, P), orthogneissiques (Al) et du domaine cadomien (As) se distinguent significativement des autres systèmes pour les éléments spécifiés.

Une approche statistique complémentaire basée sur les indices miniers a été réalisée pour les domaines du Massif central et du Massif armoricain. Ces travaux ont permis de calculer une concentration moyenne en quelques éléments traces (Pb, As, Cu, Zn) selon un découpage lithologique.

Détermination des concentrations de référence

Toutes ces étapes ont été nécessaires à la préparation des données utilisées pour calculer les concentrations de référence par entités de fond hydrogéochimique pour les éléments majeurs, mineurs et traces suivants : Al, As, Ba, B, Cd, Cr, Cu, Fe, F, Mn, Hg, Ni, P_T, Pb, Sb, Se, Zn, Cl, NH₄ et SO₄. Au sein de chacune de ces zones, les points d'eau dont la concentration en élément est considérée par approche statistique comme influencée par une source de contamination diffuse ou ponctuelle ont été retirés sur la base des résultats obtenus dans les étapes précédentes. Pour chaque fonction de distribution, le centile 90 et le centile 10 ont été calculés.

Les centiles 90 calculés peuvent être assimilés à la borne supérieure de la concentration pouvant être atteinte par le fond hydrogéochimique naturel sur l'ensemble des entités hydrogéochimiques définies. Pour certaines entités hydrogéologiques, les centiles 90 calculés pour certains

éléments, en particulier le nitrate, zinc, cadmium sont très élevés et tendent à surévaluer la concentration maximale pouvant être atteinte par le fond hydrogéochimique naturel au sein d'une entité hydrogéochimique. Ceci peut résulter de la prise en compte de points d'eau sous l'influence de pression anthropique dans le calcul de la fonction de distribution malgré la méthodologie mise en place pour les écarter ou d'une pression anthropique très généralisée sur certains secteurs.

Le calcul des centiles 10 pour chaque fonction de distribution a été effectué dans le but d'exclure au maximum les points d'eau influencés par une source de pression anthropique. En effet, l'hypothèse a été faite que la totalité des points d'eau appartenant au centile 10 ne sont pas influencés par une source de pression anthropique. Toutefois, le calcul du centile 10 tend à sous-estimer la variabilité naturelle du fond hydrogéochimique au sein d'une entité hydrogéochimique. Ainsi, des points d'eau dont les concentrations en éléments majeurs, mineurs ou traces dépasseraient les concentrations de référence associées ne seraient pas forcément sous l'influence d'une source de pression mais les concentrations mesurées pourraient uniquement être induites par la nature du contexte hydrogéologique.

Le calcul des valeurs de centiles 10 et 90 permet ainsi de borner la variabilité du fond hydrogéochimique naturel au sein d'une entité hydrogéochimique. Cette approche permet également de diminuer les sources d'erreur lors du calcul des fonctions de distribution induit par la présence de points d'eau influencés par une source de pression anthropique dans le jeu de données.

Les centiles 10 et 90 des médianes pour l'ensemble des points non influencés par des pressions anthropiques sont reportés dans trois tableaux de synthèse pour chacun des domaines considérés (ci-dessous les lithologies ayant la même couleur appartiennent à la même entité de fond hydrogéochimique - $\mu\text{g.l}^{-1}$ pour les éléments traces et mg.l^{-1} pour Cl, NH_4 , NO_3 et SO_4).

	Al	As	Ba	B	Cd	Cr	Cu	Fe	F	Mn	Hg	Ni	P _T	Pb	Sb	Se	Zn	Cl	NH ₄	NO ₃	SO ₄
Alluvial	94	5 (10,5)	110	25	0,5	3	25	50	0,22	25	0,25	2,5	0,25	3,7	2,5	2,5	25	20,7	0,05	41,3	30,8
Sédimentaire	100	5 (10,5)	45	25	0,5	3	25	26	0,12	15	0,25	2,5	0,25	3,7	2,5	2,5	25	20,7	0,05	20,2	7,5
Socle	94	5 (10,5)	45	25	0,5	3	25	26	0,12	15	0,25	2,5	0,25	3,7	2,5	2,5	25	10,3	0,05	20,2	7,5
Socle Morvan	100	5	45	25	0,5	2,5	25	50	0,12	25	0,25	2,5	0,38	3,7	2,5	2,5	25	10,3	0,05	20,2	7,5
Volcanique	94	5 (10,5)	45	25	0,5	3	25	26	0,12	15	0,25	2,5	0,38	3,7	2,5	2,5	25	10,3	0,05	20,2	7,5

Concentrations de référence établies sur la base du centile 90 pour les entités de fond hydrogéochimique du Massif central ($\mu\text{g.l}^{-1}$ pour les éléments traces et mg.l^{-1} pour Cl, NH_4 , NO_3 et SO_4).

	Al	As	Ba	B	Cd	Cr	Cu	Fe	F	Mn	Hg	Ni	P _T	Pb	Sb	Se	Zn	Cl	NH ₄	NO ₃	SO ₄
Alluvial	2,5 (3,5)	0,5 (1)	5,0	2,0	0,1	0,3	0,5	5	0,05	0,8	0,05	0,2	0,03	0,3	0,3	0,5	2,0	2,5	0,01	2,2	3,3
Sédimentaire	7,5	0,5 (1)	5,0	2,0	0,1	0,3	0,5	2	0,02	0,3	0,05	0,2	0,03	0,3	0,3	0,5	2,0	2,5	0,01	1,1	0,7
Socle	2,5 (3,5)	0,5 (1)	5,0	2,0	0,1	0,3	0,5	2	0,02	0,3	0,05	0,2	0,03	0,3	0,3	0,5	2,0	1,5	0,01	1,1	0,7
Socle Morvan	7,5	1,75	5,0	5,0	0,4	1	0,5	5	0,02	0,8	0,05	0,2	0,04	0,3	0,3	0,5	2,0	1,5	0,01	1,1	0,7
Volcanique	2,5 (3,5)	0,5 (1)	5,0	2,0	0,1	0,3	0,5	2	0,02	0,3	0,05	0,2	0,04	0,3	0,3	0,5	2,0	1,5	0,005	1,1	0,7

Concentrations de référence établies sur la base des valeurs de centiles 10 pour les entités de fond hydrogéochimique présentes dans le domaine du Massif Central.

	Al	As	Ba	B	Cd	Cr	Cu	Fe	F	Mn	Hg	Ni	P _T	Pb	Sb	Se	Zn	Cl	NH ₄	NO ₃	SO ₄
Alluvial	20	4	151	53	1	2.5	25	260	0.31	279	0.25	2.5	0.12	5	2.5	4.1	34	43.7	0.06	34.8	40.2
Carbonate	20	3	151	53	0.5	2.5	25	260	0.31	32	0.25	2.5	0.12	5	2.5	2.5	34	43.7	0.06	34.8	40.2
Non défini	20	4	320	53	0.5	2.5	50	914	0.43	32	0.25	2.5	0.12	5	2.5	4.1	40	43.7	0.23	34.8	40.2
Sédimentaire	20	4	320	53	0.5	2.5	50	260	0.31	32	0.25	2.5	0.12	5	2.5	4.1	34	43.7	0.06	34.8	40.2
Sédimentaire mixte	20	3	151	53	0.5	2.5	25	260	0.31	32	0.25	2.5	0.12	5	2.5	2.5	34	43.7	0.06	34.8	40.2
Silicate	20	3	151	210	0.5	2.5	50	914	0.43	32	0.25	2.5	0.12	5	2.5	2.5	34	43.7	0.23	34.8	40.2

Concentrations de référence établies sur la base des valeurs de centiles 90 pour les entités de fond hydrogéochimique présentes dans le domaine du Bassin parisien

	Al	As	Ba	B	Cd	Cr	Cu	Fe	F	Mn	Hg	Ni	P _T	Pb	Sb	Se	Zn	Cl	NH ₄	NO ₃	SO ₄
Alluvial	4.0	0.5	5.0	5.0	0.02	0.3	0.8	5	0.04	0.5	0.05	0.7	0.01	0.5	0.3	0.6	5.0	8.0	0.01	0.4	2.7
Carbonate	4.0	0.5	5.0	5.0	0.13	0.4	0.8	5	0.04	1.0	0.05	0.7	0.01	0.5	0.3	0.5	5.0	8.0	0.01	0.4	4.2
Non défini	4.0	0.5	5.0	5.0	0.13	0.4	2.5	5	0.05	1.0	0.05	0.7	0.01	0.5	0.3	0.6	5.0	8.0	0.01	0.4	4.2
Sédimentaire	4.0	0.5	5.0	5.0	0.13	0.3	2.5	5	0.04	1.0	0.05	0.7	0.01	0.5	0.3	0.6	5.0	8.0	0.01	0.4	4.2
Sédimentaire mixte	4.0	0.5	5.0	5.0	0.13	0.3	0.8	5	0.04	1.0	0.05	0.7	0.01	0.5	0.3	0.5	5.0	8.0	0.01	0.4	4.2
Silicate	4.0	0.5	5.0	5.0	0.13	0.4	2.5	5	0.05	1.0	0.05	0.7	0.01	0.5	0.3	0.5	5.0	8.0	0.01	0.4	2.7

Concentrations de référence établies sur la base des valeurs de centiles 10 pour les entités de fond hydrogéochimique présentes dans le domaine du Bassin Parisien

	Al	As	Ba	B	Cd	Cr	Cu	Fe	F	Mn	Hg	Ni	P _T	Pb	Sb	Se	Zn	Cl	NH ₄	NO ₃	SO ₄
Carbonate	85.5	6.3	74.6	50	0.5	2.5	25 (31.2)	897	0.18	238	0.25	5	0.19	3.7	2.5	2.7	50	51.1	0.02	26.6	64
Formation superficielle	85.5	6.3	74.6	50	0.5	2.5	25 (31.2)	2134	0.18	736	0.25	5 (5.6)	0.19	3.7	2.5	2.7	50	51.1	0.37	26.6	64
Pluton	85.5	6.3	74.6	50	0.5	2.5	25 (31.2)	897	0.18	238	0.25	5	0.19	3.7	2.5	2.7	50	51.1	0.02	26.6	64
Pluton cadomien	85.5	6.3	74.6	50	0.5	2.5	25 (31.2)	2134	0.18	238	0.25	5 (5.6)	0.19	3.7	2.5	2.7	50	51.1	0.02	26.6	64
Pluton varisque	85.5	6.3	74.6	50	0.5	2.5	25 (31.2)	897	0.32	238	0.25	5 (5.6)	0.19	3.7	2.5	2.7	50	51.1	0.37	26.6	64
Roche métamorphique	85.5	6.3	74.6	50	0.5	2.5	25 (31.2)	897	0.18	238	0.25	8.6	0.19	3.7	2.5	2.7	50	51.1	0.02	26.6	64
Roches orthogneissique	85.5	6.3	74.6	50	0.5	2.5	25 (31.2)	897	0.18	238	0.25	5	0.19	3.7	2.5	2.7	50	51.1	0.02	26.6	64
Sédiment et volcanite	85.5	6.3	74.6	50	0.5	2.5	25 (31.2)	897	0.18	238	0.25	5 (5.6)	0.19	3.7	2.5	2.7	50	51.1	0.02	26.6	64
Socle cadomien	85.5	6.3	74.6	50	0.5	2.5	25 (31.2)	897	0.18	238	0.25	5 (5.6)	0.19	3.7	2.5	2.7	50	51.1	0.02	26.6	64

Concentrations de référence établies sur la base des valeurs de centiles 90 pour les entités de fond hydrogéochimique présentes dans le domaine du Massif armoricain

	Al	As	Ba	B	Cd	Cr	Cu	Fe	F	Mn	Hg	Ni	P _T	Pb	Sb	Se	Zn	Cl	NH ₄	NO ₃	SO ₄
Carbonate	5.0	0.1 (0.2)	2.5	15	0.05	0.3	0.6 (2.2)	5.0	0.02	1.9	0.02	1 (0.7)	0.01	0.23	0.3	0.3 (0.5)	5.0	15.3	0.016	1.00	2.9
Formation superficielle	5.0	0.1 (0.2)	2.5	10	0.05	0.3	0.6 (2.2)	5.0	0.02	2.5	0.02	1 (0.7)	0.01	0.23	0.3	0.3 (0.5)	5.0	15.3	0.010	0.25	2.9
Pluton	5.0	0.1 (0.2)	2.5	10	0.05	0.3	0.6 (2.2)	5.0	0.02	1.9	0.02	1 (0.7)	0.01	0.23	0.3	0.3 (0.5)	5.0	15.3	0.016	0.25	2.9
Pluton cadomien	5.0	0.1 (0.2)	2.5	15	0.05	0.3	0.6 (2.2)	5.0	0.02	1.9	0.02	1 (0.7)	0.01	0.23	0.3	0.3 (0.5)	5.0	15.3	0.016	1.00	2.9
Pluton varisque	5.0	0.1 (0.2)	2.5	10	0.05	0.3	0.6 (2.2)	5.0	0.02	1.9	0.02	1 (0.7)	0.01	0.23	0.3	0.3 (0.5)	5.0	15.3	0.010	0.25	2.9
Roche métamorphique	5.0	0.1 (0.2)	2.5	10	0.05	0.3	0.6 (2.2)	5.0	0.02	1.9	0.02	1.5	0.01	0.23	0.3	0.3 (0.5)	5.0	15.3	0.016	0.25	2.9
Roches orthogneissique	5.0	0.1 (0.2)	2.5	10	0.05	0.3	0.6 (2.2)	5.0	0.02	1.9	0.02	1 (0.7)	0.01	0.23	0.3	0.3 (0.5)	5.0	15.3	0.016	0.25	2.9
Sédiment et volcanite	5.0	0.1 (0.2)	2.5	10	0.05	0.3	0.6 (2.2)	5.0	0.02	1.9	0.02	1 (0.7)	0.01	0.23	0.3	0.3 (0.5)	5.0	15.3	0.016	0.25	2.9
Socle cadomien	5.0	0.1 (0.2)	2.5	10	0.05	0.3	0.6 (2.2)	5.0	0.02	1.9	0.02	1 (0.7)	0.01	0.23	0.3	0.3 (0.5)	5.0	15.3	0.016	0.25	2.9

Concentrations de référence établies sur la base des valeurs de centiles 10 pour les entités de fond hydrogéochimique présentes dans le domaine du Massif Armoricain

Sommaire

1. Introduction	21
1.1. CONTEXTE	21
1.1.1. Définition du fond hydrogéochimique	21
1.1.2. Contexte réglementaire.....	21
1.1.3. Etude antérieure	22
1.2. METHODOLOGIES POUR DETERMINER LE FOND HYDROGEOCHIMIQUE.....	23
1.2.1. Calculs des concentrations de référence	23
1.2.2. Traitement des données censurées	24
1.2.3. Incertitude des données.....	25
1.3. DECOUPAGE	25
2. Analyse des données disponibles	27
2.1. CARACTERISATION DES QUALITOMETRES.....	27
2.1.1. Propriétés des points d'eau et données géologiques	27
2.1.2. Délimitation des bassins versants	27
2.1.3. Inventaire des pressions	28
2.1.4. Pressions étudiées et mode d'extension des valeurs de pression aux bassins versants	31
2.1.5. Rattachement des qualitomètres à BDLISA	32
2.2. DONNEES BANCARISEES DANS ADES.....	33
2.2.1. Vérification et correction des données	34
2.2.2. Cartographie	35
2.3. INVENTAIRE MINIER	39
2.3.1. Géochimie et géologie	40
2.3.2. Géochimie et bassins versants	44
3. Analyse des données et identification des secteurs avec des anomalies naturelles	47
3.1. MASSIF ARMORICAIN.....	47
3.1.1. Description par élément	47
3.1.2. Synthèse.....	48
3.2. MASSIF CENTRAL - AUVERGNE	49
3.2.1. Analyse par élément	49
3.2.2. Synthèse.....	55

3.3. BOURGOGNE.....	56
3.3.1. Analyse par élément.....	56
3.3.2. Synthèse	59
3.4. LIMOUSIN	59
3.4.1. Analyse par élément.....	60
3.4.2. Synthèse	62
3.5. LES FORMATIONS SEDIMENTAIRES DU BASSIN PARISIEN.....	62
3.5.1. Analyse par élément.....	62
3.5.2. Synthèse	63
4. Investigations complémentaires.....	65
4.1. SELECTION DES POINTS DE PRELEVEMENTS ET ECHANTILLONNAGE .	65
4.2. RESULTATS	66
5. Analyse thermodynamique des données.....	71
5.1. CONTEXTE GENERAL	71
5.2. RAPPELS DES PRINCIPES DES CALCULS DE SPECIATION.....	71
5.3. LES ELEMENTS MAJEURS.....	72
5.4. LE FER.....	73
5.5. L'ALUMINIUM	75
5.6. LE PLOMB	76
5.7. LE MANGANESE	77
5.8. LE SELENIUM ET L'AZOTE.....	78
5.9. L'ARSENIC.....	79
5.10. LE CHROME	80
5.11. LE CUIVRE	81
5.12. LE NICKEL.....	82
5.13. LE FLUOR.....	83
5.14. LE BARYUM.....	84
5.15. LE ZINC	84
5.16. L'ANTIMOINE.....	85

5.17.	LE CADMIUM	86
5.18.	LE MERCURE	87
5.19.	LE COBALT	88
5.20.	CALCULS DE SPECIATION : SYNTHÈSE	89
6.	Analyse statistique des données	91
6.1.	DETERMINATION DES POINTS D'EAU SOUS PRESSION ANTHROPIQUE	91
6.1.1.	Pression agricole et urbaine diffuse	91
6.1.2.	Pression de fertilisation	108
6.1.3.	Pression anthropique ponctuelle	127
6.2.	DETERMINATION DES ENTITES HYDROGEOCHIMIQUES.....	144
6.2.1.	Lithologie	145
6.2.2.	Indice minier	173
7.	Calcul des concentrations de référence par entités du fond hydrogéochimiques (FHG)	185
7.1.	METHODOLOGIE.....	185
7.1.1.	Points d'eau influencés par une activité anthropique.....	185
7.1.2.	Définition des entités de fond hydrogéochimique	187
7.2.	RESULTATS.....	188
8.	Conclusion.....	193
9.	Bibliographie	195

Liste des illustrations

Illustration 1 :	Rappel des normes de potabilité (arrêté du 11 janvier 2007), de valeurs seuils (arrêté du 2 juillet 2012, du 23 juin 2016, circulaire du 23 octobre 2012) et des normes de qualité environnementales (arrêté du 27 juillet 2015 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010) pour les éléments d'intérêt pour les études de fond hydrogéochimique .	22
Illustration 2 :	Carte des 3 ensembles géologiques sur la carte géologique 1 : 1 000 000 du bassin Loire-Bretagne	26
Illustration 3 :	Croisement géographique entre les secteurs CLC (fond orangé), les bassins versants calculés (lignes bleues) et les communes (lignes roses fuschia).....	32
Illustration 4 :	Localisation des 11 064 points d'eau rattachés en octobre 2016 sur 14 041 qualitomètres identifiés sur le bassin dans le cadre de l'étude	33
Illustration 5 :	LQ/2 retenues pour l'étude	35
Illustration 6 :	Classes de concentrations des paramètres (** NQE, * norme de potabilité)	35

Illustration 7 : Concentrations médianes en chlorures (mg/l) pour chaque qualitomètre bancarisé dans ADES ayant au moins une valeur quantifiée (code remarque = 1)	36
Illustration 8 : Concentrations médianes en arsenic ($\mu\text{g/l}$) pour chaque qualitomètre bancarisé dans ADES ayant au moins une valeur quantifiée (code remarque = 1), hors point d'eau appartenant au réseau des ICPE.....	37
Illustration 9 : Secteurs échantillonnés par l'Inventaire sur la zone d'étude (en rouge)	39
Illustration 10 : Extrait de la carte géologique de la France au 1 : 1 000 000 sur le bassin Loire-Bretagne.....	40
Illustration 11 : Report des indices miniers issus de la BSS et ProMine sur le bassin Loire-Bretagne	41
Illustration 12 : Report des teneurs moyennes en Pb (en ppm) sur les polygones de la carte géologique au 1:1000000	42
Illustration 13 : Report des teneurs moyennes en Pb (en ppm) par formations géologiques de la carte au 1:1 000 000	43
Illustration 14 : Nombre d'indices miniers à Pb par formation	44
Illustration 15 : Teneurs moyennes en plomb par bassin versant (zoom).....	45
Illustration 16 : teneurs maximales en plomb par bassin versant (zoom)	45
Illustration 17 : Teneurs maximales par bassin versant à l'échelle du bassin Loire-Bretagne....	46
Illustration 18 : Teneurs moyennes en plomb par bassin versant à l'échelle du bassin Loire-Bretagne	46
Illustration 19 : Concentration en arsenic dans les eaux souterraines en Auvergne (en $\mu\text{g/L}$)...	50
Illustration 20 : Concentrations en nickel dans les eaux souterraines en Auvergne(en $\mu\text{g/L}$)	53
Illustration 21 : Concentrations en zinc dans les eaux souterraines en Auvergne (en $\mu\text{g/L}$)	55
Illustration 22 : Extension du contour silicifié qui serait lié à la présence de concentrations élevées en As, Ba, Pb (Jaufret, 2004).....	57
Illustration 23 : Délimitation des zones à risque de fond hydrogéochimique élevé en arsenic et niveaux de confiance pour la région Limousin (Mauroux et al., 2009)	60
Illustration 24 : Localisation des points de prélèvements sélectionnés	65
Illustration 25 : Diagramme de Piper comportant les points d'eau échantillonnés en avril-mai 2017	67
Illustration 26 : Concentration en ammonium, nitrite et nitrate en fonction du potentiel redox pour les eaux prélevées en avril-mai 2017	68
Illustration 27 : Relation entre le vanadium et l'orthophosphate pour les eaux prélevées en avril-mai 2017	68
Illustration 28 : Résultat de l'analyse factorielle discriminante pour les eaux prélevées en avril-mai 2017	69
Illustration 29 : Moyenne par classes des concentrations en éléments dissous mesurées sur les échantillons prélevés en avril-mai 2017 (en gris valeur élevée/en orangée valeur basse)	70
Illustration 30 : Indices de saturation de minéraux porteurs d'éléments majeurs, calculés pour l'ensemble des analyses, au moyen du code PhreeqC et de la base de données Thermoddem.....	74
Illustration 31 : Indices de saturation de la calcite en fonction d'une pression partielle en CO_2 , calculés au moyen du code PhreeqC et de la base de données Thermoddem : A) pour les analyses du Bassin armoricain ; B) pour l'ensemble des analyses.....	74

Illustration 32 : Calculs géochimiques pour les minéraux porteurs de fer, calculés pour l'ensemble des analyses : A) indices de saturation ; B) diagramme de Pourbaix ; C) Diagramme de stabilité Eh = 71 mV et D) Diagramme de stabilité Eh = 213 mV.....	75
Illustration 33 : Calculs géochimiques pour les minéraux porteurs d'aluminium, calculés pour l'ensemble des analyses : A) indices de saturation ; B) Diagramme de stabilité Eh = 213 mV.....	76
Illustration 34 : Calculs géochimiques pour les minéraux porteurs de plomb, calculés pour l'ensemble des analyses : A) indices de saturation de la cérusite ; B) indices de saturation de la galène; C) diagramme de stabilité Eh = 71 mV.	77
Illustration 35 : Calculs géochimiques pour les minéraux porteurs de manganèse, calculés pour l'ensemble des analyses : A) indices de saturation ; B) diagramme de Pourbaix ; C) Diagramme de stabilité Eh = 71 mV sans Fe dissous et D) Diagramme de stabilité Eh = 71 mV en présence de Fe = $1.3 \cdot 10^{-5}$ M.....	78
Illustration 36 : Diagramme de Pourbaix pour les éléments : A) sélénium et B) azote.....	79
Illustration 37 : Calculs géochimiques pour les minéraux porteurs d'arsenic, calculés pour l'ensemble des analyses : A) indices de saturation ; B) diagramme de Pourbaix ; C) diagramme de stabilité Eh = 71 mV et D) Diagramme de stabilité Eh = 213 mV.....	80
Illustration 38 : Calculs géochimiques pour les minéraux porteurs de chrome, calculés pour l'ensemble des analyses : A) indices de saturation ; B) diagramme de Pourbaix ; C) Diagramme de stabilité Eh = 213 mV.	81
Illustration 39 : Calculs géochimiques pour les minéraux porteurs de cuivre, calculés pour l'ensemble des analyses : A) indices de saturation ; B) diagramme de Pourbaix ; C) Diagramme de stabilité Eh = 71 mV et D) diagramme de stabilité Eh = 213 mV.....	82
Illustration 40 : Calculs géochimiques pour les minéraux porteurs de nickel, calculés pour l'ensemble des analyses : A) indices de saturation ; B) diagramme de Pourbaix ; C) diagramme de stabilité Eh = 71 mV et D) Diagramme de stabilité Eh = 213 mV.....	83
Illustration 41 : Calculs géochimiques pour les minéraux porteurs de fluor, calculés pour l'ensemble des analyses : A) indices de saturation ; B) diagramme de Pourbaix ; C) diagramme de stabilité Eh = 213 mV.....	84
Illustration 42 : Calculs géochimiques pour les minéraux porteurs de baryum, calculés pour l'ensemble des analyses : A) indices de saturation ; B) diagramme de stabilité Eh = 213 mV.....	84
Illustration 43 : Calculs géochimiques pour les minéraux porteurs de zinc, calculés pour l'ensemble des analyses : A) indices de saturation ; B) diagramme de Pourbaix ; C) diagramme de stabilité Eh = 71 mV et D) diagramme de stabilité Eh = 213 mV.	85
Illustration 44 : Calculs géochimiques pour les minéraux porteurs d'antimoine, calculés pour l'ensemble des analyses : A) indices de saturation ; B) diagramme de Pourbaix ; C) diagramme de stabilité Eh = 71 mV et D) diagramme de stabilité Eh = 213 mV.....	86
Illustration 45 : Calculs géochimiques pour les minéraux porteurs de cadmium, calculés pour l'ensemble des analyses : A) indices de saturation ; B) diagramme de Pourbaix ; C) diagramme de stabilité Eh = 71 mV et D) diagramme de stabilité Eh = 213 mV.....	87
Illustration 46 : Calculs géochimiques pour les minéraux porteurs de mercure, calculés pour l'ensemble des analyses :A) diagramme de Pourbaix ; B) diagramme de stabilité Eh = 71 mV.....	88
Illustration 47 : Calculs géochimiques pour les minéraux porteurs de cobalt, calculés pour l'ensemble des analyses : A) indices de saturation ; B) diagramme de Pourbaix ; C) diagramme de stabilité Eh = 71 mV et D) diagramme de stabilité Eh = 213 mV.....	89
Illustration 48 : Synthèse des informations résultant des calculs géochimiques	90

Illustration 49 : Algorithme de traitements statistiques de traitements des données pour identifier l'influence de la présence de zone agricole au sein du bassin versant sur la concentration en éléments majeurs, mineurs et traces	92
Illustration 50 : Concentrations en éléments majeurs, mineurs et traces en zones agricole, urbaine et naturelle, définis d'après le Corine Land Cover dans le domaine du Massif central. La barre indique la médiane et les carrés correspondent aux mesures supérieures au troisième quartile ou inférieures au premier quartile. Les lettres symbolisent les résultats du test de Kruskal-Wallis puis du test post hoc de Nemenyi (p-value <0,05).....	98
Illustration 51 : Concentrations en éléments majeurs, mineurs et traces en zones agricole, urbaine et naturelle, définis d'après le Corine Land Cover dans le domaine du Bassin parisien. La barre indique la médiane et les carrés correspondent aux mesures supérieures au troisième quartile ou inférieures au premier quartile. Les lettres symbolisent les résultats du test de Kruskal-Wallis puis du test post hoc de Nemenyi (p-value <0.05).....	103
Illustration 52 : Concentrations en éléments majeurs, mineurs et traces en zones agricole, urbaine et naturelle, définis d'après le Corine Land Cover dans le domaine du Massif armoricain. La barre indique la médiane et les carrés correspondent aux mesures supérieures au troisième quartile ou inférieures au premier quartile. Les lettres symbolisent les résultats du test de Kruskal-Wallis puis du test post hoc de Nemenyi (p-value <0,05).....	108
Illustration 53 : Algorithme de traitements statistiques de traitements des données pour identifier l'influence des pressions de fertilisation au sein du bassin versant (voir texte) sur la concentration en éléments majeurs, mineurs et traces	110
Illustration 54 : Concentrations en éléments majeurs, mineurs et traces selon la pression de fertilisation liée à l'épandage et à la fertilisation phosphatée dans le domaine du Massif central. La barre indique la médiane et les carrés correspondent aux mesures supérieures au troisième quartile ou inférieures au premier quartile. Les lettres symbolisent les résultats du test de Kruskal-Wallis puis du test post hoc de Nemenyi (p-value <0,05).....	115
Illustration 55 : Concentrations en éléments majeurs, mineurs et traces selon la pression de fertilisation liée à l'épandage et à la fertilisation phosphatée dans le domaine du Bassin parisien. La barre indique la médiane et les carrés correspondent aux mesures supérieures au troisième quartile ou inférieures au premier quartile. Les lettres symbolisent les résultats du test de Kruskal-Wallis puis du test post hoc de Nemenyi (p-value <0,05).....	122
Illustration 56 : Concentrations en éléments majeurs, mineurs et traces selon la pression de fertilisation liée à l'épandage et à la fertilisation phosphatée dans le domaine du Massif armoricain. La barre indique la médiane et les carrés correspondent aux mesures supérieures au troisième quartile ou inférieures au premier quartile. Les lettres symbolisent les résultats du test de Kruskal-Wallis puis du test post hoc de Nemenyi (p-value <0.05).....	127
Illustration 57 : Algorithme de traitements statistiques et graphiques de traitements des données pour identifier l'influence de la présence d'une pression anthropique ponctuelle au sein du bassin versant sur la concentration en éléments majeurs, mineurs et traces	128
Illustration 58 : Concentrations en éléments majeurs, mineurs et traces selon la présence d'une source de contamination anthropique ponctuelle dans le bassin versant dans le domaine du Massif central. La barre indique la médiane et les carrés correspondent aux mesures supérieures au troisième quartile ou inférieures au premier quartile. Les lettres symbolisent les résultats du test de Kruskal-Wallis puis du test post hoc de Nemenyi (p-value <0.05).	133

- Illustration 59 : Concentrations en éléments majeurs, mineurs et traces selon la présence d'une source de contamination anthropique ponctuelle dans le bassin versant dans le domaine du Bassin parisien. La barre indique la médiane et les carrés correspondent aux mesures supérieures au troisième quartile ou inférieures au premier quartile. Les lettres symbolisent les résultats du test de Kruskal-Wallis puis du test post hoc de Nemenyi (p -value $<0,05$). 139
- Illustration 60 : Concentrations en éléments majeurs, mineurs et traces selon la présence d'une source de contamination anthropique ponctuelle dans le bassin versant dans le domaine du Massif Armorcain. La barre indique la médiane et les carrés correspondent aux mesures supérieures au troisième quartile ou inférieures au premier quartile. Les lettres symbolisent les résultats du test de Kruskal-Wallis puis du test post hoc de Nemenyi (p -value <0.05). 144
- Illustration 61 : Algorithme de traitements statistiques de traitements des données pour identifier l'influence du contexte lithologique sur la concentration en éléments majeurs, mineurs et traces dans le domaine Massif central. 146
- Illustration 62 : Algorithme de traitements statistiques de traitements des données pour identifier l'influence du contexte lithologique sur la concentration en éléments majeurs, mineurs et traces dans le domaine Bassin parisien. 147
- Illustration 63 : Algorithme de traitements statistiques de traitements des données pour identifier l'influence du contexte lithologique sur la concentration en éléments majeurs, mineurs et traces dans le domaine du Massif armoricain. 148
- Illustration 64 : Concentrations en éléments majeurs, mineurs et traces en fonction d'une lithologie simplifiée dans le domaine du Massif central. La barre indique la médiane et les carrés correspondent aux mesures supérieures au troisième quartile ou inférieures au premier quartile. Les lettres symbolisent les résultats du test de Kruskal-Wallis puis du test post hoc de Nemenyi (p -value <0.05). 155
- Illustration 65 : Concentrations en éléments majeurs, mineurs et traces en fonction d'une lithologie simplifiée dans le domaine du Bassin parisien. La barre indique la médiane et les carrés correspondent aux mesures supérieures au troisième quartile ou inférieures au premier quartile. Les lettres symbolisent les résultats du test de Kruskal-Wallis puis du test post hoc de Nemenyi (p -value <0.05). 164
- Illustration 66 : Concentrations en éléments majeurs, mineurs et traces en fonction d'une lithologie simplifiée dans le domaine du Massif armoricain. La barre indique la médiane et les carrés correspondent aux mesures supérieures au troisième quartile ou inférieures au premier quartile. Les lettres symbolisent les résultats du test de Kruskal-Wallis puis du test post hoc de Nemenyi (p -value $<0,05$). 172
- Illustration 67 : Algorithme de traitements statistiques des données pour identifier l'influence de la présence d'un indice minier au sein du bassin versant sur la concentration en éléments majeurs, mineurs et traces 174
- Illustration 68 : Concentrations en éléments majeurs, mineurs et traces selon la présence d'un indice minier dans le bassin versant dans le domaine du Massif central. La barre indique la médiane et les carrés correspondent aux mesures supérieures au troisième quartile ou inférieures au premier quartile. Les lettres symbolisent les résultats du test de Kruskal-Wallis puis du test post hoc de Nemenyi (p -value $<0,05$). 178
- Illustration 69 : Concentrations en éléments majeurs, mineurs et traces selon la présence d'un indice minier dans le bassin versant dans le domaine du Massif armoricain. La barre indique la médiane et les carrés correspondent aux mesures supérieures au troisième quartile ou inférieures au premier quartile. Les lettres symbolisent les résultats du test de Kruskal-Wallis puis du test post hoc de Nemenyi (p -value $<0,05$). 183
- Illustration 70 : Eléments majeurs, mineurs et traces dont la concentration est significativement influencée par une source de pression anthropique diffuse d'origine urbaine et/ou

agricole pour les domaines du Massif central, du Bassin parisien et du Massif armoricain. Les croix représentent les catégories de points d'eau devant être retirées du jeu de données avant de réaliser le calcul des centiles 90. 186

- Illustration 71 : Eléments majeurs, mineurs et traces dont la concentration est significativement influencée par une pression de fertilisation organique et/ou phosphaté pour les domaines du Massif central, du Bassin parisien et du Massif armoricain. Les croix représentent les catégories de points d'eau devant être retirées du jeu de données avant de réaliser le calcul des centiles 90. 186
- Illustration 72 : Eléments majeurs, mineurs et traces dont la concentration est significativement influencée par une source de pression anthropique ponctuelle pour les domaines du Massif central, du Bassin parisien et du Massif Armoricain. Les croix représentent les catégories de points d'eau devant être retirées du jeu de données avant de réaliser le calcul des centiles 90. 186
- Illustration 73 : Regroupement des lithologies dans le domaine du Massif central pour les éléments majeurs, mineurs et traces étudiés. Les lithologies ayant la même couleur appartiennent à la même entité de fond hydrogéochimique 187
- Illustration 74 : Regroupement des lithologies dans le domaine du Bassin parisien pour les éléments majeurs, mineurs et traces étudiés. Les lithologies ayant la même couleur appartiennent à la même entité de fond hydrogéochimique 187
- Illustration 75 : Regroupement des lithologies dans le domaine du Massif armoricain pour les éléments majeurs, mineurs et traces étudiés. Les lithologies ayant la même couleur appartiennent à la même entité de fond hydrogéochimique 187
- Illustration 76 : Eléments majeurs, mineurs et traces dont la concentration est significativement influencée par la présence d'un gîte minier au sein du bassin versant au sein duquel ils sont présents pour les domaines du Massif central, du Bassin parisien et du Massif armoricain. Pour chaque élément, les couleurs bleus indiquent les catégories devant être regroupées. La couleur grisée indique l'absence d'une catégorie 188
- Illustration 77: Concentrations de référence établies sur la base des valeurs de centiles 90 pour chaque éléments majeurs, mineurs et traces pour les entités de fond hydrogéochimique présentes dans le domaine du Massif central. Les lithologies ayant la même couleur appartiennent à la même entité de fond hydrogéochimique (éléments traces et mineurs en µg/L et éléments majeurs en mg/L) 189
- Illustration 78: Concentrations de référence établies sur la base des valeurs de centiles 90 pour chaque élément majeur, mineur et trace pour les entités de fond hydrogéochimique présentes dans le domaine du Bassin parisien. Les lithologies ayant la même couleur appartiennent à la même entité de fond hydrogéochimique (éléments traces et mineurs en µg/L et éléments majeurs en mg/L) 190
- Illustration 79 : Concentrations de référence établies sur la base des valeurs de centiles 90 pour chaque élément majeur, mineur et trace pour les entités de fond hydrogéochimique présentes dans le domaine du Massif armoricain. Les lithologies ayant la même couleur appartiennent à la même entité de fond hydrogéochimique (éléments traces et mineurs en µg/L et éléments majeurs en mg/L) 190
- Illustration 80 : Concentrations de référence établies sur la base des valeurs de centiles 10 pour chaque éléments majeurs, mineurs et traces pour les entités de fond hydrogéochimique présentes dans le domaine du Massif Central. Les lithologies ayant la même couleur appartiennent à la même entité de fond hydrogéochimique (éléments traces et mineurs en µg/L et éléments majeurs en mg/L) 190
- Illustration 81 : Concentrations de référence établies sur la base des valeurs de centiles 10 pour chaque élément majeur, mineur et trace pour les entités de fond hydrogéochimique présentes dans le domaine du Bassin Parisien. Les lithologies ayant la même couleur appartiennent à la même entité de fond hydrogéochimique (éléments traces et mineurs en µg/L et éléments majeurs en mg/L) 191

Illustration 82 : Concentrations de référence établies sur la base des valeurs de centiles 10 pour chaque éléments majeurs, mineurs et traces pour les entités de fond hydrogéochimique présentes dans le domaine du Massif Armoricaïn. Les lithologies ayant la même couleur appartiennent à la même entité de fond hydrogéochimique (éléments traces et mineurs en µg/L et éléments majeurs en mg/L) 191

Liste des annexes

Annexe 1 Données de l'inventaire minier	197
Annexe 2 Histogramme des données bancarisées.....	207
Annexe 3 Concentrations en éléments dissous selon les entités lithologiques et descriptif des anomalies.....	231
Annexe 4 Descriptif des points de la campagne complémentaire	260

1. Introduction

1.1. CONTEXTE

1.1.1. Définition du fond hydrogéochimique

La concentration d'un élément majeur ou trace, issu d'un matériau naturellement présent dans un milieu et résultant uniquement de son histoire géologique est appelé fond hydrogéochimique. Le bassin Loire-Bretagne présente plusieurs domaines géologiques qui par leur nature fait qu'il est possible de retrouver certains éléments caractéristiques à des concentrations relativement élevées de manière naturelle dans les eaux.

La caractérisation des fonds géochimiques naturels est nécessaire pour distinguer les éléments majeurs et traces naturellement présents dans le milieu de ceux résultant d'une activité anthropique.

1.1.2. Contexte réglementaire

La Directive Cadre européenne sur l'Eau (2000/60/CE) vise à atteindre ou à restaurer le bon état des cours d'eau d'ici 2021 voire 2027.

Pour évaluer le bon état et la surveillance des eaux souterraines, la réglementation a été transposée en droit français par les arrêtés principaux suivants :

- Arrêté du 23 juin 2016 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 (ajout des éléments nitrite et orthophosphate dans la liste minimale des paramètres pour lesquels il est nécessaire de définir une valeur seuil et meilleure prise en compte des fonds géochimiques)
- Arrêté du 7 août 2015 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement
- Arrêté du 2 juillet 2012 portant modification 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

L'illustration 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 valeurs seuils) 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 2012 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 hydrogéochimique 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 travaillant à une échelle régionale. Les valeurs extrêmes ne seront pas traitées mais elles peuvent potentiellement illustrer des eaux ayant localement un fond hydrogéochimique élevé.

	Norme de potabilité	Valeurs seuils	Norme de Qualité Environnementale
	(µg/L)	(µg/L)	Moyenne annuelle (µg/L)
Aluminium	200	200	Pas de valeur
Ammonium	0,1 (mg/L) et 0,5 (mg/L) si origine naturelle	0,5 (mg/L)	0,5 (mg/L)
Antimoine	5	5	Pas de valeur
Arsenic	10	10	0,83
Baryum	700	700	Pas de valeur
Bore	1000	1000	Pas de valeur
Cadmium	5	5	De ≤ 0,08 à 0,25 (par classes)
Chrome	50	50	3,4
Chlorure	250 (mg/L)	250 (mg/L)	Pas de valeur
Cuivre	2000	2000	1
Fer	200	200	Pas de valeur
Fluorure	1,5 (mg/L)	1,5 (mg/L)	Pas de valeur
Manganèse	50	50	Pas de valeur
Mercure	1	1	0,07
Nickel	20	20	4
Nitrate	50 (mg/L)	50 (mg/L)	50 (mg/L)
Phosphore total (P_T)	Non défini pour les eaux souterraines	0,5 (orthophosphate, mg/L)	0,2 (mg/L)
Plomb	10	10	1,2
Sélénium	10	10	Pas de valeur
Sulfate	250 (mg/L)	250 (mg/L)	Pas de valeur
Zinc	5000	5000	7,8

Illustration 1 : Rappel des normes de potabilité (arrêté du 11 janvier 2007), de valeurs seuils (arrêté du 2 juillet 2012, du 23 juin 2016, circulaire du 23 octobre 2012) et des normes de qualité environnementales (arrêté du 27 juillet 2015 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010) pour les éléments d'intérêt pour les études de fond hydrogéochimique

1.1.3. Etude antérieure

L'étude nationale (Brenot et al., 2007) avait permis d'identifier que pour le bassin Loire-Bretagne, il est possible de rencontrer de l'arsenic dans les eaux souterraines en concentrations

naturellement élevées dans le Massif central. Plusieurs zones à risque de fond hydrogéochimique élevées ont été identifiées pour le fluor, le plomb et le zinc dans les eaux souterraines du Massif central avec un niveau de confiance faible. Pour le sud du Bassin parisien, les eaux souterraines présentent un risque de fond hydrogéochimique élevé en arsenic, baryum, fluor et sélénium. Pour le Massif armoricain, aucune zone n'a pu être clairement délimitée. Il existe également un risque de fond hydrogéochimique élevé pour l'ensemble du bassin en fer et manganèse. La mobilité de ces éléments étant fortement contraintes par les conditions physico-chimiques (Eh, pH), il est difficile de délimiter précisément ces zones.

1.2. METHODOLOGIES POUR DETERMINER LE FOND HYDROGEOCHIMIQUE

L'objectif de cette étude est de pouvoir définir les gammes de concentrations naturelles d'un élément dans les eaux, c'est-à-dire acquises 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.

1.2.1. Calculs des concentrations de référence

Différentes méthodes peuvent être appliquées pour évaluer les fonds hydrogéochimiques naturels. Ces méthodes comprennent l'utilisation des suivis historiques, l'extrapolation à partir de secteurs non anthropisés 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.

Compte tenu de l'hétérogénéité des milieux géologiques et aquatiques, des gammes de valeurs sont définies plutôt qu'une simple valeur moyenne, des valeurs peuvent néanmoins servir de valeurs guides. Ces gammes de valeurs peuvent être définies 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 également utilisée pour comparer les valeurs de fond hydrogéochimique de différents aquifères ou différentes régions. Elle est préférée pour comparer différents jeux de données car c'est une valeur plus robuste que la moyenne qui 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.

Pour définir les valeurs hautes du fond hydrogéochimique, les études relatives au bruit de fond hydrogéochimique aux USA et en Angleterre (Edmunds et Shand, 2008) ont choisi le centile 95. Au niveau européen, les centiles 90 ont également été utilisés. Une autre méthode consiste à définir la moyenne + 2*écart-type (2σ). Toutes ces approches permettent d'éliminer les valeurs extrêmes. Edmunds et Shand (2008) ont travaillé spécifiquement sur les lignes de base sur la qualité des eaux souterraines. Ces auteurs recommandent les percentiles 95 ou 97,7 (*équivalent à la moyenne $\pm 2\sigma$*). Ces auteurs recommandent un minimum de 37 échantillons pour appliquer ces calculs en toute rigueur. Dans notre cas, le nombre de données est parfois limité néanmoins nous retiendrons leur approche (centile 97,7) qui a été appliquée pour la définition du fond hydrogéochimique des eaux de surface en Grande-Bretagne (Shand et al., 2007).

Enfin le nombre de données disponibles est également à prendre en considération dans le choix des valeurs retenues. Dans le cadre de la présente étude, le nombre de valeurs est relativement faible et les gammes de concentrations définies devront être revues lorsque de nouvelles données seront disponibles.

Afin d'évaluer les gammes de concentrations mesurées dans les eaux selon leurs types, nous avons appliqué un traitement statistique qui permet de calculer les valeurs médianes et moyennes ainsi que les quartiles et les bornes de l'intervalle de confiance (bornes inférieures et supérieures à 95%). Les valeurs médianes permettent de comparer entre eux les groupes d'eau définis et les bornes inférieures et supérieures permettent de définir la gamme de concentrations naturelles pour le système considéré.

A partir des données présentées ci-après, il est possible de proposer des valeurs de référence qui seront définies pour chacun des paramètres en tenant compte de la valeur médiane, de l'écart-type ainsi que de l'intervalle de confiance. Il est nécessaire de définir si une valeur de référence retenue peut naturellement être dépassée par des valeurs extrêmes enregistrées lors de la présente étude.

Les futures données permettront d'améliorer la définition de ces valeurs de référence notamment pour les paramètres présentant une forte variabilité. Les dépassements devront faire l'objet d'une attention particulière afin d'identifier la cause du dépassement.

Il conviendra de tenir compte des limites de quantification et des incertitudes de mesure pour définir les valeurs de référence qui pourront être inférieures aux NQE ou aux normes de potabilité (cf. § 1.1.2), un seuil minimal de 1 µg/l pourrait être proposé selon les paramètres.

1.2.2. Traitement des données censurées

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 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 (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.

Dans le cadre de la mise en œuvre de la DCE et de l'évaluation du bon état (circulaire du 23 octobre 2012), il est recommandé d'utiliser la valeur $LQ/2$.

1.2.3. Incertitude des données

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. Ghestem (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%.

1.3. DECOUPAGE

Pour une meilleure gestion des données et pour faciliter le traitement, le bassin a été découpé en trois ensembles géologiques, à savoir le Massif central, le sud du Bassin parisien et le Massif armoricain.

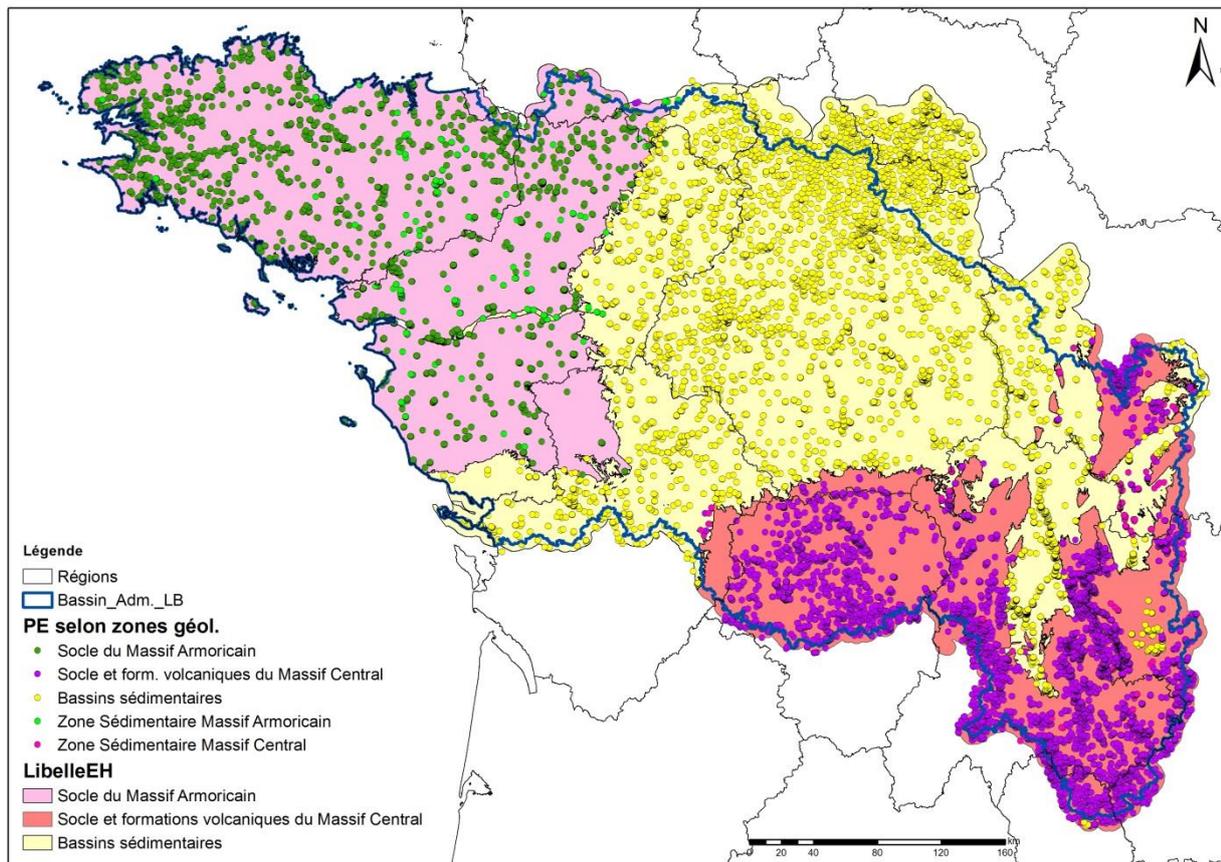


Illustration 2 : Carte des 3 ensembles géologiques sur la carte géologique 1 : 1 000 000 du bassin Loire-Bretagne

2. Analyse des données disponibles

L'inventaire des données disponibles et exploitables pour l'étude, ainsi que le choix des facteurs et des contextes prioritaires ou pertinents pour la caractérisation du fond hydrogéochimique est une étape préliminaire afin de pouvoir sélectionner les points représentatifs pour évaluer le fond hydrogéochimique en fonction de l'occupation des sols, du fond hydrogéochimique, des pressions ponctuelles (ICPE, BASIAS...) et diffuses.

Afin d'identifier les entités aquifères à caractériser (entités BDLISA ou masses d'eau souterraine), il est nécessaire de disposer et de valider le rattachement des points d'eau sélectionnés aux entités BDLISA pour les aquifères sédimentaires. Cette étape a été réalisée sur la base d'un projet national en cours pour des points prioritaires ou si besoin complétés pour d'autres points identifiés. En zone de socle, les entités ciblées correspondent plutôt à des groupes lithologiques/typologiques pour lesquels on définira des concentrations naturelles.

L'ensemble des informations disponibles pour chacun des qualitomètres ont été bancarisées dans une base de données (Tbl_Infopoints) et mises à jour sur le portail national ADES.

2.1. CARACTERISATION DES QUALITOMETRES

2.1.1. Propriétés des points d'eau et données géologiques

Les données collectées sont issues des bases de données

- BSS EAU pour les informations sur les points d'eau et leur lien avec les eaux souterraines,
- ADES pour la qualité des eaux,
- SIGMines pour l'inventaire minier et la localisation des gites et indices miniers.

A chaque point ont été rattachées les informations des deux cartes géologiques :

- 1) la carte géologique harmonisée 1 : 50 000
- 2) la carte géologique 1 : 1 000 000.

Dans le fichier joint, le tableau « Qualito_InfoPoints_2017_BV » présente les informations utiles à cette étude, disponibles selon les cartes géologiques.

2.1.2. Délimitation des bassins versants

Les unités hydrogéochimiques, unités fonctionnelles ou bassin versant (BV) utilisées dans ce rapport sont définies comme des unités de bassins versants divisées longitudinalement par la rivière principale puis, en sous unités intégrant un ou plusieurs petits tributaires situés sur la même rive.

Ce découpage est intéressant pour notre propos car il correspond à des unités locales d'assez petite taille et, surtout, leur géométrie est compatible avec la méthodologie de prélèvement des échantillons de l'inventaire minier (voir §2.3).

L'ensemble des bassins et sous-bassins versants du territoire a été calculé à l'aide du module « TAUDEM », qui est un « Add-in » d'ArcGis en utilisant un Modèle Numérique de Terrain (MNT) produit par l'IGN. Ce MNT a une résolution spatiale de 25m.

Les commandes TAUDEM suivantes ont été successivement appliquées au MNT ou /et à ses dérivés :

- pitremove
- d8flowdir
- aread8
- threshold
- streamnet

La surface des bassins versants élémentaires (tête de bassin) a été fixée à 20km², soit 8 000 mailles. Le territoire a été partitionné en 36 453 bassins et sous bassins.

Ces bassins sont hiérarchisés, c'est-à-dire que pour chaque bassin on connaît les bassins situés en amont et celui situé en aval.

Chaque donnée ponctuelle (les qualitomètres et les pressions ponctuelles comme les points de rejet, sites industriels, gîte ou indice minier) a été liée à un bassin versant. Au niveau des points d'eau de surveillance des aquifères il n'y a par contre pas de notion d'amont ou d'aval. De plus des pressions peuvent s'exercer sur un BV de surface relativement éloigné du point de surveillance mais correspondant au même bassin versant souterrain c'est-à-dire ayant le potentiel de modifier la qualité des eaux souterraine au niveau d'un point de surveillance situé dans un autre BV.

Les données de surface comme la pression diffuse par commune ou Corine Land Cover ont été liées aux bassins versants.

2.1.3. Inventaire des pressions

Les pressions anthropiques ponctuelles (ICPE, BASIAS et BASOL, STEU) ont été extraites des bases de données nationales ou fournies par l'Agence de l'eau. Ce sont des sources de pollution potentielle susceptibles d'atteindre la nappe et d'influencer la qualité des eaux souterraines.

Les pressions anthropiques diffuses ont également été prises en compte à travers de données issues de Corine Land Cover (2012) et des informations agricoles (Agreste, RGA). Ces données se présentent sous forme de surfaces définies (polygones) ou des communes identifiées.

Les pressions anthropiques ponctuelles :

	Description/Source de données	Informations concernant la pression
--	-------------------------------	-------------------------------------

BASIAS	<p>Sites de la base de données de l'inventaire historique des sites industriels et activités de service (BASIAS), extraits en avril 2016. La dernière colonne spécifie la source du XY (XY_adresse ou XY Lambert II, le XY_adresse est retenu quand il diffère plus de 1000 m du XY Lambert II).</p> <p>Ce fichier inclut toutes les colonnes du fichier "Localisation" de BASIAS, complété avec la colonne d'un code NAF, le produit associé au code NAF et des éventuelles accidents survenus avec pollution sur ce site. Seul un code NAF est pris en compte par site (souvent multiple).</p>	code NAF, code produit, produit
Registre des Emissions Polluantes	<p>Ce registre des rejets et des transferts de polluants (RRTP) est un inventaire national notamment des substances chimiques et/ou des polluants potentiellement dangereux rejetés dans l'air, l'eau et le sol ET de la production et du traitement des déchets dangereux et non dangereux.</p> <p>La table Reg_Emmis_Poll_Etabliss inclut seulement les informations issues de la table source etablissements.csv, la table *Paramètres* inclus en plus les informations des émissions issues de la table source "emissions.csv" (21 paramètres extraits selon les paramètres définis pour l'étude Fond géochimique).</p>	1 champ pour chacun des 21 paramètres recherchés
ICPE	<p>Tous les sites ICPE en Loire-Bretagne (env. 20 000), classés selon les familles bovins, porcs, volailles, carrières, industries.</p> <p>Les sites avec certaines activités industrielles dangereuses sont spécifiés.</p>	FAMILL_LIB SEVESO_LIB
BASOL	<p>Sites de la base de données sur les sites et sols pollués (ou potentiellement pollués)</p> <p>Compilation de 3 fichiers sources :</p> <ul style="list-style-type: none"> - 460 sites issus du fichier BASOL transmis par AELB en 2016 (avec Info de paramètres poll.), - 161 pts issus du fichier national, données en LambertII, - 595 pts issus du fichier national, données en Lambert93, extraits en avril 2016. <p>Paramètres complétés à partir du fichier national, colonnes "Polluants_sols_et_nappes_*paramètre" ou "Polluant_nappes_*paramètre", afin de différencier avec le fichier AELB, les colonnes sont remplies avec "OUI" (fichier AELB : "OUI")</p>	Colonnes "Arsenic" jusqu'à "Autres" : polluants de la nappe
STEU	<p>8910 stations de traitement des eaux usées (STEU) transmises par l'AELB en 2016. La table inclut les informations issues du fichier source "STEU collectivité descriptif.xlsx" et les paramètres issus de la table "flux_annuel.xlsx"</p>	Colonnes "Al" à "Zn"
RSDE	<p>Résultats de surveillance des eaux (de surface) dans le cadre des RSDE (rejets de substances dangereuses dans l'eau).</p> <p>A partir de la BD Béatrixe (Beatrix3.0.mdb), extraction des "entreprises et stations d'épuration du bassin avec prélèvements" (en amont ou aval du site). La table des "sites de prélèvements" est complétée avec les concentrations moyennes de la table source "_FluxMoyenEtabSubsSansInfLQ.xlsx".</p>	Colonnes "Aluminium_tot" à Zinc_et_comp

Un travail de référencement des localisations a dû être réalisé afin de cartographier l'ensemble des stations. Ces informations ont été bancarisées sous forme de base de données ou de couches SIG.

Les pressions anthropiques diffuses :

L'information caractérisant la pression agricole et la pression de fertilisation organique et phosphatée a été obtenue à partir des sources suivantes (cf. Illustration 5):

1) Agreste – Base de données du nombre et du type d’animaux par commune (Recensement agricole 2000 et 2010)

2) DISAR 2010 – Taux de fumier et de phosphore par cheptel (Diffusion Interactive des Statistiques Agricoles de Référence)

3) Agreste – Base de données des cultures par commune (Enquête pratiques culturales 2011 – Principaux résultats.)

4) SOGREAH (2007) – Surfaces traitées et doses appliquées (« Bilan des flux de contaminants entrant sur les sols agricoles de France métropolitaine - Bilan qualitatif de la contamination par les éléments tracés métalliques et les composés tracés organiques et application quantitative pour les éléments tracés métalliques »)

La méthodologie décrite dans l’illustration 5 permet de définir pour l’ensemble des exploitations agricoles présentes au sein d’une commune :

- les volumes de consommation d’engrais phosphatés utilisés selon les cultures,
- les volumes d’engrais organique utilisés,
- les volumes de fumier.

Selon un taux d’éléments traces métalliques (ETM) par type de fumier, un volume d’ETM par commune a été calculé.

Le volume de cuivre et le zinc par commune est calculé selon des taux d’éléments traces par type de culture.

Processus P1 : Calcul des impacts agricoles

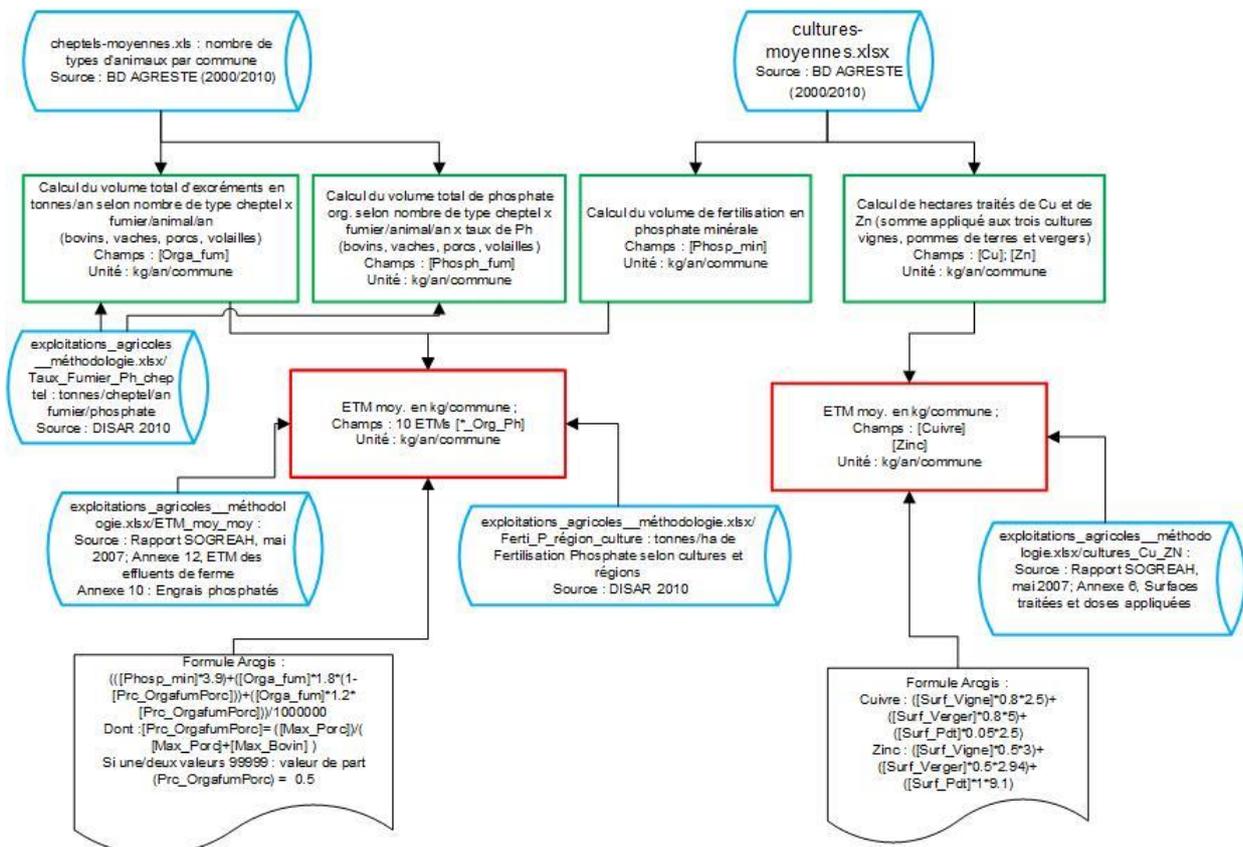


Illustration 5 : Calcul des impacts agricoles

2.1.4. Pressions étudiées et mode d'extension des valeurs de pression aux bassins versants

Chaque pression ponctuelle comme les points de rejet des STEU, les sites industriels (BASOL, BASIAS, ICPE), les émissions polluantes (REP), les entreprises et les stations d'épuration du bassin (RSDE) a été lié à un bassin versant calculé.

Ensuite, la présence ou absence d'une de ces pressions ponctuelles à l'échelle d'un bassin versant calculé a été rattachée aux points d'eau localisés dans leurs bassins versants respectifs.

Les pressions diffuses présentées par des polygones (activité d'agriculture par commune ou Corine Land Cover) ont été superposées à l'extension des bassins versants et des communes. Si deux communes agricoles sont présentes sur un même bassin versant, les valeurs d'ETM par commune les plus élevées sont retenues pour tout le bassin. Cette valeur maximale a ensuite été rattachée aux points d'eau localisés dans les bassins versants respectifs (Illustration 3).

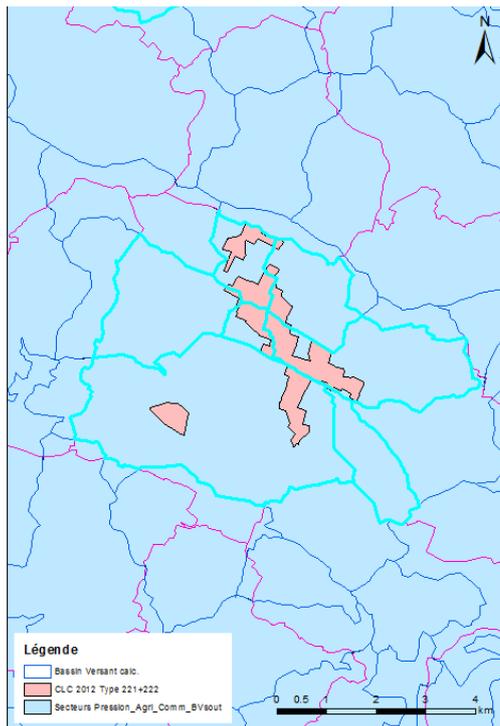


Illustration 3 : Croisement géographique entre les secteurs CLC (fond orangé), les bassins versants calculés (lignes bleues) et les communes (lignes roses fuschia)

2.1.5. Rattachement des qualitomètres à BDLISA

Au moment de la réalisation de l'étude un premier bilan a montré qu'un certain nombre de rattachements des qualitomètres à une entité BDLISA n'avait pas encore été effectué. Les rattachements ont été réalisés dans le cadre de cette étude afin de compléter cette information (Illustration 4).

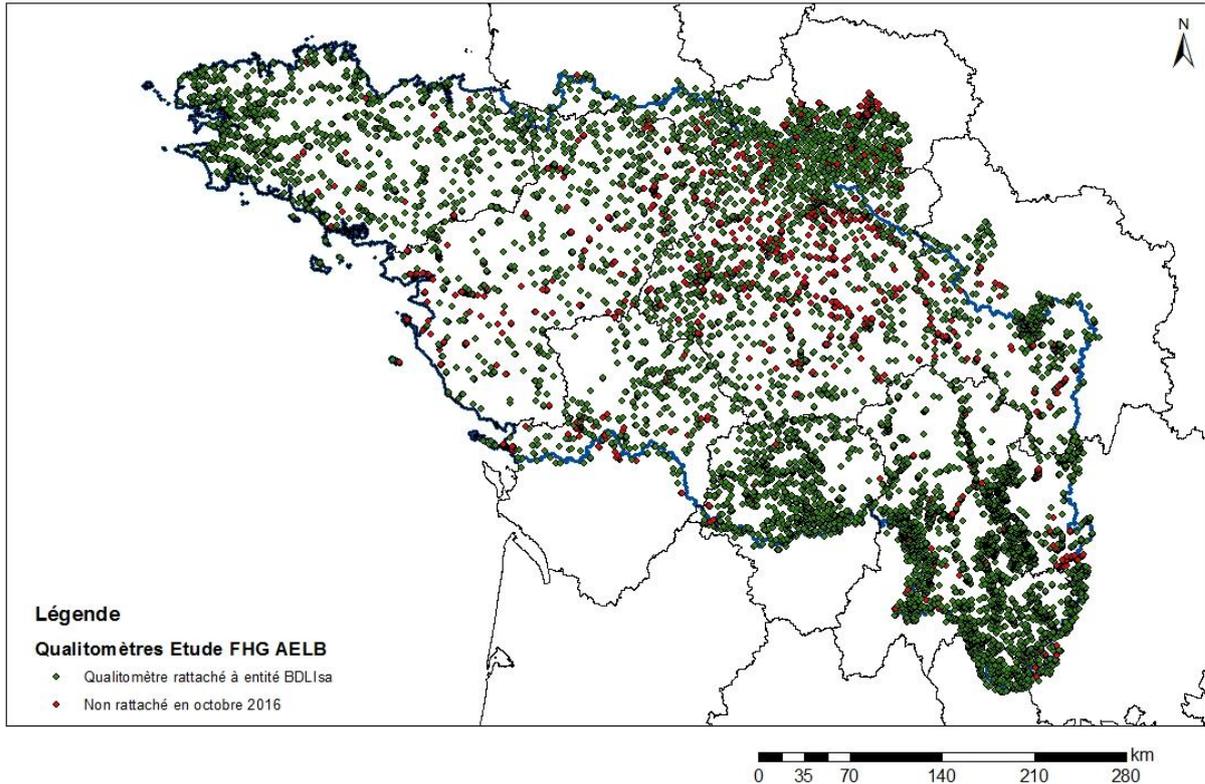


Illustration 4 : Localisation des 11 064 points d'eau rattachés en octobre 2016 sur 14 041 qualitomètres identifiés sur le bassin dans le cadre de l'étude

Certains qualitomètres sont des prises d'eau en rivière (ESU) non représentatifs pour quantifier le fond hydrogéochimique ou bien des eaux thermo-minérales (ETM). D'autres points d'eau non utilisables dans le cadre de cette étude ont été identifiés :

- connus pour être pollués par des pressions anthropiques (réseau ICPE, etc.),
- représentant des échanges avec une rivière/nappe alluviale,
- situés à l'aval des sites miniers, ou
- captant plusieurs entités ayant des caractéristiques hydrogéochimiques différentes (i.e. alluvions et craie sous-jacente).

2.2. DONNEES BANCARISEES DANS ADES

La méthode choisie dans la présente étude consiste à traiter les données bancarisées dans ADES, ce qui représente un grand jeu de données.

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 rattachement des points aux entités hydrogéologiques est encore partiel.

L'approche retenue est une approche globale par entité hydrogéochimique 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 une première étape permettant de définir des concentrations de référence 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. Vérification et correction des données

Les données qualitatives utilisées sont l'ensemble des données extraites de la base de données ADES en octobre 2016 (hors réseaux de surveillance installations classées, UTAM/DPSM...).

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

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) .

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 et 2015 (Gourcy et al., 2015 ; Lions et al. 2016).

Le seuil de coupure a été optimisé selon les niveaux de concentrations attendus et la distribution des données en fonction des histogrammes présentés en Annexe 2.

Selon la LQ/2 maximum retenue (Illustration 5), la distribution des données est affinée, ainsi que le calcul de la médiane et des centiles qui restent égaux à la LQ 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 très supérieure au fond hydrogéochimique perturbent la distribution naturelle des concentrations.

Pour les grands jeux de données, cette approche est possible. Pour des jeux de données plus petits, 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 (2/3 ou rang 33) et le centile 90 en cas de valeurs extrêmes dans le jeu de données.

Code Paramètre	Paramètre	LQ/2 max retenue (µg/l)	Code Paramètre	Paramètre	LQ/2 max retenue (µg/l)
1370	Aluminium	2	1386	Nickel	2
1335	Ammonium (en NH4)	-	1433	PO4	-
1369	Arsenic	1	1385	Sélénium	0,5
1396	Baryum	2	1338	SO4	-
1362	Bore	2	1383	Zinc	2
1337	Cl	-	1382	Plomb	0,5
1392	Cuivre	10	1376	Antimoine	0,25
1393	Fer total	5	1388	Cadmium	0,5
1391	Fluorures	25	1387	Hg	0,5
1394	Manganèse	2	1389	Chrome	2
1379	Cobalt	2			

Illustration 5 : LQ/2 retenues pour l'étude

2.2.2. Cartographie

La représentation cartographique des données bancarisées dans ADES permet une approche régionale du fond hydrogéochimique notamment pour les régions de socle. En zone sédimentaire, la projection des données sur une carte ne permet pas de distinguer les eaux des aquifères superposés qui ont dans de nombreux cas des lithologies et des faciès hydrochimiques différents. Cette approche permet néanmoins de distinguer à l'échelle régionale les tendances pour chaque élément étudié. Pour réaliser ces cartes (Illustration 6, Illustration 7, Illustration 8), 4 classes de concentrations ont été définies de la manière suivante :

- Classe 1 : concentration faible ou proche des LQ
- Classe 2 : concentrations moyennes ou médianes
- Classe 3 : concentrations supérieures aux concentrations définies à l'échelle nationale (Lions et al. 2016)
- Classe 4 : concentrations anormales ou sup. aux normes de potabilité ou NQE.

Code Paramètre	classe1		classe2		classe3		classe 4	
1370 Aluminium	>0	10	10	50	50	200*	> 200*	µg/l
1335 Ammonium (en NH4)	>0	0,05	0,05	0,1	0,1	0,5*	> 0,5*	mg/l
1369 Arsenic	>0	1	1	4,2	4,2	10*	> 10*	µg/l
1396 Baryum	>0	10	10	100	100	500	> 500	µg/l
1362 Bore	>0	10	10	50	50	200	> 200	µg/l
1337 Cl	>0	5	5	25	25	200	> 200	mg/l
1392 Cuivre	>0	1,4	1,4	10	10	100	> 100	µg/l
1393 Fer total	>0	20	20	50	50	200*	> 200*	µg/l
1391 Fluorures	>0	100	100	250	250	500	> 500	µg/l
1394 Manganèse	>0	5	5	25	25	50*	> 50*	µg/l
1386 Nickel	>0	1	1	4**	4**	10	> 10	µg/l
1433 PO4	>0	0,1	0,1	0,5	0,5	1	> 1	mg/l
1385 Sélénium	>0	1	1	5	5	10*	> 10*	µg/l
1338 SO4	>0	10	10	25	25	100	> 100	mg/l
1383 Zinc	>0	10	10	50	50	200	> 200	µg/l
1382 Plomb	>0	1	1	1,2**	1,2**	5	> 5	µg/l
1376 Antimoine	>0	1	1	2,5	2,5	5*	> 5*	µg/l
1388 Cadmium	>0	1	1	2,5	2,5	5*	> 5*	µg/l
1387 Hg	>0	0,05	0,05	0,1	0,1	1*	> 1*	µg/l
1389 Chrome	>0	1	1	3,4**	3,4**	10	> 10	µg/l
1379 Cobalt	>0	1	1	2,5	2,5	5	> 5	µg/l

Illustration 6 : Classes de concentrations des paramètres (** NQE, * norme de potabilité)

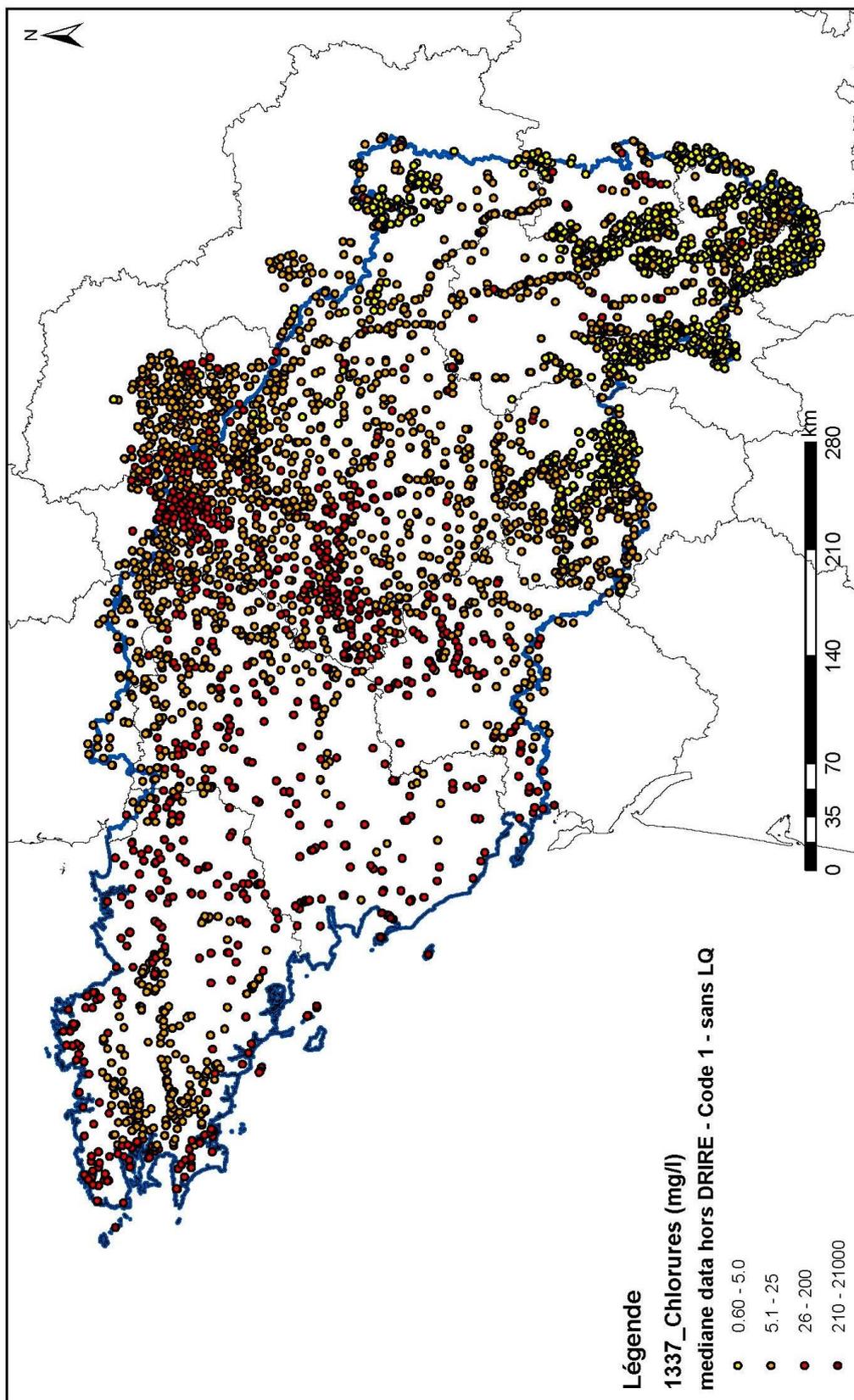


Illustration 7 : Concentrations médianes en chlorures (mg/l) pour chaque qualitomètre bancarisé dans ADES ayant au moins une valeur quantifiée (code remarque = 1)

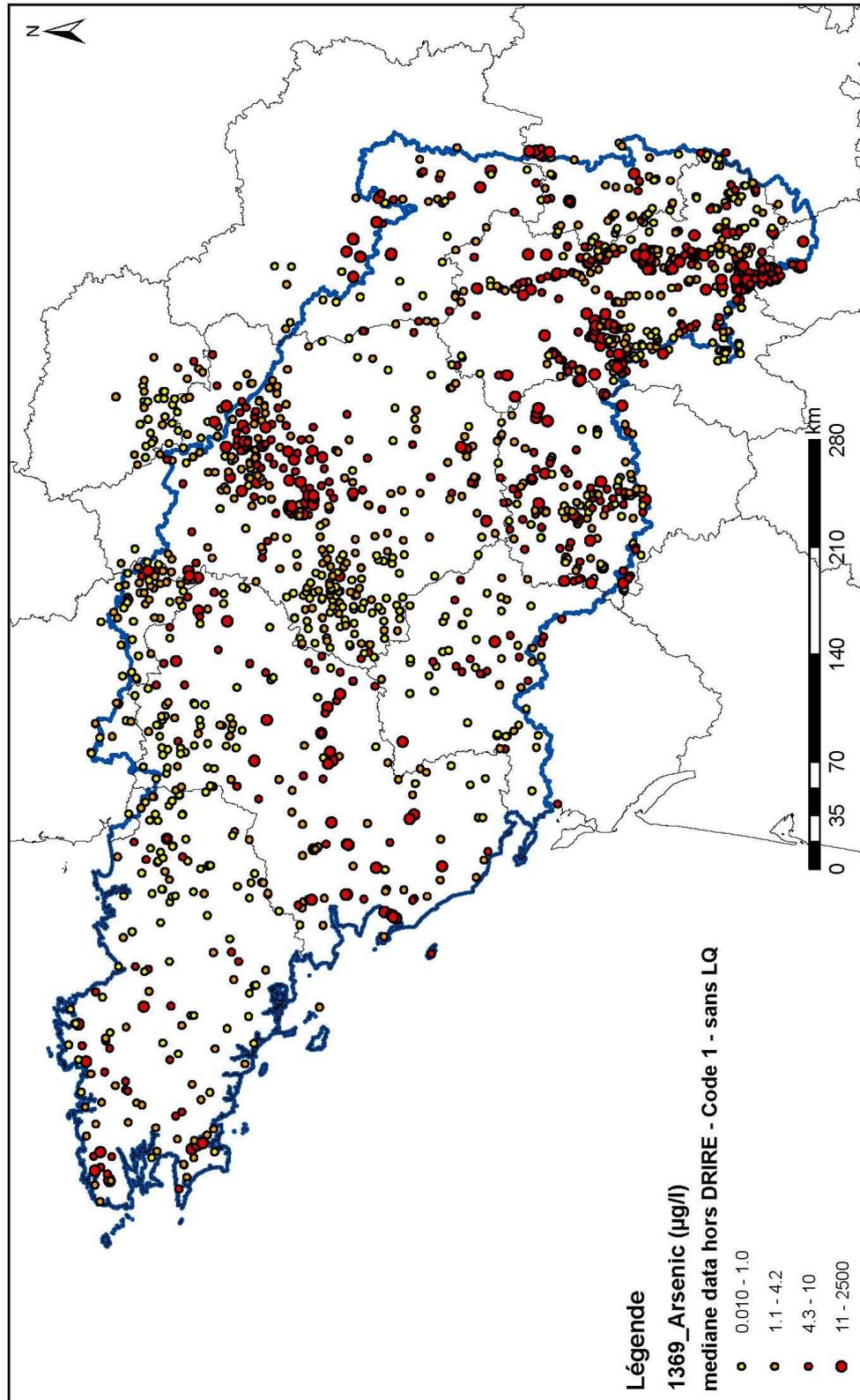


Illustration 8 : Concentrations médianes en arsenic ($\mu\text{g/l}$) pour chaque qualimètre bancarisé dans ADES ayant au moins une valeur quantifiée (code remarque = 1), hors point d'eau appartenant au réseau des ICPE

2.3. INVENTAIRE MINIER

La problématique de cette étude correspond à la recherche de zones sources en éléments métalliques naturellement présents dans les formations géologiques constituant les bassins versants de l'Agence de l'eau Loire-Bretagne (AELB).

Deux méthodes principales ont été utilisées en partant d'un jeu de données contenant 174 739 échantillons de géochimie prélevés dans les années 70-80 pour les besoins de l'Inventaire minier du territoire métropolitain. Le BRGM a effectué de nombreuses campagnes de prospection à vocation minière entre les années 1975 et 1991 ; ces opérations étaient réalisées dans le cadre du programme dénommé « Inventaire des ressources minérales du territoire national ». Ces données concernent des analyses géochimiques du solide (sédiments de rivières et sols) et par prospection de type « alluvionnaire » sur quelques secteurs ciblés du territoire. Sans rentrer dans les détails de ce vaste programme (Rapport Alain Lambert BRGM/RP-53546-FR), il faut savoir que la majorité des échantillons (« Stream sediment ») ont été prélevés dans les lits des petits émissaires et que la préparation de ces échantillons avait pour but d'optimiser la réponse en éléments traces. Ces valeurs ne sont donc pas représentatives d'un fond hydrogéochimique mais on peut estimer que les variations relatives des teneurs sont représentatives d'une variation du fond naturel. Comme ce programme d'inventaire a duré longtemps, les techniques analytiques, les seuils de détection et les éléments analysés ont évolué au cours du temps.

De plus, toute la zone correspondant à la zone d'étude n'a pas été échantillonnée (Illustration 9).

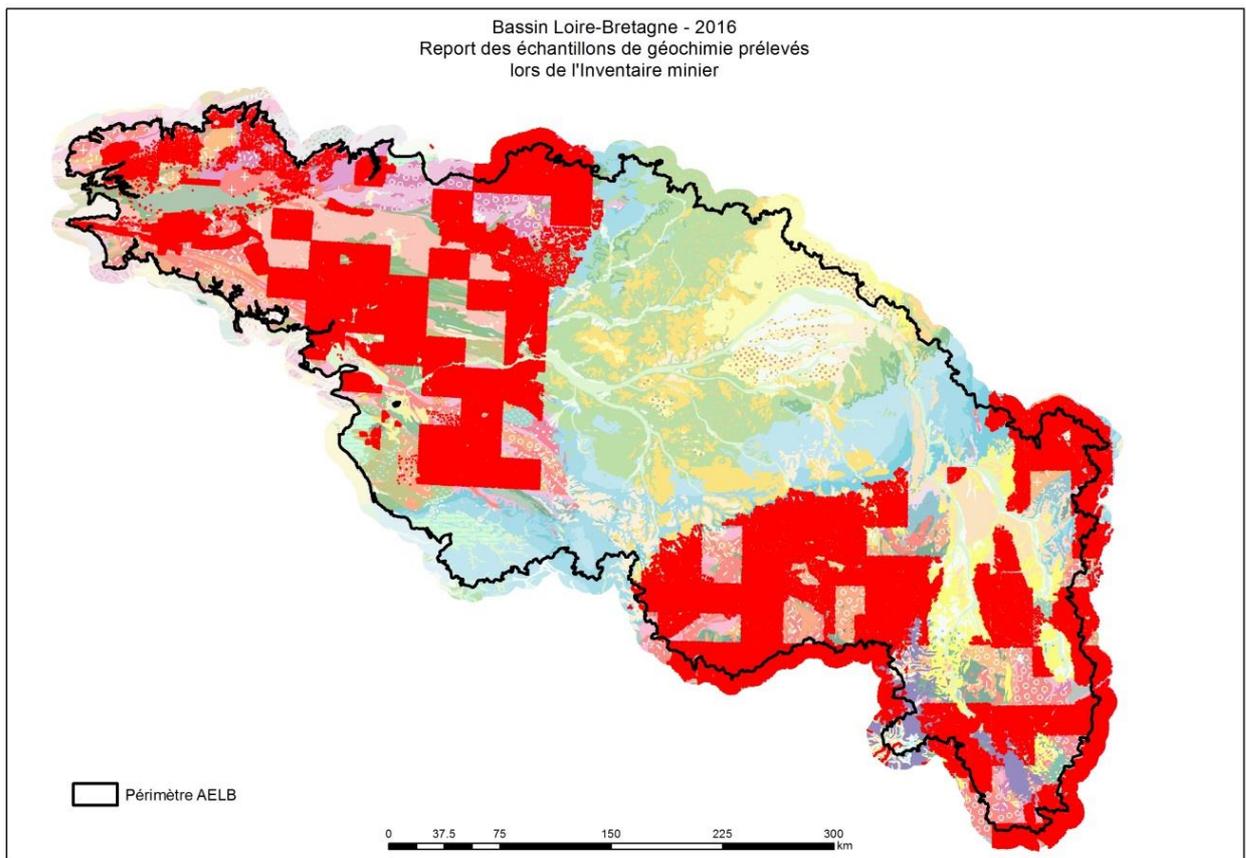


Illustration 9 : Secteurs échantillonnés par l'Inventaire sur la zone d'étude (en rouge)

Sur cette même zone, ont été reportés les indices miniers répertoriés (Illustration 11) dans les bases de données du BRGM (BSS et Promine, projet Européen sur l'inventaire des ressources minérales).

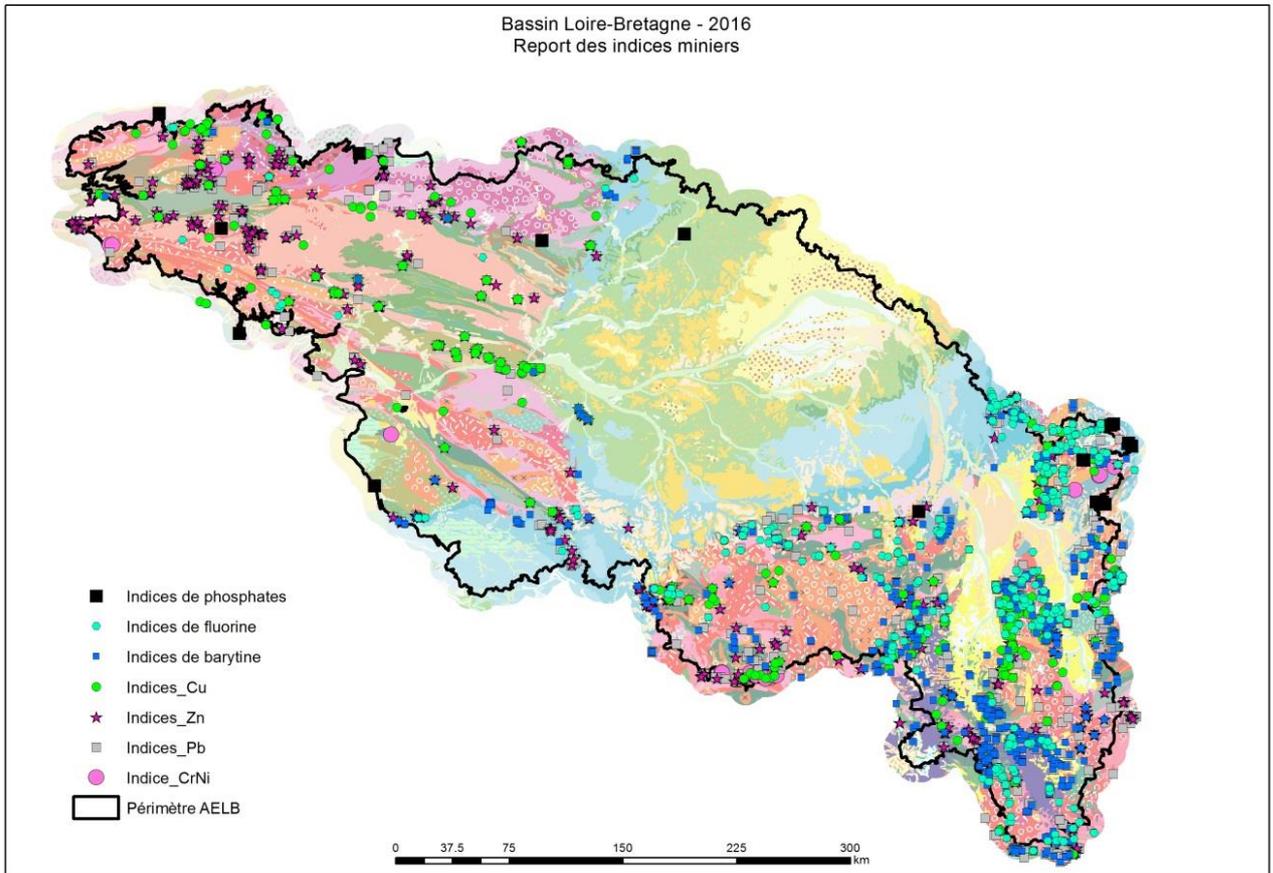


Illustration 11 : Report des indices miniers issus de la BSS et ProMine sur le bassin Loire-Bretagne

La mise en relation des points de géochimie et des formations sous-jacentes telles que reportées sur la carte a permis de calculer la teneur moyenne et la teneur maximum des différents éléments pour chaque polygone superposé à au moins un échantillon (Illustration 12, exemple pour le Pb) et, dans un deuxième temps une généralisation pour chaque formation en affectant la valeur calculée par formation contenant des échantillons à l'ensemble de la formation (Illustration 13, exemple pour le Pb).

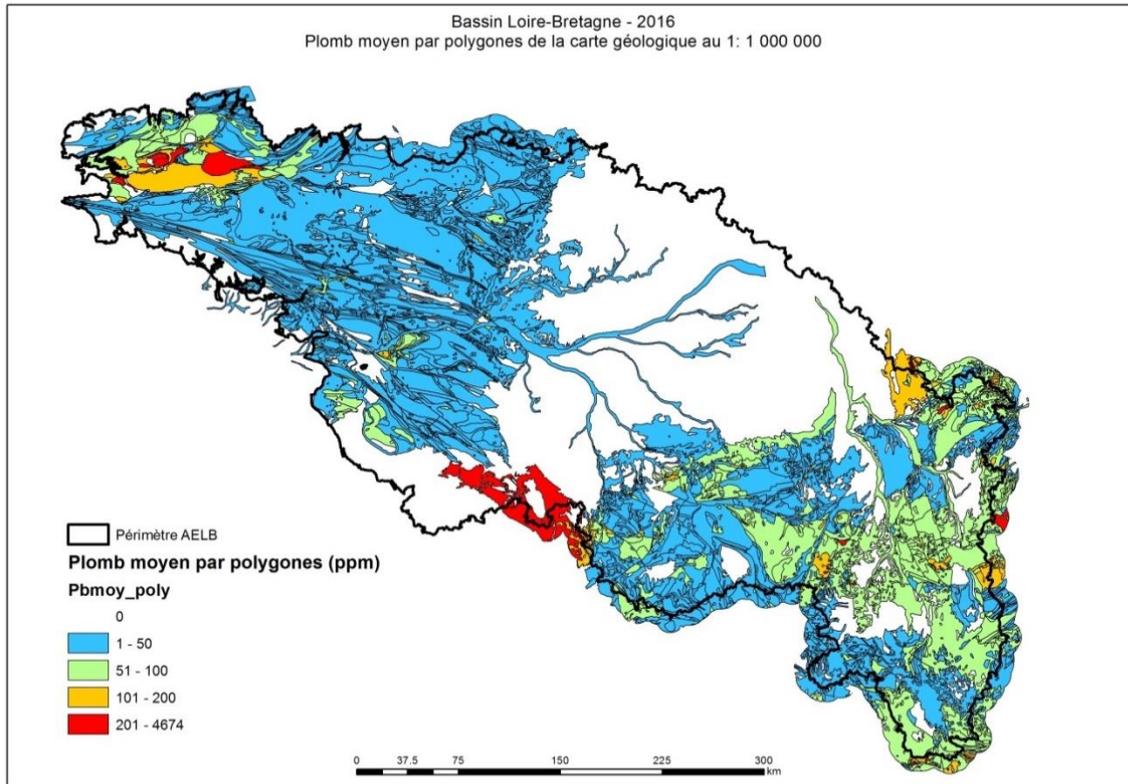


Illustration 12 : Report des teneurs moyennes en Pb (en ppm) sur les polygones de la carte géologique au 1:1000000

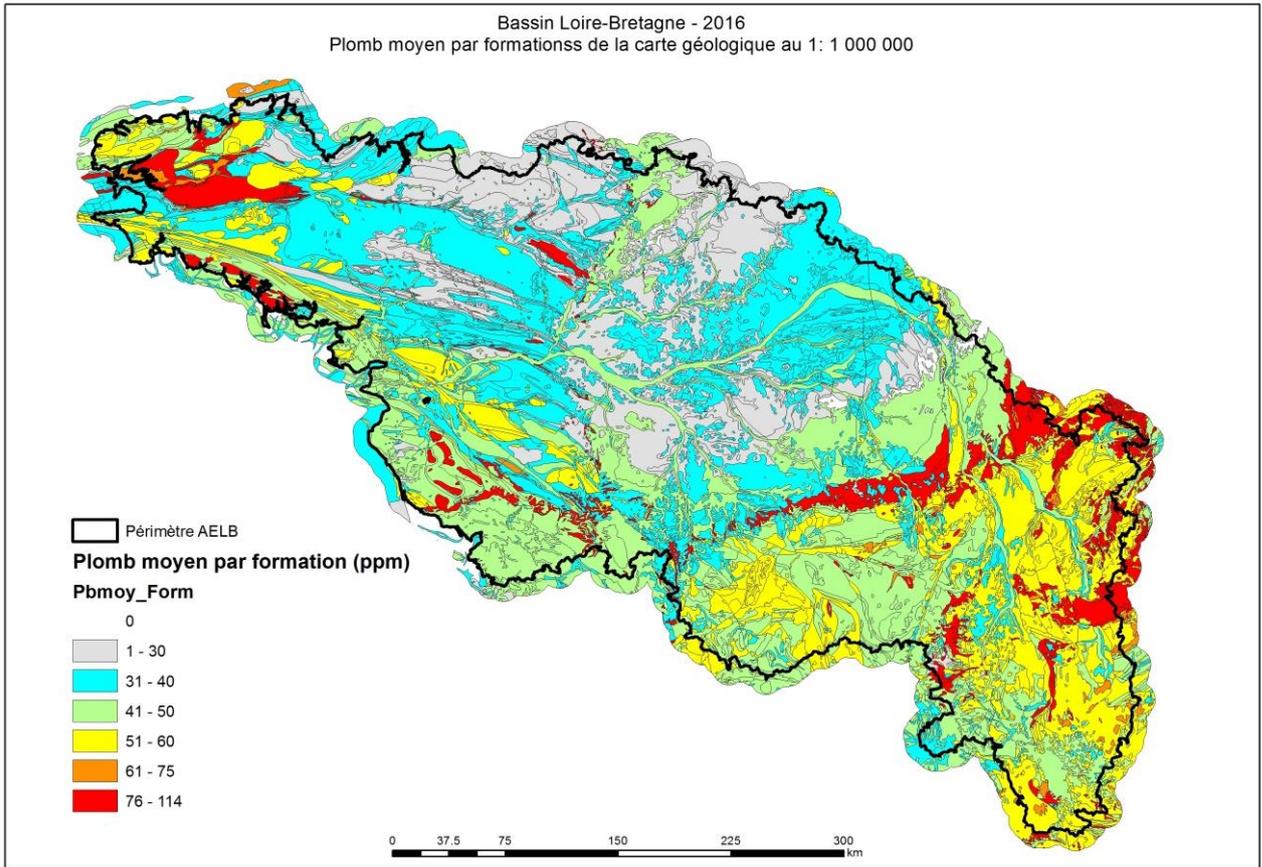


Illustration 13 : Report des teneurs moyennes en Pb (en ppm) par formations géologiques de la carte au 1:1 000 000

Le report des valeurs sur les cartes ainsi que la lecture des tableaux de l'annexe 1 montrent bien les limites de l'exercice avec des formations et/ou des polygones présentant des teneurs significatives alors qu'elles sont réputées non métallifères. C'est typiquement le cas des alluvions récentes et de certains recouvrements plio-quadernaires. Ces artefacts sont surtout dus à l'imprécision des contours géologiques au 1:1000000 et aussi, aux sites de prélèvements des échantillons dans les lits des rivières ou sur les berges. Les fortes teneurs mesurées dans certaines formations volcaniques récentes **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** relèvent aussi d'une imprécision des contours. De plus, les teneurs mesurées ne sont pas forcément représentatives de la formation lithologique localisée sous l'échantillon.

En faisant abstraction de ces limites, le résultat général sur les formations de socle (ante-mésozoïques) ou du Trias-Lias est plutôt cohérent par référence aux provinces minéralisées connues du Massif central et du Massif armoricain. Toutefois, les teneurs moyennes par formation sont globalement faibles et ne dépassent pas les 150 ppm en As, Pb, Zn, Cu, Ni, B, les 700 ppm en Ba et les 10% en Fe. Ces teneurs pourraient être représentatives d'un fond « naturel » et, par opposition, le caractère local des fortes valeurs ce qui est assez cohérent avec la rareté relative des indices miniers (Illustration 14).

Il découle des observations précédentes qu'en termes d'aléa géochimique, il vaudrait mieux se concentrer sur des phénomènes locaux et privilégier des unités de type bassin-versant (BV) plutôt que des grandes unités lithologiques de socle dont on a pu voir que les teneurs moyennes n'étaient pas significativement élevées. Par contre, les fortes teneurs maximales mesurées montrent bien la présence locale de zones fortement enrichies en métaux. A cette échelle, le

report du nombre d'indices par formation est probablement plus représentatif du potentiel métallique des formations (en éliminant les alluvions) (Illustration 14).

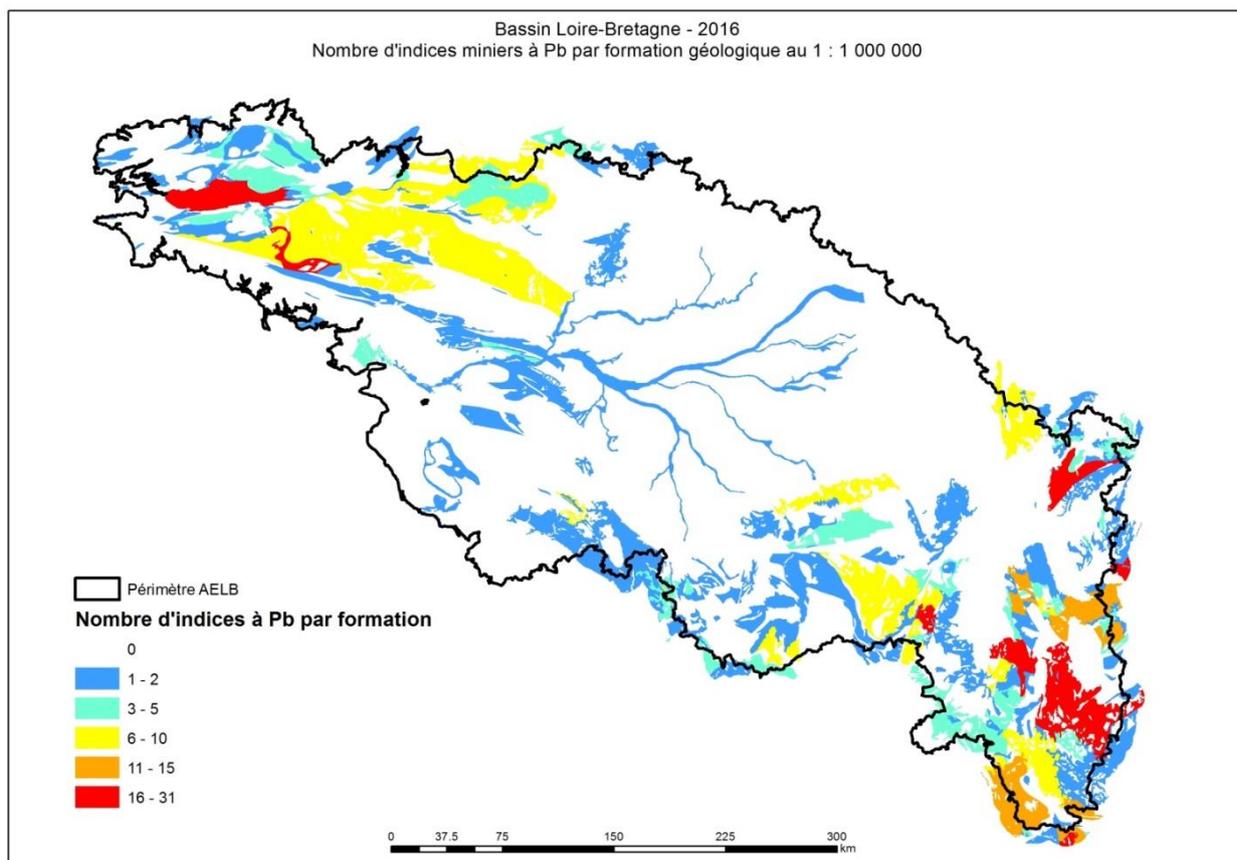


Illustration 14 : Nombre d'indices miniers à Pb par formation

2.3.2. Géochimie et bassins versants

94 157 BV couvrent le bassin Loire-Bretagne dont 21 040 sont superposés à au moins un échantillon de l'inventaire. En moyenne, chaque BV contient 8 échantillons de géochimie avec un maximum de 289 échantillons (maximum non représentatif). La surface moyenne des BV est de 3 km² avec un maximum à 29 km² sur l'ensemble de la zone du bassin Loire-Bretagne associée à des échantillons de géochimie de l'Inventaire minier.

La méthode de croisement des données géochimiques et topographiques a été la même que pour les formations géologiques (Illustration 15, Illustration 16, Illustration 17, Illustration 18).

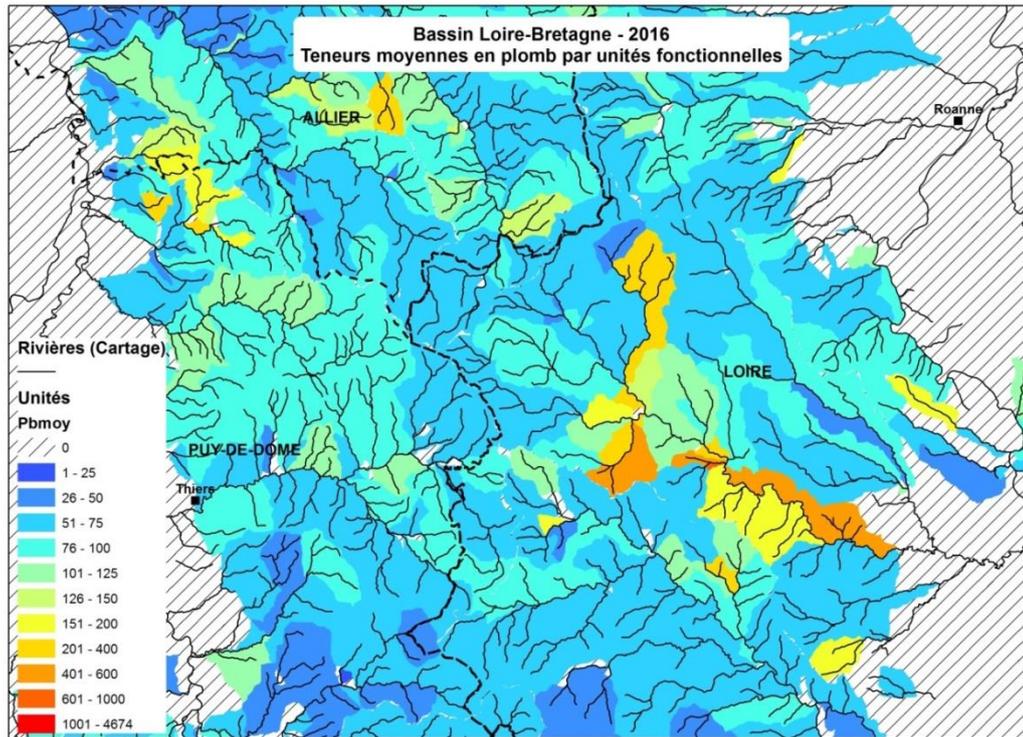


Illustration 15 : Teneurs moyennes en plomb par bassin versant (zoom)

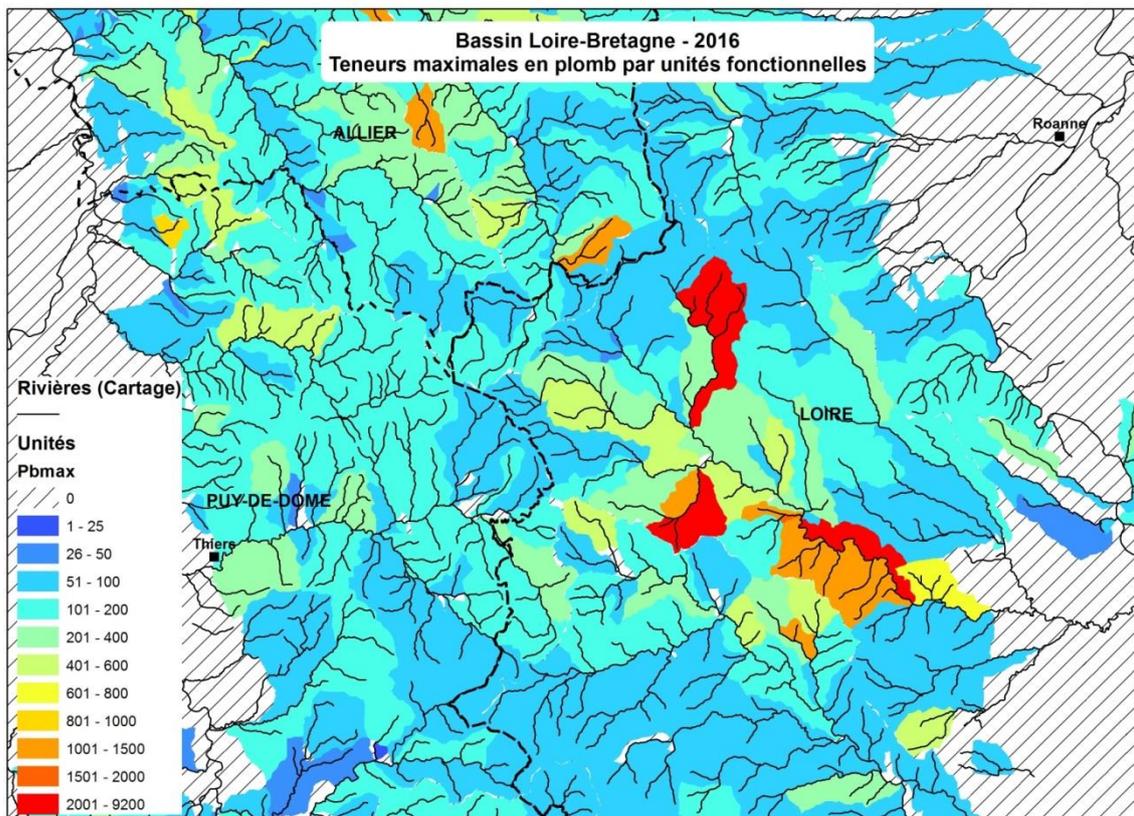


Illustration 16 : teneurs maximales en plomb par bassin versant (zoom)

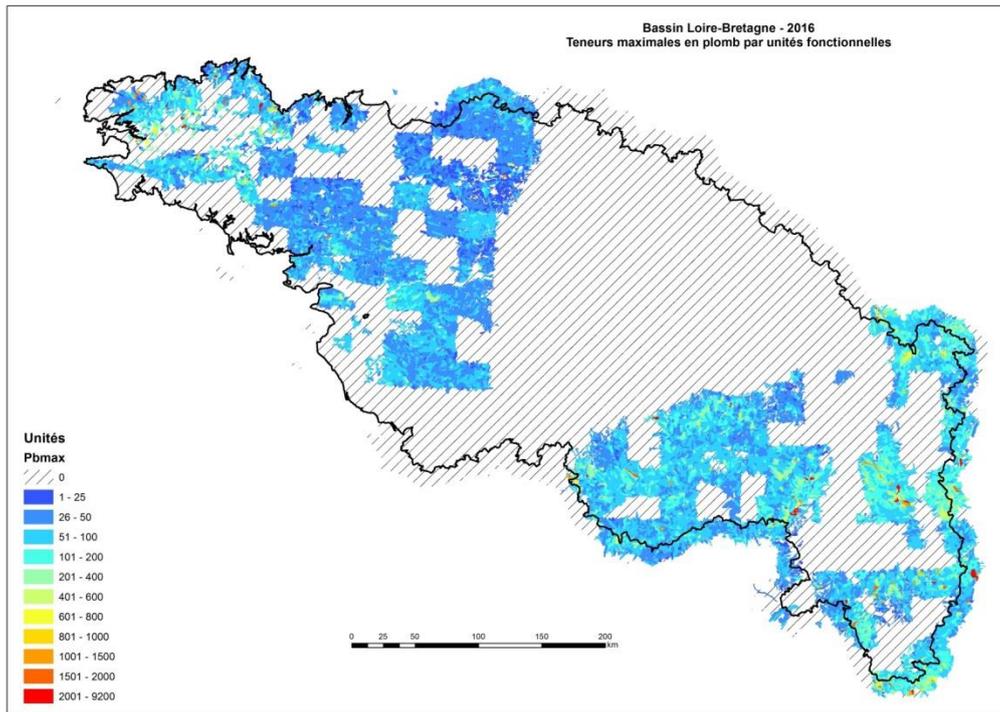


Illustration 17 : Teneurs maximales par bassin versant à l'échelle du bassin Loire-Bretagne

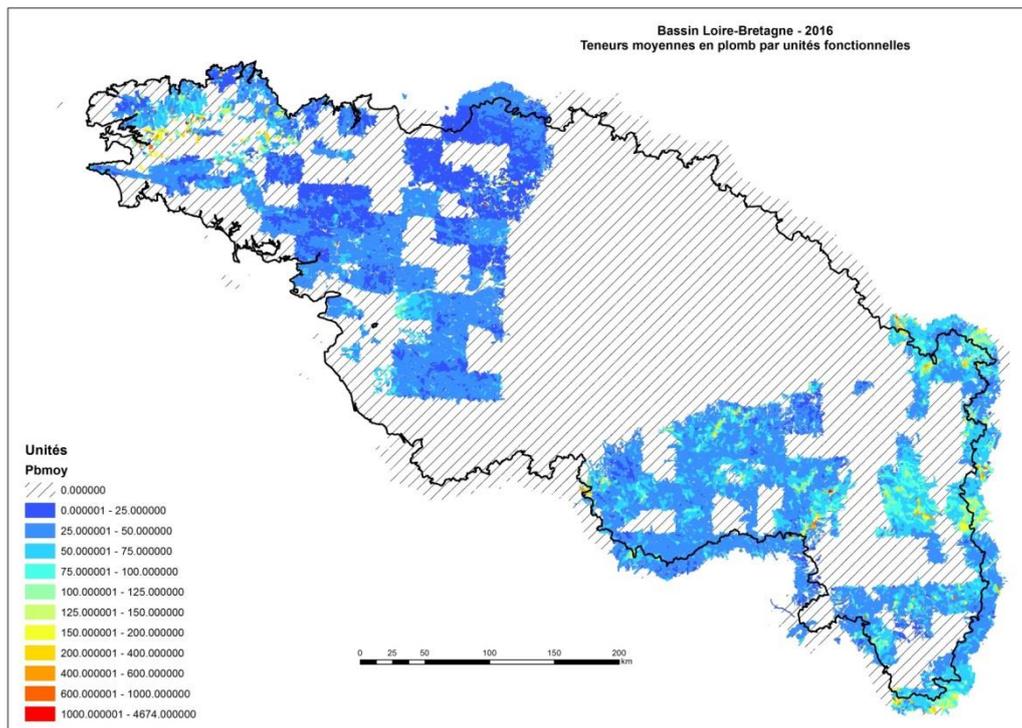


Illustration 18 : Teneurs moyennes en plomb par bassin versant à l'échelle du bassin Loire-Bretagne

3. Analyse des données et identification des secteurs avec des anomalies naturelles

A partir des données et informations disponibles (rapports d'étude principalement), une première étape consiste à identifier au préalable des secteurs qui se distinguent par leurs concentrations élevées en éléments traces dissous. L'objectif est de mettre en évidence des secteurs aquifères ainsi que des paramètres pour lesquels des concentrations fortes d'origine naturelle sont possibles. Ces indications reprennent et complètent l'analyse réalisée sur l'ensemble du bassin Loire-Bretagne en 2007 (Brenot et al., 2007). Des tableaux détaillés de ces informations compilées par les hydrogéologues régionaux du BRGM sont disponibles dans le fichier `synthese_region_anomalies.xls`.

3.1. MASSIF ARMORICAIN

3.1.1. Description par élément

Arsenic

Un seul captage AEP abandonné à cause de l'arsenic sur le socle métamorphique (entité BDLISA 199AA01).

Baryum

Pas d'anomalie

Cadmium

Peu d'anomalies, présentes seulement au nord-est de la Région. On identifie deux points d'eau dans les faluns ayant une concentration notable en Cd.

Chlorures (hors littoral)

Il existe de nombreuses anomalies dans les schistes briovériens et sables rouges mio-pliocènes.

Cuivre

On identifie des anomalies surtout dans l'ouest de la Bretagne et l'Ille-et-Vilaine (formations sédimentaires).

Fluor

Les occurrences sont à regarder en liaison avec la présence de filons potentiels. Les fortes teneurs semblent concerner les plutons varisques.

Nickel

Il existe de nombreuses anomalies dans les schistes paléozoïques.

Antimoine

Il existe peu d'analyses disponibles sur la région.

Sélénium

Il existe des anomalies dans les formations sédimentaires, associées à l'entité BDLISA 104AC08.

Sulfates

Il existe peu d'anomalies mais de nombreux points présentent des concentrations entre 25 et 100 mg/L (dont certains dans des formations sédimentaires), probablement en lien avec l'oxydation de la pyrite.

Zinc

Cet élément est présent sur toute la région mais il existe peu d'anomalies (domaine normand-breton). Il n'existe pas de lien direct avec l'inventaire minier.

3.1.2. Synthèse

Il n'y a pas de secteurs précis qui ressortent particulièrement pour leurs concentrations élevées en certains éléments dans le socle. Les zones de cisaillement (nord et sud armoricain) ne sont pas particulièrement concernées par des anomalies contrairement à ce qui aurait pu être attendu.

	Comparaison Bretagne par rapport au reste du bassin LB	domaine varisque du Pays de Léon	domaine cadomien nord-breton	domaine cadomien normano-breton	domaine varisque médio-armoricain occidental	domaine varisque médio-armoricain oriental	domaine varisque de Bretagne centrale	domaine varisque ligéro-séan	domaine varisque nantais	domaine sud-armoricain breton	AUTRES
As		x	x		x					x	
Ba	Bretagne : teneur moyenne										
Cd	Bretagne : teneur moyenne			x							
Cl	teneur > moyenne sur littoral et Ille-et-Vilaine (idem SO4)										
Cr	Bretagne : teneur moyenne				x						
Cu	Bretagne > moyenne			x	x		x				formations sédimentaires
F	Bretagne : teneur moyenne	x								x	
Ni	Bretagne > moyenne			x	x		x				formations sédimentaires
Pb	Bretagne > moyenne		x	x	x		X				formations sédimentaires

Sb	Bretagne : teneur moyenne	x		x	x			X			x	
Se												fortes teneurs dans les faluns miocènes
SO4	teneur > moyenne sur littoral et Ille-et-Vilaine	x	x	x							x	formations sédimentaires
Zn	Bretagne > moyenne			anomalies								

X = présence

3.2. MASSIF CENTRAL - AUVERGNE

3.2.1. Analyse par élément

- **Aluminium**

Sédimentaire : Peu d'anomalies. Quelques points dans les alluvions en lien possible avec des activités anthropiques.

Volcanisme : Un secteur « anormal » dans le massif volcanique du Cézallier du Massif central (BDLISA 155AA01)

Socle : Plusieurs secteurs ressortent dans les monzogranites/granodiorites, microgranites/apligranites, leucogranites peralumineux, orthogneiss anatectiques, orthogneiss granitiques et paragneiss

- **Ammonium**

Sédimentaire : On retrouve quelques valeurs élevées dans les sables et argiles du Bourbonnais principalement et en Limagne en placage d'alluvions anciennes

Volcanisme : Une anomalie détectée dans le volcanisme Velay

Socle : Quelques concentrations moyennement élevées dans les monzogranites, granodiorites du Forez et Madeleine.

- **Antimoine**

Sédimentaire : pas ou très peu de données disponibles

Volcanisme : pas d'anomalie détectée.

Socle : Quelques points « anomaux » dans le granite monzonitique prophyrique à biotite du socle métamorphique dans le bassin versant de la Sioule de sa source à la Viouze (inclus) BDLISA 203AE05.

- **Arsenic**

Sédimentaire : Pas de concentration élevée en arsenic.

Socle : On retrouve des valeurs élevées dans les granitoïdes indifférenciés, leucogranites peralumineux leptynites, amphibolites, élogites micaschistes, paragneiss migmatites paradérivées monzogranites, granodiorites métagranites, orthogneiss et paragneiss, leptynites, amphibolites (Illustration 19).

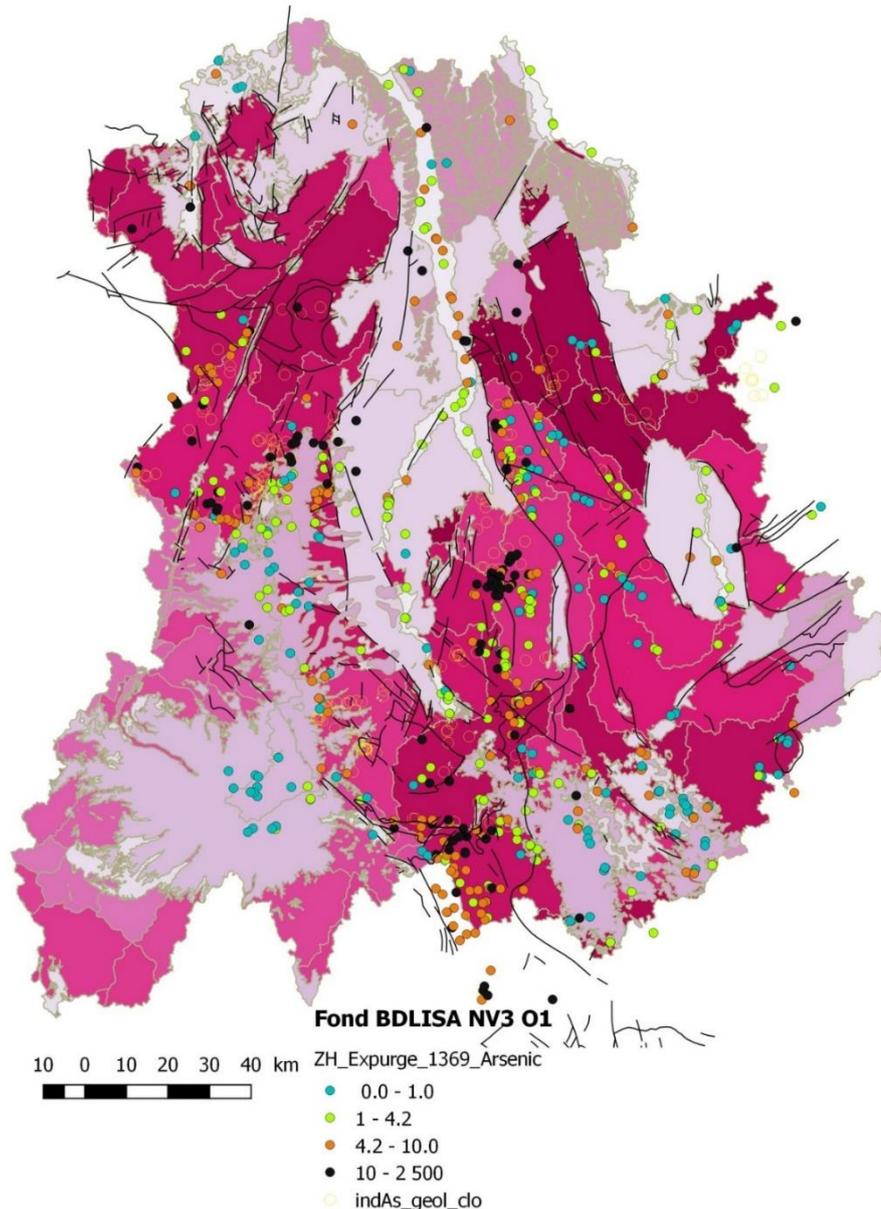


Illustration 19 : Concentration en arsenic dans les eaux souterraines en Auvergne (en µg/L)

- **Baryum**

Sédimentaire : Quelques valeurs moyennement élevées mais pas d'anomalie détectée.

Volcanisme : pas d'anomalie détectée.

Socle : Des anomalies sans doute très localisées sont notées dans le granite du Forez à biotite et cordiérite et des formations de paragneiss, leptynites, amphibolites.

- **Bore**

Sédimentaire : Quelques valeurs élevées en Limagne, notamment proche de Montrond-les-Bains et une possible influence d'un site industriel de fabrication de verre.

Volcanisme : Pas d'anomalie détectée.

Socle : Pas d'anomalie détectée.

- **Cadmium**

Sédimentaire : Un point à forte concentration détectée dans les alluvions sur socle et quelques points autour de Montrond-les-Bains et en Limagne à proximité d'un site industriel (fabrication de verre).

Volcanisme : Pas d'anomalie détectée.

Socle : Une seule anomalie détectée.

- **Chrome**

Sédimentaire : Quelques valeurs moyennement élevées mais pas d'anomalie détectée.

Volcanisme : pas d'anomalie détectée.

Socle : Une seule anomalie dans le socle métamorphique dans le bassin versant de la Loire du Lignon (non inclus) au barrage de Grangent (BDLISA 205AA01) en monzogranite/granodiorite et une valeur élevée dans des migmatites (socle métamorphique dans le BV de l'Allier BDLISA 203AI13).

- **Chlorures**

Sédimentaire : Quelques points avec des concentrations élevées dans les argiles, grès, marnes, dolomies et alluvions de la Loire.

Volcanisme : Trois points présentent des valeurs élevées dans le secteur du massif volcanique du Devès.

Socle : Plusieurs points d'eau présentent de fortes valeurs dans différentes formations plutoniques ou métamorphiques.

- **Cuivre**

Sédimentaire : Une anomalie à proximité de l'aéroport de St Etienne et dans les alluvions de la Loire.

Volcanisme : pas d'anomalie détectée.

Socle : Quelques valeurs élevées dans les monzogranites/ granodiorites, les migmatites et les microgranites.

- **Fluorures**

Sédimentaire : Quelques valeurs élevées dans le secteur sud de Vichy peut-être en lien avec les eaux thermo-minérales. Une anomalie identique se retrouverait près de Montrond-les-Bains.

Volcanisme : Pas d'anomalie détectée.

Socle : Pas d'anomalie généralisée. Quelques points avec des concentrations élevées dispersés sur diverses formations.

- **Manganèse**

Sédimentaire : Pas d'anomalie notable sauf dans les alluvions de la Loire (milieu réducteur).

Volcanisme : Pas d'anomalie notable.

Socle : Quelques concentrations élevées dans les monzogranites/granodiorites et paragneiss, leptynites, amphibolites.

- **Mercure**

Sédimentaire : pas d'analyse.

Volcanisme : un seul point avec valeur notable en lien avec une concession de lignite.

- **Nickel**

Sédimentaire : Pas d'anomalie sauf un point d'eau dans les alluvions sur socle.

Volcanisme : Une seule anomalie d'un point captant probablement les eaux des formations sédimentaires sous-jacentes.

Socle : Quelques anomalies principalement dans les monzogranites, granodiorites, paragneiss, leptynites, amphibolites.

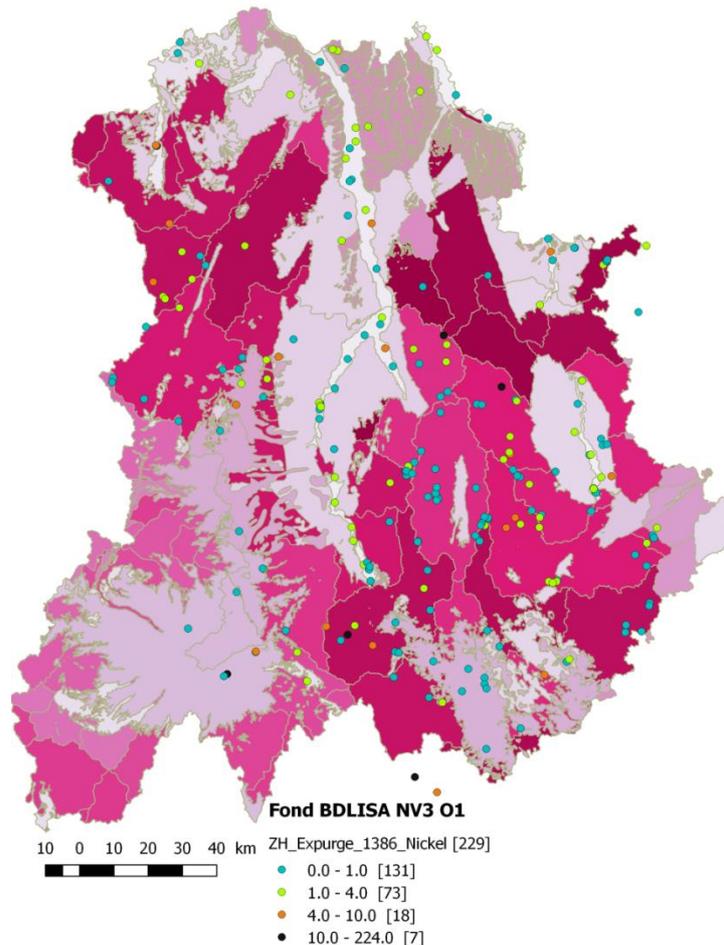


Illustration 20 : Concentrations en nickel dans les eaux souterraines en Auvergne(en µg/L)

- **Phosphore total/orthophosphates**

Sédimentaire : Quelques anomalies sont repérées dans des argiles, grès, marnes, dolomies et du sédimentaire tertiaire.

Volcanisme : Quelques valeurs notables pour le volcanisme Deves (basanites hawaïtes, benmoréites du Pliocène, Pléistocène inférieur)

Socle : Pas de valeur élevée.

- **Plomb**

Sédimentaire : Deux anomalies dans les argiles, grès, marnes, dolomies (forêt de Tronçais) et sables, calcaires, marnes de Limagne qui peuvent être en lien avec une émission d'origine industrielle polluante et l'Autunien.

Volcanisme : Quelques valeurs douteuses et des valeurs moyennement élevées à proximité d'une faille.

Socle : Quelques valeurs élevées dans les microgranites/apligranites, les migmatites paradérivées, les monzogranites/granodiorites (sud Forez) et orthogneiss anatectiques.

- **Sélénium**

Sédimentaire : Valeurs moyennement élevées vers Montrond-les-Bains.

Volcanisme : pas d'anomalie naturelle détectée.

Socle : pas d'anomalie détectée.

- **Sulfates**

Sédimentaire : Les valeurs les plus fortes se trouvent dans l'Autunien.

Volcanisme : Peu de valeurs de concentrations moyennement élevées.

Socle : Pas d'anomalie notable.

- **Zinc**

Sédimentaire : Quelques valeurs fortes dans les argiles, grès, marnes du bassin du Puy et le sédimentaire de la Limagne et les sables et argiles du Bourdonnais

Volcanisme : Les valeurs les plus fortes sont relevées pour le volcanisme de Haute-Loire : Deves (basanites hawaïtes, benmoréites du Pliocène, Pléistocène inférieur) et Velay.

Socle : Des valeurs relativement élevées sont notées dans diverses formations : monzogranites, granodiorites (carbonifère), micaschistes paragneiss de Haute-Loire, leucogranites peralumineux du Stéphien (Haute-Loire), migmatites paraderivées et orthogneiss anatectiques du Briovérien supérieur (Illustration 21).

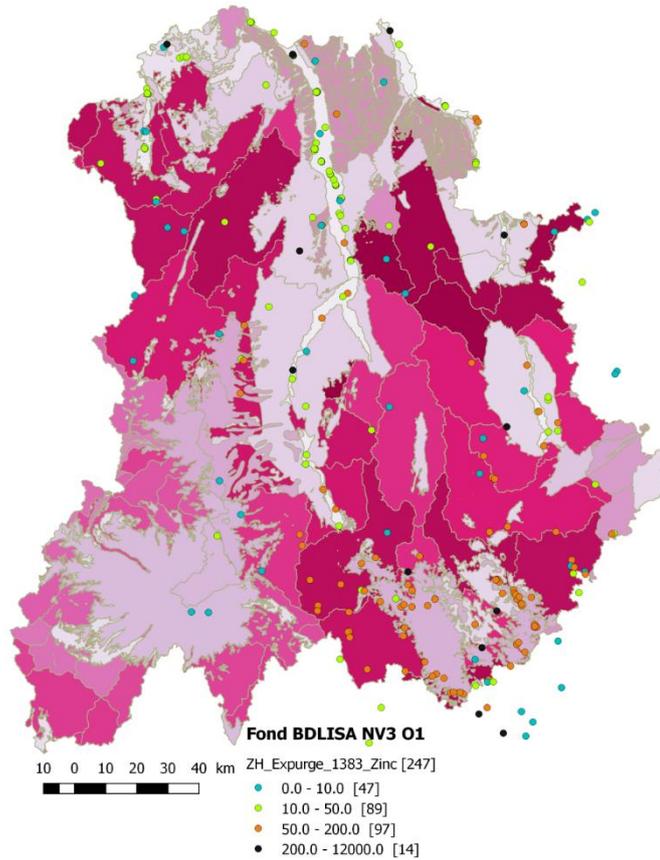


Illustration 21 : Concentrations en zinc dans les eaux souterraines en Auvergne (en µg/L)

3.2.2. Synthèse

	domaine sédimentaire - Limagne	domaine sédimentaire- alluvions	domaine volcanique si	Monzogranite/granodiorites	Microgranites/apligranites	Leucogranites peralumineux	Orthogneiss et paragneiss	Paragneiss/migmatites	Migmatites paradérivées monzogranites	Paragneiss/micaschistes	Domaine de socle indifférencié
Al				x	x	x	x				
As											x
Ba									o		o
B	o										
Cd	o	o									
Cl		o	o								o
Cr				X							
Cu		o		X	x						
F	o										o

Mn		x		x				x		
Ni				o						x
NH4	o	x	x	x						
PO4	o	o	o							
Pb					x	x		X		
Sb					x					
Se										
SO4										
Zn	o		x	x			x	x	x	x

O : quelques points seulement/anomalie très localisée ou influence anthropique possible

X : anomalies notables

3.3. BOURGOGNE

Les informations proviennent en partie du rapport BRGM réalisé par D. Jauffret (2004) qui a étudié les différentes sources en arsenic, plomb et fluor (naturelles et artificielles) au droit du département de la Nièvre à l'aide notamment d'un état des lieux de la qualité des eaux des captages AEP.

3.3.1. Analyse par élément

- **Aluminium**

Pas d'anomalie notée en lien avec une lithologie spécifique.

- **Ammonium**

Il semble que les concentrations les plus hautes se situent au niveau des calcaires du Jurassique et à moindre mesure au niveau du Massif du Morvan.

- **Antimoine**

Trop peu de données disponibles

- **Arsenic**

Présence dans les formations cristallines du Morvan due à la présence de nombreux filons à fluorine, barytine, blende, pyrite, galène et chalcopyrite. On trouve également la couche dite « silicifiée » qui présente potentiellement des concentrations élevées le long de failles (Illustration 22).

Quelques concentrations élevées sont relevées au niveau des marnes du Lias au pied du Morvan.

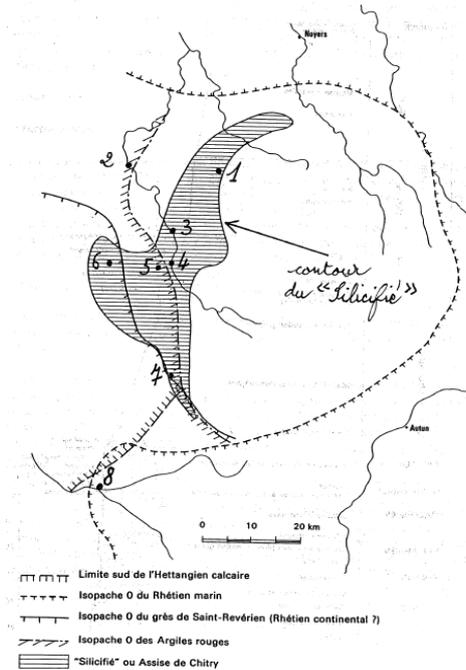


Fig. 5 - Extension du Rhétien marin et des grès de Saint-Revérien

Illustration 22 : Extension du contour silicifié qui serait lié à la présence de concentrations élevées en As, Ba, Pb (Jaufret, 2004)

- **Baryum**

Présence dans les formations cristallines du Morvan due à la présence de nombreux filons à fluorine, barytine, blende, pyrite, galène et chalcopryrite.

Les concentrations les plus élevées sont visibles au niveau du Massif du Morvan et au niveau de la vallée de la Loire (alluvions).

- **Bore**

Pas d'anomalie notée en lien avec une lithologie spécifique.

- **Cadmium**

Trop peu de données disponibles.

- **Chlorure**

Pas d'anomalie.

- **Chrome**

Pas d'anomalie notée en lien avec une lithologie spécifique. Quelques valeurs élevées dans le Morvan.

- **Cobalt**

Trop peu de données disponibles.

- **Cuivre**

Les valeurs les plus élevées sont localisées au niveau de la commune de la Machine (ancienne zone d'exploitation du charbon et site de dépôt de déchets) et de la vallée de la Loire.

- **Fer**

Les concentrations les plus importantes semblent être principalement localisées au niveau des formations du Jurassique mais on observe des valeurs importantes dans les terrains du Trias et de l'Albien.

- **Fluorure**

Présence dans les formations cristallines du Morvan due à la présence de nombreux filons à fluorine, barytine, blende, pyrite, galène et chalcopryrite. On trouve également la couche dite « silicifiée » qui présente potentiellement des concentrations plus élevées le long de failles.

Toutefois on ne note pas d'anomalie significative pour cet élément sur le secteur Bourgogne.

- **Manganèse**

Les concentrations les plus élevées sont visibles au niveau des formations du Trias et de la vallée de la Loire.

- **Mercure**

Trop peu de données disponibles.

- **Nickel**

Pas d'anomalie.

- **Plomb**

Présence dans les formations cristallines du Morvan dus à la présence de nombreux filons à fluorine, barytine, blende, pyrite, galène et chalcopryrite. On trouve également la couche dite « silicifiée » qui présente potentiellement des concentrations élevées le long de failles.

On note quelques concentrations élevées au niveau de la vallée de l'Arroux qui draine le Morvan et le Trias.

- **Phosphore total / orthophosphate**

Les valeurs les plus importantes sont observées au niveau des alluvions des cours d'eau.

- **Sélénium**

Pas d'anomalie.

- **Sulfates**

Pas d'anomalie.

- **Zinc**

Présence dans les formations cristallines du Morvan due à la présence de nombreux filons à fluorine, barytine, blende, pyrite, galène et chalcoppyrite.

On note quelques teneurs élevées au niveau des granites du Morvan, de la vallée de la Loire (confluence entre Loire et Nièvre) et du Charollais Mâconnais.

3.3.2. Synthèse

	Formation calco-marneuse du Jurassique	domaine sédimentaire- alluvions	Granitoïdes du Morvan	Permien	Trias	Lias	Tertiaire
Al							
As			x			o	
Ba		x	x			o	
B							
Cd							
Cl							
Cr							
Cu		o					
F			x		o	o	
Fe							
Mn							
Ni							
NH4	o		o				
PO4		x					
Pb		o	x		o		
Sb							
Se							
SO4							
Zn		x	x				

O : quelques points seulement/anomalie très localisée ou influence anthropique possible - X : anomalies notables

3.4. LIMOUSIN

La région du Limousin a fait l'objet d'une étude détaillée du fond hydrogéochimique dans le cadre du projet SILURES (Mauroux et al., 2009).

3.4.1. Analyse par élément

- **Antimoine**

Des anomalies au niveau du bassin sédimentaire du Gouzon, en Haute-Vienne et dans les arènes granitiques (leucogranitique et Unité Anatectique d'Aubusson UAA).

- **Arsenic**

Des anomalies au niveau du bassin sédimentaire du Gouzon (Creuse) et en Haute-Vienne et dans les arènes granitiques (leucogranitique et UAA) (Illustration 23). En Creuse, on note également des concentrations élevées le long de zones de fracturation, dans un encaissant de monzogranite à biotite automorphe avec plus ou moins de la cordiérite, des filons de microgranites aphanitiques ou porphyriques, à biotite, en filons ou autres petits corps et parfois au contact avec l'Unité Anatectique d'Aubusson (UAA).

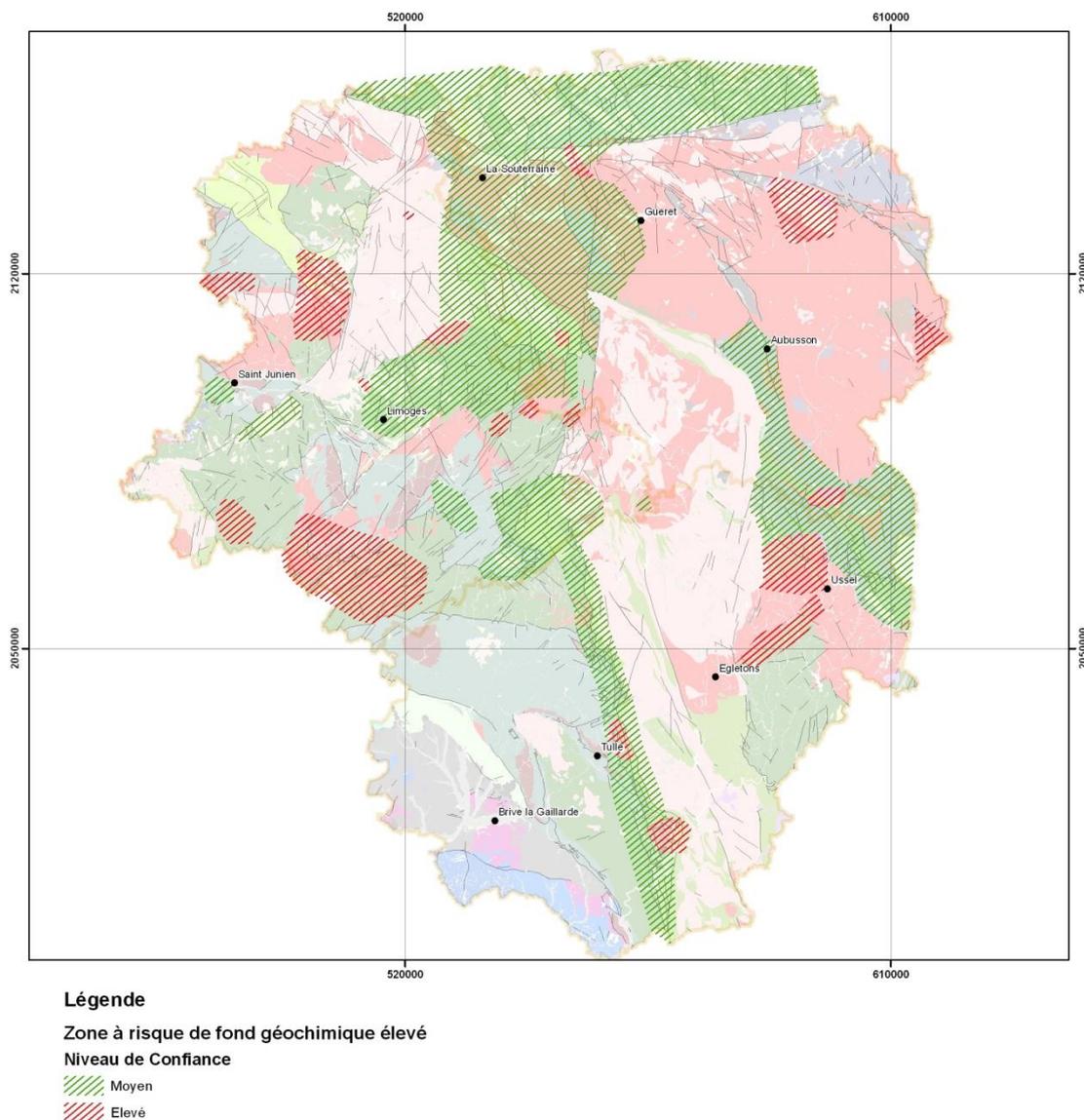


Illustration 23 : Délimitation des zones à risque de fond hydrogéochimique élevé en arsenic et niveaux de confiance pour la région Limousin (Mauroux et al., 2009)

En Corrèze, des anomalies sont notées au sein de l'Unité Inférieure des Gneiss (UIG) : schistes, micaschistes et paragneiss.

En Haute-Vienne, on note des anomalies de fond hydrogéochimique pour les secteurs délimités par les formations gneissiques et granitiques ainsi que l'Unité Inférieure des Gneiss (UIG) (gneiss et orthogneiss leptynitiques, orthogneiss oeillés) dans le prolongement du « secteur de Chéni ».

Les formations de leucogranites (Namurien-Westphalien) présentent régulièrement de fortes valeurs en As. Le secteur de Monts de Blonds dans les granites, granodiorites, monzogranites, leucogranites, les unités supérieures des Gneiss (USG, paragneiss) et l'unité inférieure des gneiss (UIG, métatexites, diatexites, migmatites et granitoïdes d'anatexie).

Au nord de Limoges l'unité inférieure des gneiss (UIG, gneiss et orthogneiss leptynitiques, orthogneiss oeillés) et les formations superficielles (colluvions, éboulis, dépôts de pente et de fond de doline, altérites) présentent des anomalies.

L'UIG et l'USG présentent d'ailleurs des anomalies en As dans divers secteurs de la Haute-Vienne.

L'ensemble du nord de la région est également concerné par de fortes concentrations en As du fait du contexte géologique (gneiss et granites).

- **Baryum**

On note quelques valeurs élevées dans les secteurs concernés par des filons de quartz auxquels la barytine est souvent associée.

- **Bore**

Quelques valeurs élevées sont notées pour le bassin du Gouzon.

- **Fluor**

Quelques valeurs élevées sont notées pour le bassin du Gouzon.

- **Nickel**

Des valeurs moyennement élevées sont notées pour les eaux captant les formations des unités Unité para-autochtone des micaschistes (UPM), UIG et USG en Haute Vienne, le long de la faille d'Argentat et au nord de la Corrèze.

- **Plomb**

Des anomalies ont été notées au niveau du bassin sédimentaire du Gouzon et dans les arènes granitiques (leucogranitique et UAA).

- **Sélénium**

Des concentrations moyennement élevées sont notées dans le bassin de Gouzon et pour les formations de type granite et leucogranite appartenant aux unités UIG et UPM.

3.4.2. Synthèse

	Bassin du Gouzon	Unité Inférieure des Gneiss (UIG)	Unité Anatectique d'Aubusson (UAA)	Unité Supérieure des Gneiss (USG)	Unité para-autochtone des micaschistes (UPM)	Arènes granitiques	
As	x	x	x	x			
Ba							
B	o						
F	o						
Fe							
Ni		o		o	o		
Pb	o		o				
Sb	o		o			o	
Se	o	o			o		

O : quelques points seulement/anomalie très localisée ou influence anthropique possible - X : anomalies notables

3.5. LES FORMATIONS SEDIMENTAIRES DU BASSIN PARISIEN

3.5.1. Analyse par élément

- **Arsenic**

L'arsenic est présent en concentrations naturellement élevées dans les sables de Sologne et en Beauce. On retrouve également des anomalies dans les sables et grès du Trias du nord du Massif central.

- **Fluorure**

Cet élément se retrouve en concentrations notables dans les calcaires, sables, grès en région Centre, Pays de Loire et Poitou-Charentes de même que les sables et grès du nord du Massif central.

- **Manganèse**

Des anomalies sont possibles dans les formations du Lias en région Centre.

- **Sélénium**

Le sélénium est particulièrement présent dans les formations tertiaires de Beauce. On note aussi des anomalies pour cet élément dans le Dogger en région Centre et Poitou-Charentes ainsi que dans la craie du Séno-Turonien du BV de la Vienne.

3.5.2. Synthèse

	Tertiaire séno-turonien	Sables du Cénomaniens	Calcaire du Malm et Dogger	Sables et grès du Trias du Massif central	Craie du Séno-Turonien	Lias
As	x			x		
F	x	x	x	x		
Mn						x
Se	x		x		x	

O : quelques points seulement/anomalie très localisée ou influence anthropique possible - X : anomalies notables

4. Investigations complémentaires

4.1. SELECTION DES POINTS DE PRELEVEMENTS ET ECHANTILLONNAGE

Les points d'eau ont été sélectionnés par région afin d'identifier les entités hydrogéologiques pour lesquels peu de données sont disponibles ou pour lesquels il est difficile de définir des gammes de concentrations naturelles.

Les points ont principalement été identifiés à partir de la BSS EAU et Infoterre. Ainsi, une centaine de points ont été identifiés en zone de socle et au sein d'aquifères sédimentaires et volcaniques (Illustration 24).

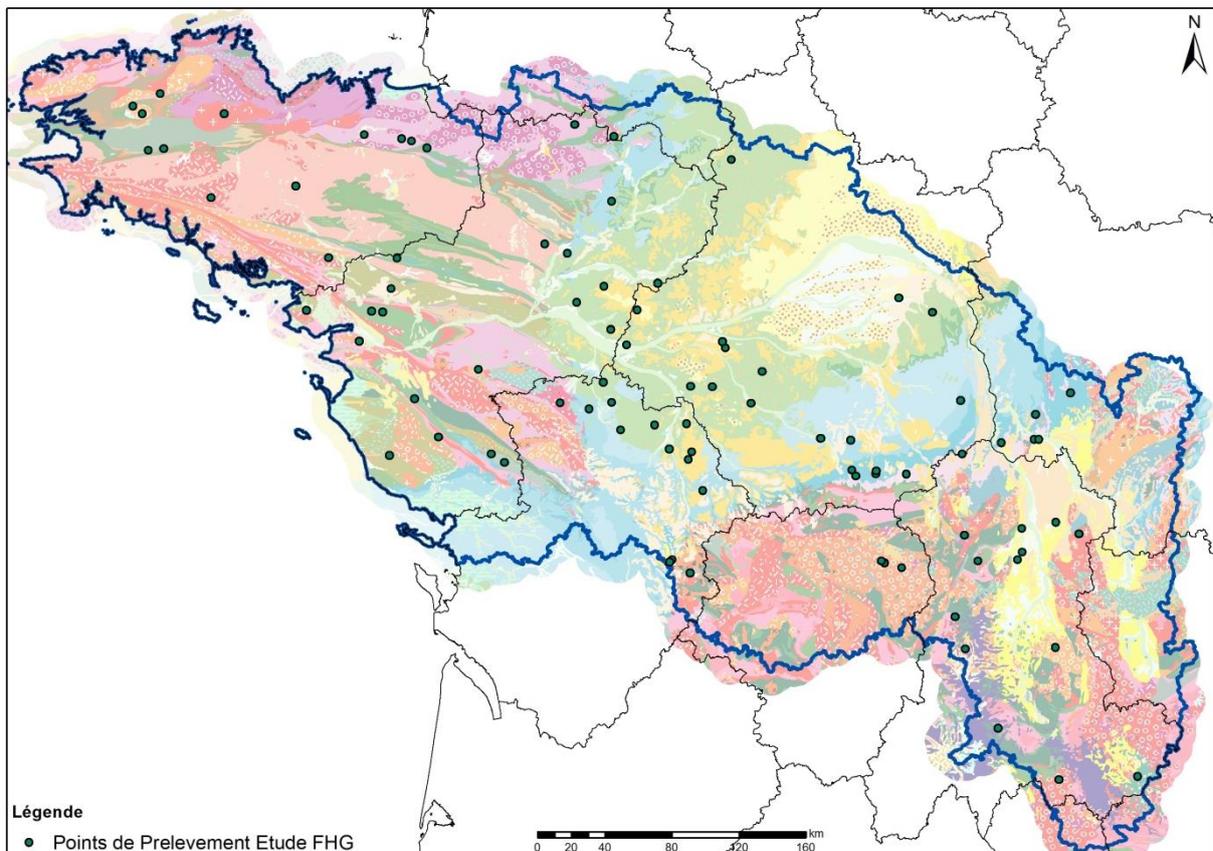


Illustration 24 : Localisation des points de prélèvements sélectionnés

Pour les prélèvements, le protocole d'échantillonnage selon les recommandations AQUAREF (Ghestem, 2008) a été respecté. Comme indiqué en annexe 4, certains points n'ont pas pu être prélevés. Au total, 92 points d'eau ont été prélevés entre avril et mai 2017.

La synthèse des points prélevés, leur descriptif, les résultats des mesures in situ ainsi que les résultats des analyses chimiques se trouvent en annexe 4.

4.2. RESULTATS

En accord avec les résultats présentés par la suite (§7.2) les résultats ont été classés par contexte : alluvial (4 points d'eau (PE) uniquement en Auvergne), sédimentaire (54 PE), volcanique (3 PE) et socle (31 PE et pas d'échantillon prélevée dans le socle du Morvan).

Le diagramme de Piper montre quelques grandes familles chimiques, en partie seulement en lien avec les classes proposées (Illustration 25). Les alluvions (seulement 4 points d'eau) sont de type bicarbonaté calcique et magnésien présentant une variabilité attendue pour des formations composées de différents matériaux, en lien avec les formations géologiques du bassin versant en amont du point de prélèvement.

Les roches volcaniques (3 PE) tombent également dans le domaine bicarbonaté calcique et magnésien avec un point nettement plus enrichi relativement en sodium. Ce point est en condition captive et des processus d'échange cationiques (Ca->Na) expliquent cette composition chimique.

Les eaux en domaine de socle vont d'un type bicarbonaté calcique à un type chloruré et sulfaté calcique et magnésien. On note un groupe de points particulièrement enrichis en chlorure et nitrate, principalement dans le pluton varisque du Finistère.

Une grande partie des points captant des aquifères sédimentaires sont bien regroupés en domaine bicarbonaté calcique et magnésien. Quelques points s'écartent de ce groupe soit du fait d'une part relative importante en nitrate (notamment le point de Loye-sur-Arnon, département 18) et d'autre part du fait d'un enrichissement relatif en sulfate (à Mouterre-Silly par exemple).

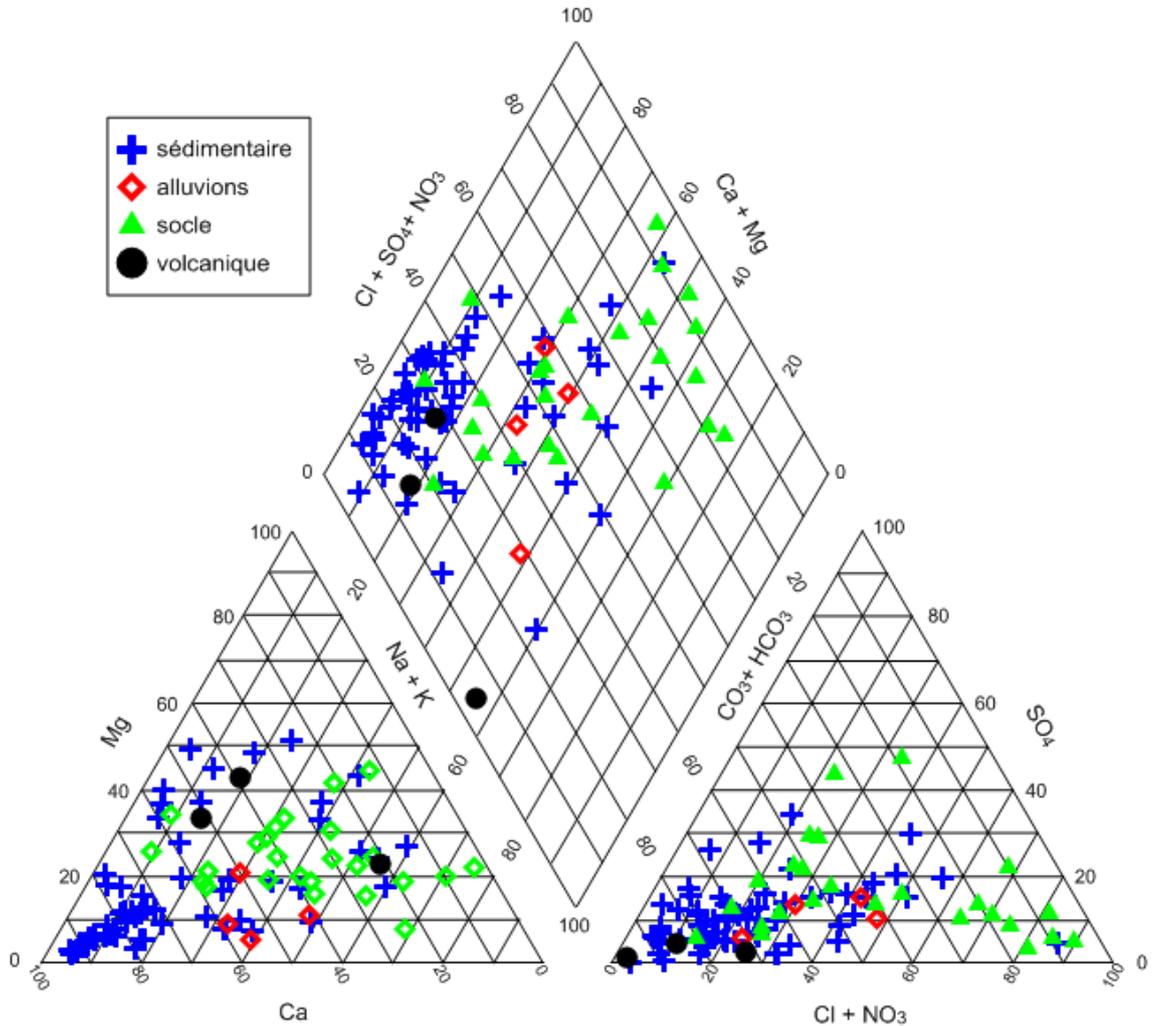


Illustration 25 : Diagramme de Piper comportant les points d'eau échantillonnés en avril-mai 2017

Parmi les points échantillonnés, certains montrent des anomalies notamment en nitrate, nitrite mais également en potassium, ammonium et carbone organique. Ces éléments indiquent une pollution des eaux par des eaux de ruissellement ou des fosses septiques. Statistiquement (par analyse en composantes principales - ACP) NO_3 , K et COD présentent une certaine dépendance et semblent liés au Pb, Cu et Zn. On confirme ainsi que les pressions agricoles présentent un certain apport de cuivre et zinc pouvant potentiellement atteindre la nappe.

D'autres points d'eau présentent de fortes concentrations en nitrate (max $172,5 \text{ mg.l}^{-1}$ à Vou en région Centre). Les plus fortes concentrations en nitrate se retrouvent dans les aquifères sédimentaires en milieu oxydant. A l'exception d'un point dans le socle (Saint-Macaire-en-Mauges) les concentrations les plus élevées en NO_2 et NH_4 se retrouvent également pour des eaux captant des aquifères sédimentaires. L'ammonium se retrouvant uniquement en milieu réducteur ou semi-réducteur ($\text{Eh} < 200 \text{ mV}$) (Illustration 26).

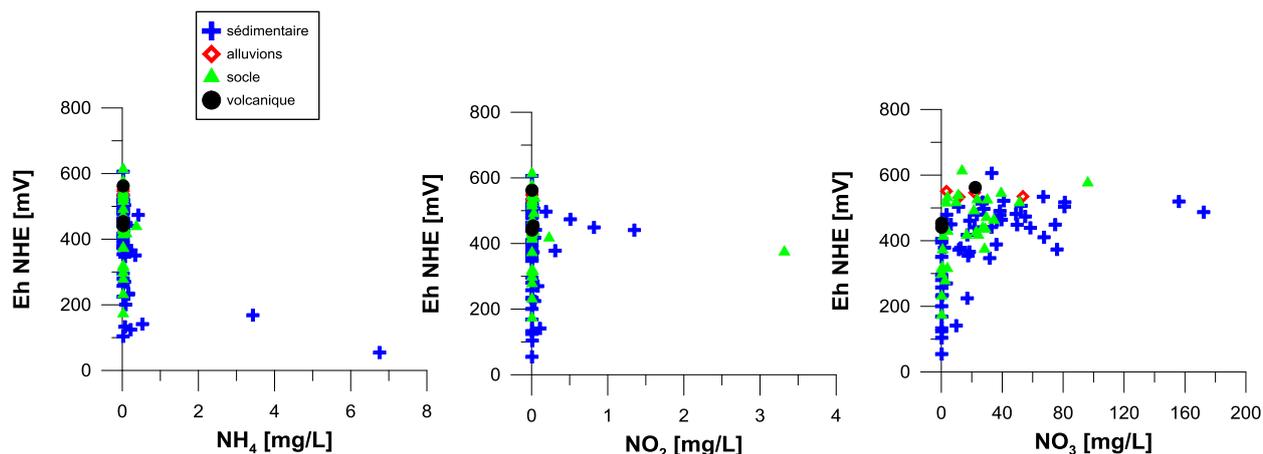


Illustration 26 : Concentration en ammonium, nitrite et nitrate en fonction du potentiel redox pour les eaux prélevées en avril-mai 2017

On observe sur l'ensemble du jeu de données une très forte variabilité des concentrations en éléments dissous. Ceci est attendu du fait de la variabilité des contextes lithologiques et pressions anthropiques concernés au vu de l'étendue de la zone de prélèvement (le bassin Loire-Bretagne). Ainsi l'analyse binaire des concentrations présente peu d'intérêt. On retrouve une bonne corrélation entre Ca et HCO₃ (typique de la dissolution de roches carbonatées), entre Na et Cl (influence eau de mer/embruns ou dissolution de roches évaporitiques). Une relation, moins attendue et en lien avec les fonds géochimiques, ressort également particulièrement bien entre les orthophosphates et le vanadium (Illustration 27).

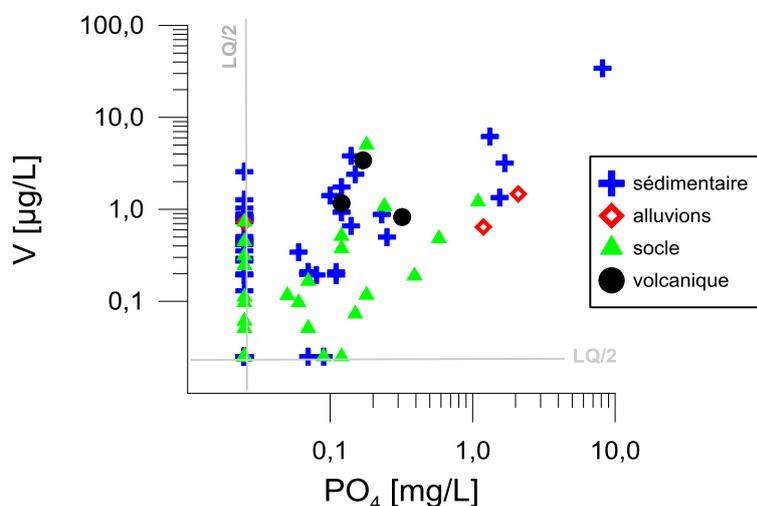


Illustration 27 : Relation entre le vanadium et l'orthophosphate pour les eaux prélevées en avril-mai 2017

Le vanadium est souvent présent dans les gisements de phosphore et se retrouve comme impuretés des engrais minéraux phosphatés. L'association de ces deux éléments peut être liée à la présence d'un fond hydrogéochimique naturel comme à une pression d'origine agricole.

Une analyse factorielle discriminante (AFD) a été réalisée en prenant comme variables qualitatives les zones géologiques et les trois domaines (Massif armoricain, Bassin parisien, Massif central) considéré. Les résultats obtenus pour les alluvions et les formations volcaniques

doivent être considérés avec précaution du fait du nombre réduit d'échantillons pour ces catégories (Illustration 28).

Les formations sédimentaires se distinguent peu entre elles, qu'elles soient dans le Bassin parisien (BP), le Massif central (MC) ou le Massif armoricain (MA). Elles sont marquées par leur caractère bicarbonaté calcique (Ca, HCO₃).

Les aquifères de socle du Massif central se distinguent au contraire bien des aquifères de socle du Massif armoricain.

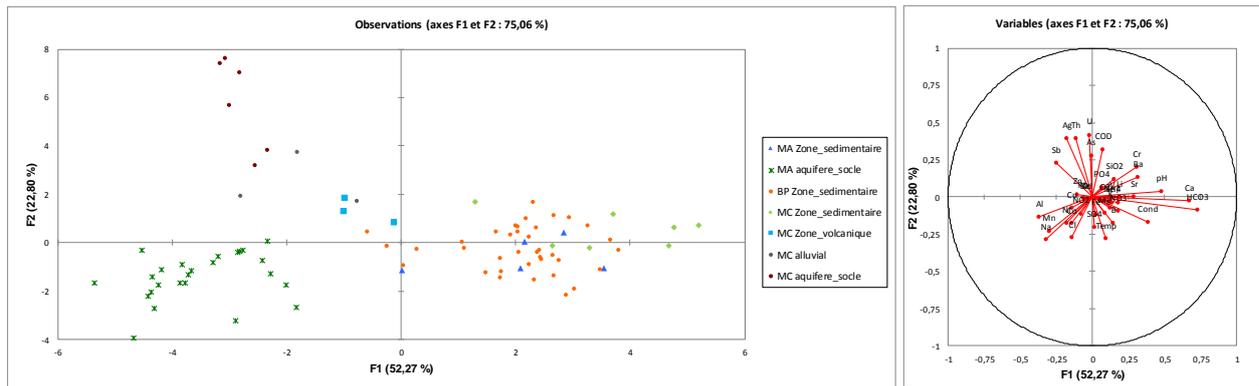


Illustration 28 : Résultat de l'analyse factorielle discriminante pour les eaux prélevées en avril-mai 2017

Les eaux des aquifères de socle du Massif central se distinguent par leurs concentrations élevées en Ag, Th, U, As, Sb.

Les eaux des aquifères de socle du Massif armoricain présentent plus souvent des caractéristiques de milieux réducteurs avec de fortes concentrations en Mn. La proximité de la mer s'observe sur les concentrations en sodium et chlorure.

Les statistiques de chacun des 7 groupes pour les éléments dissous analysés font ressortir quelques spécificités intéressantes résumées dans l'illustration 29.

Secteurs	Classe \ Variable	Cond	pH	Ca	Mg	Na	K	HCO3	SO4	Cl
Massif Armoricaïn	Socle	437,4	6,5	25,7	12,6	34,7	4,8	99,4	35,8	49,8
Massif Armoricaïn	sédimentaire	683,4	7,2	108,0	9,7	18,8	2,8	293,2	48,7	34,7
Bassin parisien	sédimentaire	661,9	7,2	91,5	12,7	19,6	8,9	279,9	35,3	34,2
Massif central	sédimentaire	578,1	7,1	102,7	17,6	10,8	4,2	343,6	16,9	25,2
Massif central	Volcanique	206,3	7,7	15,7	8,4	12,2	3,0	103,7	2,8	5,4
Massif central	Alluvial	314,7	6,8	28,0	3,8	21,5	5,5	87,7	15,8	27,0
Massif central	Socle	357,0	6,6	39,7	9,5	13,7	2,8	99,5	18,7	15,9

Secteurs	Classe \ Variable	NO3	NH4	NO2	PO4	SiO2	Fe	Mn	F	COD
Massif Armoricaïn	Socle	19,1	0,0	0,2	0,1	16,7	541,4	213,6	0,2	1,3
Massif Armoricaïn	sédimentaire	8,6	0,2	0,0	0,0	10,4	833,6	69,9	0,1	2,5
Bassin parisien	sédimentaire	26,8	0,3	0,1	0,4	20,5	606,4	25,7	0,3	2,3
Massif central	sédimentaire	35,5	0,1	0,0	0,1	27,6	34,7	3,2	0,4	2,0
Massif central	Volcanique	7,6	0,0	0,0	0,2	29,2	8,7	3,0	0,1	2,6
Massif central	Alluvial	22,9	0,0	0,0	1,1	19,1	16,3	0,8	0,2	4,0
Massif central	Socle	9,4	0,0	0,0	0,2	20,1	43,7	19,1	0,2	4,1

Secteurs	Classe \ Variable	Al	As	B	Ba	Co	Cu	Ni	Se	U	V
Massif Armoricaïn	Socle	30,3	3,0	30,4	33,0	2,4	12,3	9,0	0,2	0,6	0,4
Massif Armoricaïn	sédimentaire	1,0	2,1	17,1	20,9	3,2	0,6	8,4	6,5	2,9	0,5
Bassin parisien	sédimentaire	1,4	13,8	50,7	95,9	0,7	3,3	2,2	3,3	1,7	1,8
Massif central	sédimentaire	0,7	3,2	19,4	155,0	0,0	6,0	0,4	0,3	1,1	0,7
Massif central	Volcanique	3,0	0,3	1,9	24,4	0,1	1,5	0,7	0,1	0,1	1,8
Massif central	Alluvial	4,5	10,5	10,4	33,2	0,1	5,7	0,8	0,1	2,3	0,9
Massif central	Socle	12,7	56,6	7,3	91,7	0,2	4,7	1,1	0,3	8,2	0,4

Secteurs	Classe \ Variable	Ag	Be	Cd	Cr	Li	Pb	Sb	Sr	Th	Zn
Massif Armoricaïn	Socle	0,0	0,1	0,1	0,1	16,4	0,3	0,5	154,0	0,1	47,6
Massif Armoricaïn	sédimentaire	0,0	0,0	0,0	0,1	2,8	0,0	0,6	330,5	0,1	30,3
Bassin parisien	sédimentaire	0,0	0,1	0,1	0,2	31,6	0,3	0,2	306,9	0,1	27,7
Massif central	sédimentaire	0,0	0,0	0,0	0,2	102,8	0,1	0,1	320,6	0,1	44,0
Massif central	Volcanique	0,0	0,0	0,0	0,1	6,2	0,0	0,1	244,1	0,1	1,9
Massif central	Alluvial	0,0	0,2	0,1	0,2	9,0	1,0	0,4	166,7	0,1	27,3
Massif central	Socle	0,0	0,1	0,1	0,2	12,9	0,2	1,2	186,8	0,1	55,8

Illustration 29 : Moyenne par classes des concentrations en éléments dissous mesurées sur les échantillons prélevés en avril-mai 2017 (en gris valeur élevée/en orangée valeur basse)

Sans tenir compte d'éventuelles influences d'apports anthropiques, pour l'ensemble des prélèvements, on note les valeurs remarquables suivantes :

- par rapport aux normes de potabilité (ou valeurs seuils) : 23 et 17 dépassements respectivement pour le **Mn et le Fe**, 10 dépassements pour **l'arsenic et le nitrate**, de 5 à 7 dépassements pour P_T (phosphore total), Co, Ni, de 1 à 3 dépassements pour NH₄, F, Se, Al. Il n'y a aucun dépassement pour Cl, SO₄, B, Ba, Cd, Cr, Cu, Pb, Sn, Zn

- Par rapport aux concentrations de référence les plus élevées (cf. chapitre 7) tous domaines confondus : 70 dépassement pour le SO₄, 9 à 19 dépassements pour le NO₃, Cl, As, Ni, Zn, P_T, de 2 à 7 dépassements pour NH₄, Se, F, Fe, B, Ba, Al, Cu, Sb et 1 seul dépassement pour Mn, Cd, Pb – Il n'y a aucun dépassement pour Cr.

5. Analyse thermodynamique des données

5.1. CONTEXTE GENERAL

La notion de qualité de l'eau et de signature géochimique renvoie pour partie à la problématique de la charge dissoute, c'est-à-dire à la quantité, à la nature et à la forme (spéciation) sous laquelle les éléments sont présents dans la solution.

Le travail présenté ici vise à mettre en évidence les équilibres minéraux principaux qui contrôlent la composition des solutions. En fonction des éléments considérés, ce travail permet d'établir des valeurs types ou des valeurs limites de concentrations, des tendances d'évolution pour les éléments contrôlés par les équilibres minéraux/solution. Il vise également à établir des liens entre concentrations et lithologie. On verra plus loin que la pertinence de ce lien dépend également de l'ensemble (bassin) considéré.

Dans le cadre du projet, des calculs de spéciation sont réalisés sur une sélection de 115 985 analyses, extraits de la base de données ADES en octobre 2016, se répartissant sur l'ensemble du bassin Loire-Bretagne. Un filtrage a été réalisé en amont afin d'éliminer les enregistrements ne contenant pas de concentration mesurée ou pour lesquelles les concentrations sont visiblement erronées.

5.2. RAPPELS DES PRINCIPES DES CALCULS DE SPECIATION

Le paramètre permettant l'établissement de ces tendances est l'indice de saturation (SI) qui correspond au rapport entre le produit ionique d'activité Q, calculé à partir de la composition de la solution et la constante d'équilibre K, exprimée en unités log. Cette dernière est issue de la base de données thermodynamique du BRGM, Thermoddem (Blanc et al., 2012). Classiquement, 3 cas de figure peuvent se présenter :

- $SI = \text{Log}(Q/K)$ proche de 0 : le minéral est à l'équilibre avec la solution
- $SI > \text{Log}(Q/K)$: le minéral est sursaturé
- $SI < \text{Log}(Q/K)$: le minéral est sous saturé

Lorsque le minéral est à l'équilibre on considère que la composition de la solution est contrainte par la réaction d'équilibre et les termes qui la composent. Toute variation de l'un de ses termes (concentration dissoute) sera compensée par une modification d'un autre terme. En cas de sursaturation et indépendamment d'un artefact analytique, on considère, soit que le minéral ne fait pas partie des phases contrôlant la chimie de la solution, soit que la chimie est contrôlée par une phase de même nature mais moins stable (cas du fer, voir paragraphe 5.4). Il est encore possible que la fraction analysée correspond en fait à une fraction particulaire et non pas dissoute (également cas du fer). La sous saturation indique généralement que le minéral ne contrôle pas la chimie de la solution.

Sur le plan technique, les calculs présentés à la suite sont réalisés en plusieurs étapes :

- Le filtrage des données afin d'extraire les 115 985 analyses sur lesquelles portent la présente étude, couvrant l'ensemble des zones Massif armoricain, Massif central et Bassin parisien

- Calculs des indices de spéciation (PhreeqC). Les analyses ont été regroupées sous la forme d'une base de données Excel et une macro dédiée, écrite en VBA, a été développée afin de créer des fichiers d'entrée pour le code PhreeqC (de l'ordre 40 000 analyses pouvant être traitées au maximum dans un seul fichier). Etant données les capacités du code, il a fallu couper le groupe des analyses en 3 ensembles qui sont ensuite traités séparément. Les calculs sont réalisés en utilisant la base Thermoddem. Les résultats sont récupérés sous Excel et illustrés sous la forme d'histogrammes de fréquence (voir paragraphes suivants)

- Représentation des analyses dans des diagrammes d'activité (GWB). Les diagrammes d'activités représentent les limites de stabilité de minéraux en fonction de paramètres physico-chimiques tels que pH, concentrations, Eh ou température. Le code GWB, utilisant la même base de données Thermoddem, permet une représentation de ces domaines. Deux types de représentation ont été réalisées : le diagramme d'activité proprement dit qui permet de représenter les couples concentration – pH pour un élément d'intérêt en fonction de la concentration de l'élément dissous et les diagrammes Eh-pH (ou diagramme de Pourbaix) qui permettent d'évaluer les conséquences des conditions redox sur la spéciation de l'élément.

Des contraintes différentes s'appliquent en fonction des représentations considérées. Pour ce qui est des indices de saturation, l'ensemble de la composition de la solution est pris en compte. Pour les diagrammes d'activité, les couples concentration/pH sont extraits de la base pour l'élément concerné. Les solutions naturelles ne contiennent pas uniquement l'élément dissous dans de l'eau pure. Afin d'être plus réaliste quant à la complexation des éléments, la solution est complétée en considérant une composition moyenne, sur l'ensemble des 115 985 analyses, en ce qui concerne les ligands suivants : $[Cl^-] = 0,0016M$, $[HCO_3^-] = 0,003M$, $[SO_4^{2-}] = 3 \cdot 10^{-4}M$. Pour ce qui est du contrôle des conditions redox, la spéciation NO_3^-/NH_4^+ (N(5)/N(-3)) a été testée sans correspondance avec les valeurs Eh mesurées excepté dans un domaine restreint, de 230 à 250 mV. Pour les diagrammes de solubilité, nous avons considéré deux valeurs d'Eh : 213 mV, qui correspond à la moyenne sur l'ensemble des mesures et 71 mV soit la moyenne diminuée de 1 fois l'écart type, afin d'illustrer les relations de phases en domaine modérément réduit. La température retenue correspond à une moyenne sur l'ensemble des analyses, 12°C.

La présentation des résultats comprend une première section qui est consacrée aux éléments majeurs. L'exercice permet de fixer un cadre global pour les équilibres minéraux/solution. Il reste pertinent pour ce qui est du fond hydrogéochimique et nous reproduisons les résultats à ce titre.

5.3. LES ELEMENTS MAJEURS

Concernant les éléments majeurs, l'illustration 30 reporte les indices de saturation pour l'ensemble des analyses et 6 minéraux d'intérêt :

- Silice amorphe – On peut considérer que l'ensemble des solutions est saturé vis-à-vis de ce minéral (à $\pm 0,3$ unités \log_{10} près) et quelle que soit la lithologie. C'est un point important pour la discussion sur les équilibres silicates/solution
- Gypse - Aucune analyse ne montre de contrôle minéral par le gypse ou par un autre sulfate. L'histogramme centré sur $SI = -2$ pourrait suggérer une modification d'une signature marquée par l'équilibre avec un sulfate de calcium, puis modifiée par dilution
- Dolomite – L'histogramme est assez bien défini autour de la valeur 0. Pour les analyses considérées, le contrôle par une telle phase est possible. L'analyse de la lithologie montre une forte représentation des faciès d'aquifères sédimentaires.

- Albite – L’histogramme des indices est centré sur +1 et s’étale ensuite de part et d’autre. A ce stade, il est difficile de conclure concernant ce minéral. Dans la mesure où il est associé aux environnements métamorphiques et magmatiques, on pourrait considérer la phase comme ne jouant pas de rôle sur le contrôle des éléments dissous.
- Apatite – L’histogramme est très étalé, en partie centré sur +4. Cela pourrait évoquer une possibilité de contrôle par une phase de solubilité plus importante que l’apatite, entre la whitlockite ($\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$) et la brushite ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Aucun lien n’est établi avec une lithologie particulière. L’étalement de l’histogramme pourrait indiquer l’intervention de plus d’une phase dans le contrôle du phosphate. Il est également possible que les résultats soient perturbés par d’autres sources de phosphates, anthropiques par exemple.
- Calcite – L’histogramme est particulièrement étalé, notamment en direction de la sous-saturation. On pourrait s’attendre à un contrôle de la chimie des solutions par cette phase, susceptible de précipiter à l’air et à l’origine du « tartre » par exemple.

Dans le cas de la calcite, l’Illustration 31 fournit des précisions supplémentaires. L’indice de saturation y est représenté en fonction de la pression partielle de $\text{CO}_{2(g)}$, calculée au moyen de PhreeqC à partir de la teneur en carbonates des solutions. Sur la Figure A ne sont représentés que les points du bassin Bretagne alors que la figure B regroupe l’ensemble des analyses de tout le bassin Loire-Bretagne. Sur la Figure A, on constate un étalement des points le long d’une courbe qui correspond à la modélisation (PhreeqC) de la dilution par l’eau de mer d’une solution préalablement à l’équilibre avec la calcite. Qu’il puisse exister, en Bretagne, une relation entre la composition des eaux AEP et l’eau de mer n’est pas étonnant en soit et plutôt cohérent. Cela indiquerait des intrusions dépassant les zones littorales proches ou l’influence des embruns. Pour autant il ne faut pas en déduire de connexion directe et systématique entre les différents points de captage et la mer.

5.4. LE FER

Sur l’Illustration 32 sont reportés les résultats des différents calculs géochimiques réalisés sur l’ensemble du jeu d’analyses. Concernant les indices de saturation, les histogrammes des phases sidérite et $\text{FeS}_{(am)}$ sont centrés sur la valeur 0 et plus resserrés que celui représentant la saturation de la ferrihydrite. Autrement dit, le contrôle par une phase minérale serait relativement bien établi en environnement réduit (sulfure de fer $\text{FeS}_{(am)}$) ou faiblement oxydé (sidérite), environnement marqué par la domination du fer ferreux (+2). Pour la ferrihydrite, (fer ferrique Fe^{3+}), l’histogramme est plus étalé et surtout centré sur la valeur +3. Ce point indique une absence de contrôle de la composition par la ferrihydrite. S’agissant du fer ferrique, sa capacité à former des colloïdes (fer particulaire) en solution est également connue par ailleurs et les résultats obtenus sont cohérents avec un tel comportement. On notera sur les figures C et D un groupe d’analyses atypiques, proche de 10^{-9} M et dont on peut se demander si l’écart par rapport au groupe principal ne résulte pas d’un artefact analytique ou de bancarisation. Les environnements réduits (équilibre FeS) semblent liés aux bassins sédimentaires (entre Tours et Poitiers, typiquement) et aux zones volcaniques. Dans les milieux faiblement oxydés, on retrouve la zone précédente à laquelle s’ajoutent les zones sédimentaires du Bassin armoricain.

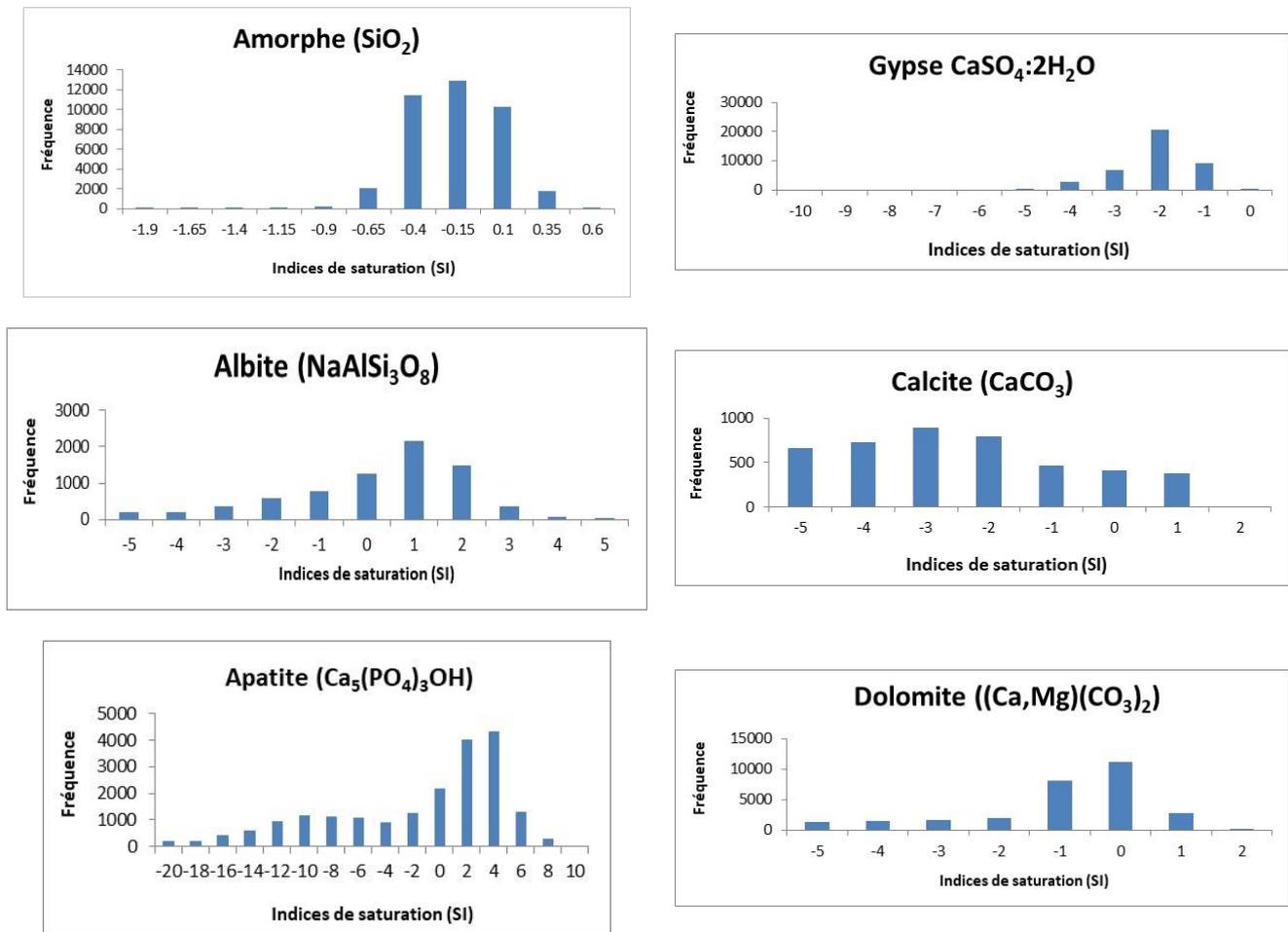


Illustration 30 : Indices de saturation de minéraux porteurs d'éléments majeurs, calculés pour l'ensemble des analyses, au moyen du code PhreeqC et de la base de données Thermoddem.

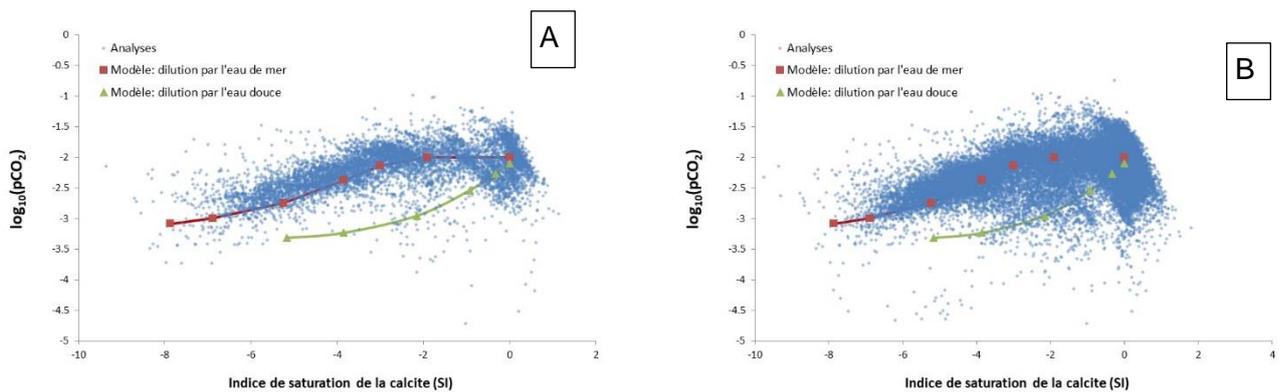


Illustration 31 : Indices de saturation de la calcite en fonction d'une pression partielle en CO₂, calculés au moyen du code PhreeqC et de la base de données Thermoddem : A) pour les analyses du Bassin armoricain ; B) pour l'ensemble des analyses.

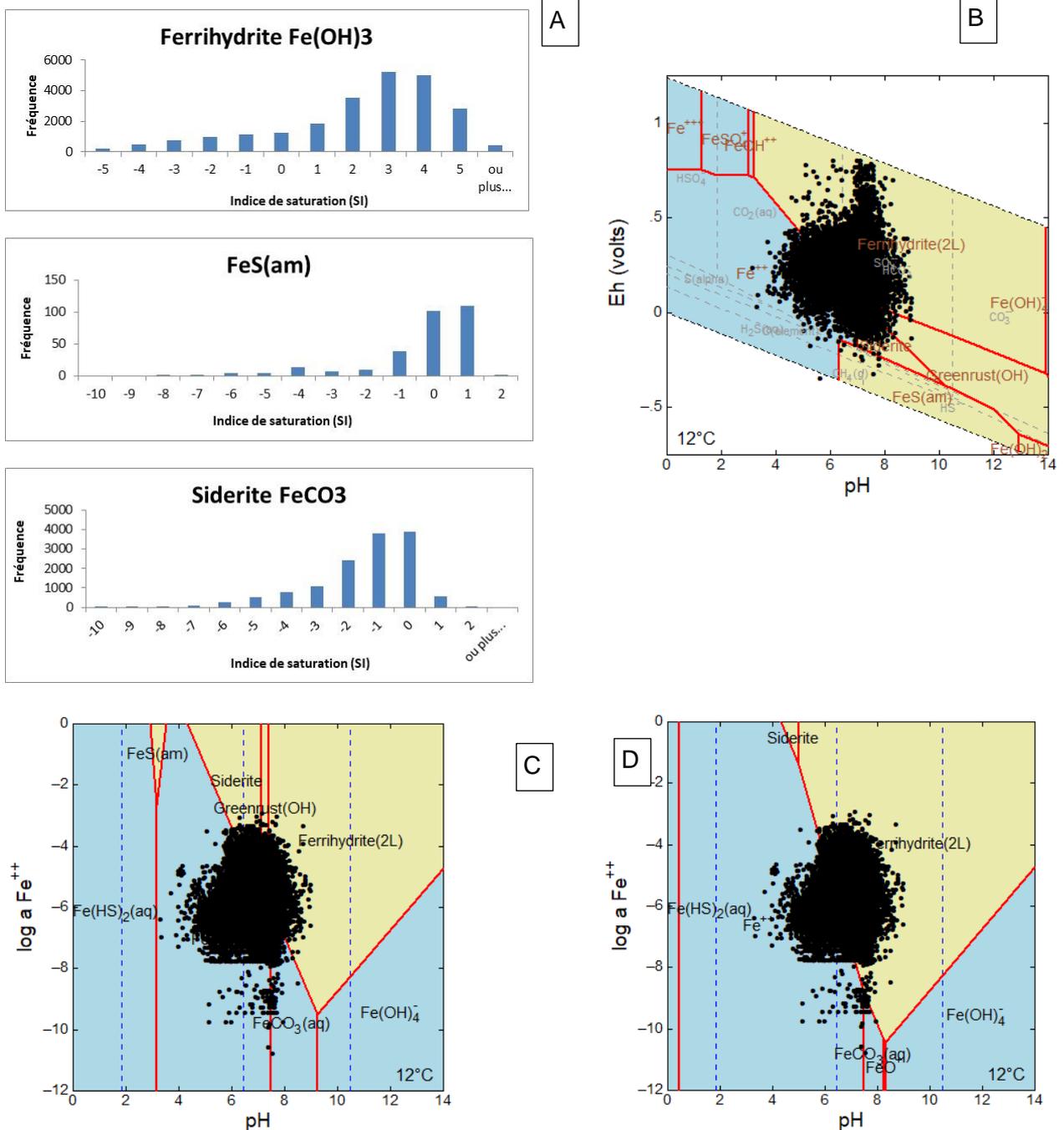


Illustration 32 : Calculs géochimiques pour les minéraux porteurs de fer, calculés pour l'ensemble des analyses : A) indices de saturation ; B) diagramme de Pourbaix ; C) Diagramme de stabilité Eh = 71 mV et D) Diagramme de stabilité Eh = 213 mV.

5.5. L'ALUMINIUM

Les résultats pour l'aluminium sont reportés sur l'illustration 33. Pour l'aluminium en contexte environnemental, l'état redox reste +3 dans le domaine Eh-pH de l'eau et il n'y a pas lieu de

projeter la spéciation sur un diagramme de Pourbaix. En ce qui concerne les calculs, on constate une saturation de l'ensemble des analyses pour la gibbsite microcristalline. Le point est à souligner dans la mesure où la capacité de l'aluminium à former des précipités en milieu neutre est connue par ailleurs. On aurait pu attendre un comportement proche du fer mais ce n'est pas le cas. De plus, si on considère également la saturation avec la silice amorphe, le domaine d'équilibre des silico aluminates devient très réduit (type minéral argileux, kaolinite, ...). C'est la raison pour laquelle nous n'avons pas inclus ce type de minéraux dans les tests géochimiques. Enfin, on retrouve un groupe d'analyses présentant des concentrations particulièrement faibles et pour lesquelles on peut se poser la question de l'artefact (de mesure ou autres).

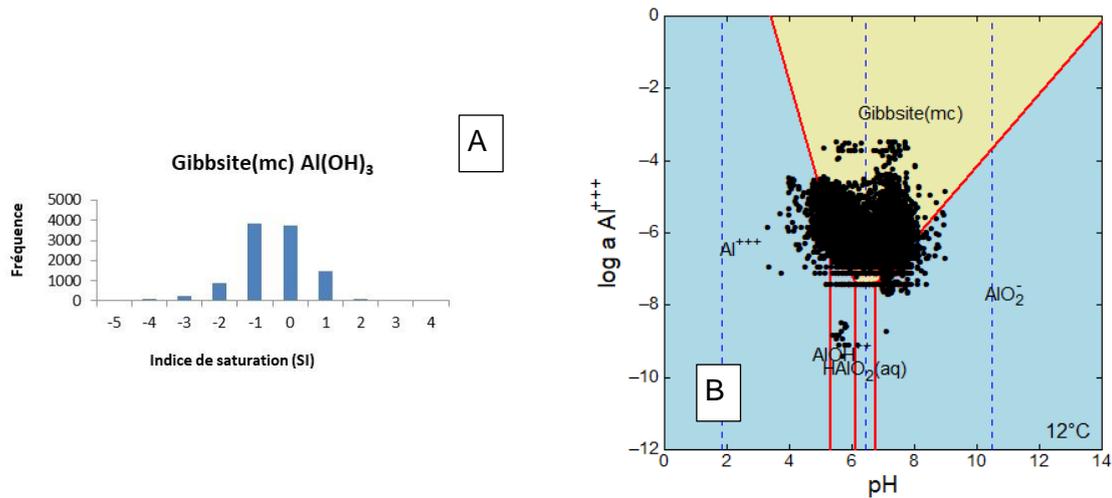


Illustration 33 : Calculs géochimiques pour les minéraux porteurs d'aluminium, calculés pour l'ensemble des analyses : A) indices de saturation ; B) Diagramme de stabilité Eh = 213 mV.

5.6. LE PLOMB

Les résultats pour le plomb sont reportés sur l'illustration 34. Comme pour l'aluminium, le plomb restant +2 dans le domaine Eh-pH de l'eau, le diagramme de Pourbaix n'est pas représenté ici. D'après la figure, la forme prédominante du plomb est la forme dissoute. Par contre, si les phases solides ne contrôlent plus la concentration en solution, il semble bien qu'elles la limitent, vers les domaines de forte concentration pour la cérusite et de faible pH pour la galène (en conditions réduites pour cette dernière). Notons que, lorsque les concentrations en plomb sont contrôlées par la galène, une faible augmentation du pH peut se traduire par une très forte augmentation du plomb en solution. Les zones où la galène pourrait être stable sont associées à des formations métamorphiques, plutoniques ou des formations superficielles en lien avec ce type de lithologie (zones à pH acides). Pour la cérusite, il s'agit soit de zones sédimentaires (mixtes/carbonates/silicates) soit de zones plutoniques (Velay, Massif central).

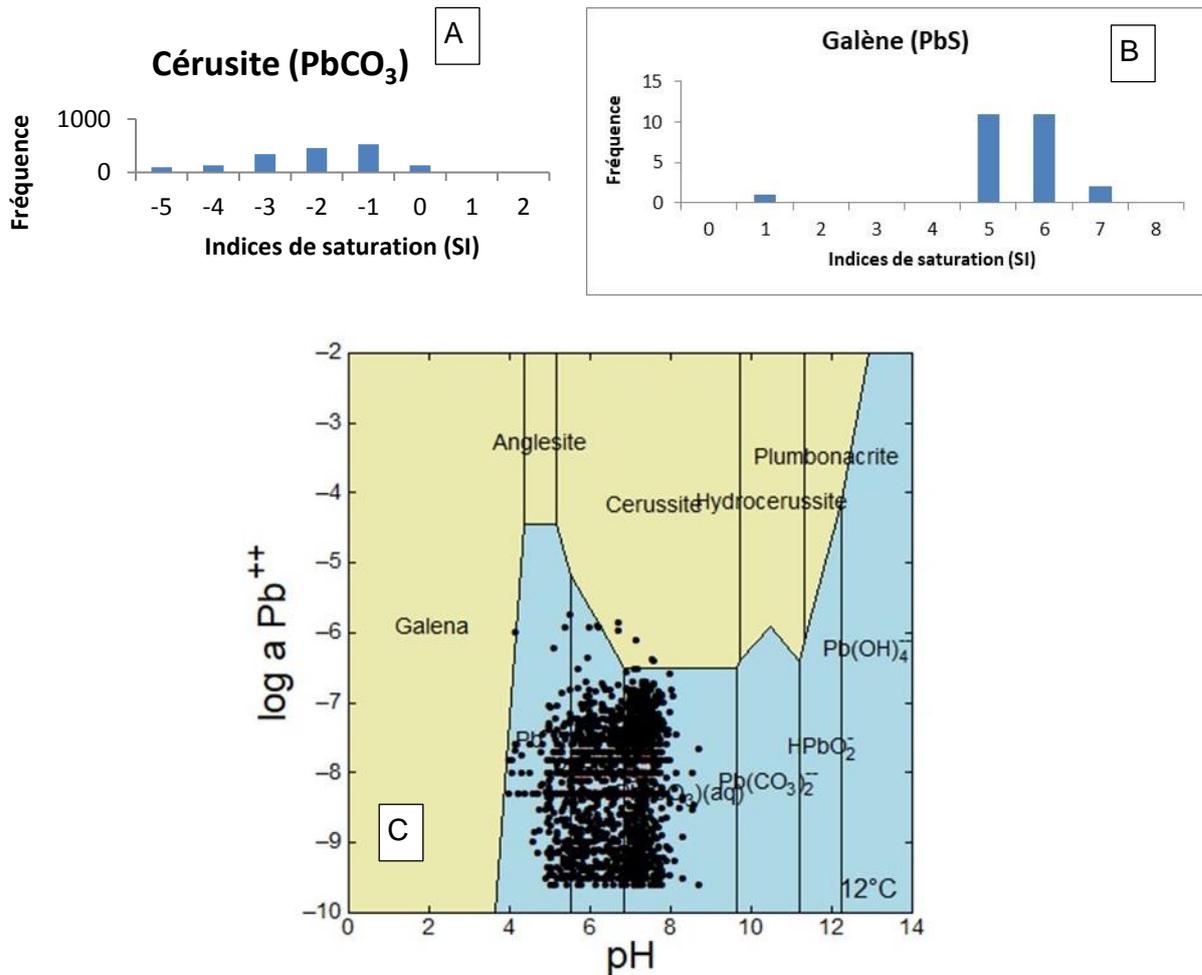


Illustration 34 : Calculs géochimiques pour les minéraux porteurs de plomb, calculés pour l'ensemble des analyses : A) indices de saturation de la cérusite ; B) indices de saturation de la galène; C) diagramme de stabilité $E_h = 71$ mV.

5.7. LE MANGANESE

Les résultats pour le manganèse sont reportés sur l'illustration 35 où l'on constate des résultats assez similaires à ceux du plomb. La solubilité semble limitée, pour les plus hautes concentrations, par le carbonate. C'est cohérent avec le fait que les plus fortes concentrations correspondent à des lithologies de formations superficielles et/ou sédimentaires. La jacobsite ($MnFeO_4$) pourrait contrôler la solubilité du manganèse pour les eaux neutres à faiblement basiques. Par contre, cette hypothèse repose sur des concentrations en Fe dissous pour lesquelles on a pu émettre des réserves (cf paragraphe 5.4). On note à nouveau un groupe d'analyses avec des valeurs particulièrement faibles.

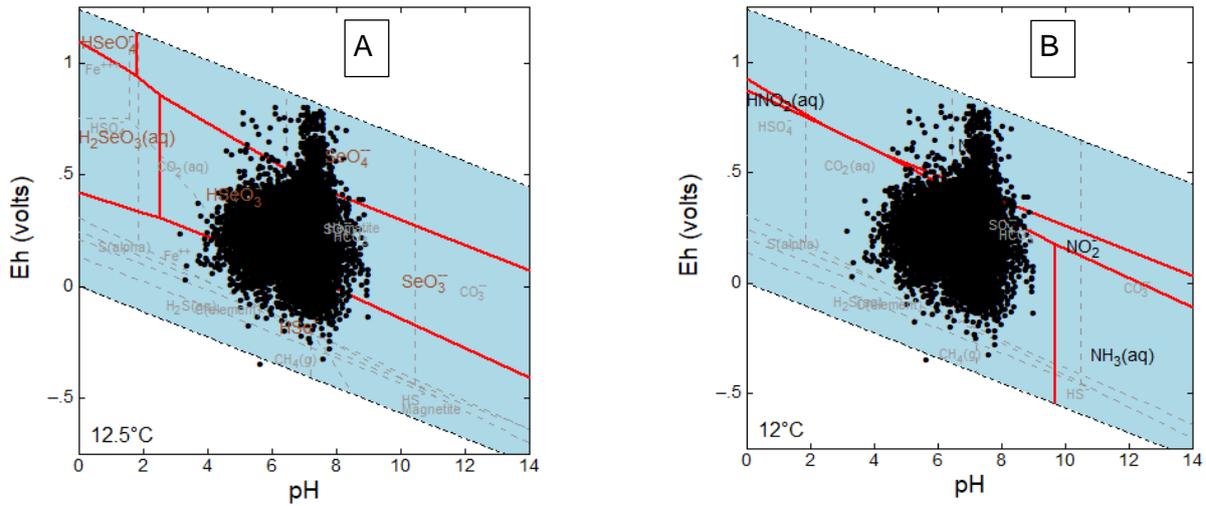
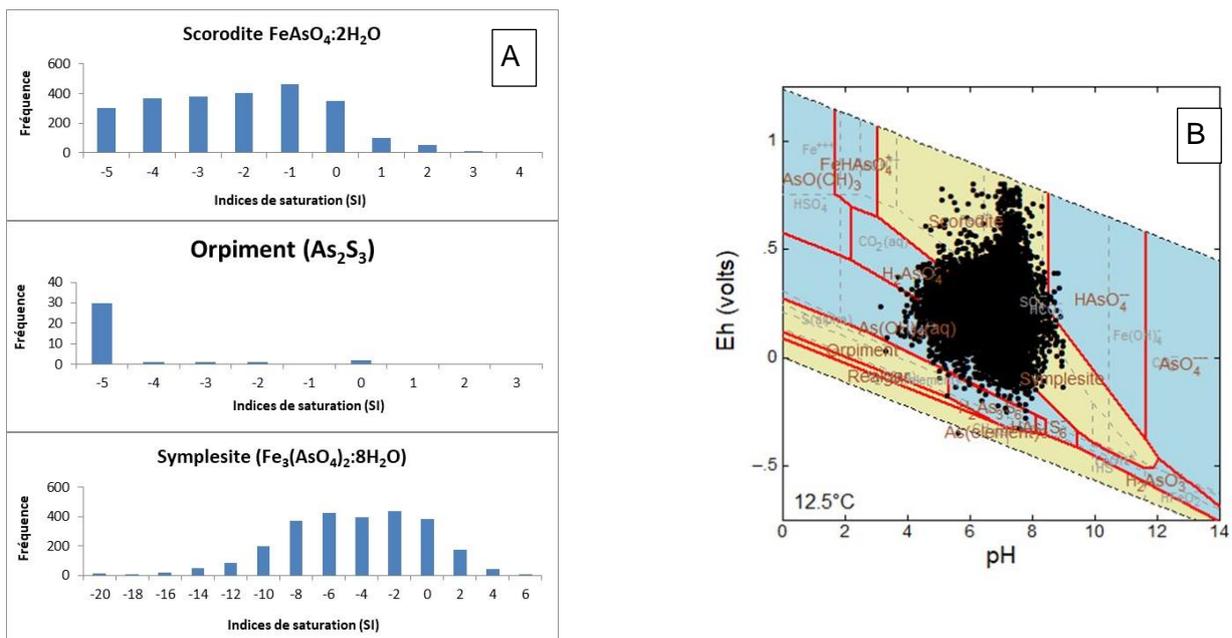


Illustration 36 : Diagramme de Pourbaix pour les éléments : A) sélénium et B) azote.

5.9. L'ARSENIC

Les résultats pour l'arsenic sont reportés sur l'illustration 37. En ce qui concerne les indices de saturation des phases potentielles porteuses, on constate, dans un premier temps, un étalement incompatible avec un contrôle de la concentration par le biais des équilibres minéraux/solution. La scorodite pourrait être un candidat potentiel mais comme on l'a vu précédemment, les analyses de fer en domaine oxydé souffrent probablement d'une part de fer particulière qui étend artificiellement le domaine des indices de saturation vers les valeurs positives. A ce stade, on peut simplement faire l'hypothèse que les phases scorodite et symplesite pourraient constituer des phases susceptibles de fixer la limite haute de concentration en arsenic respectivement en milieu oxydé et faiblement oxydé. La lithologie associée correspondrait à des formations superficielles ou des zones sédimentaires.



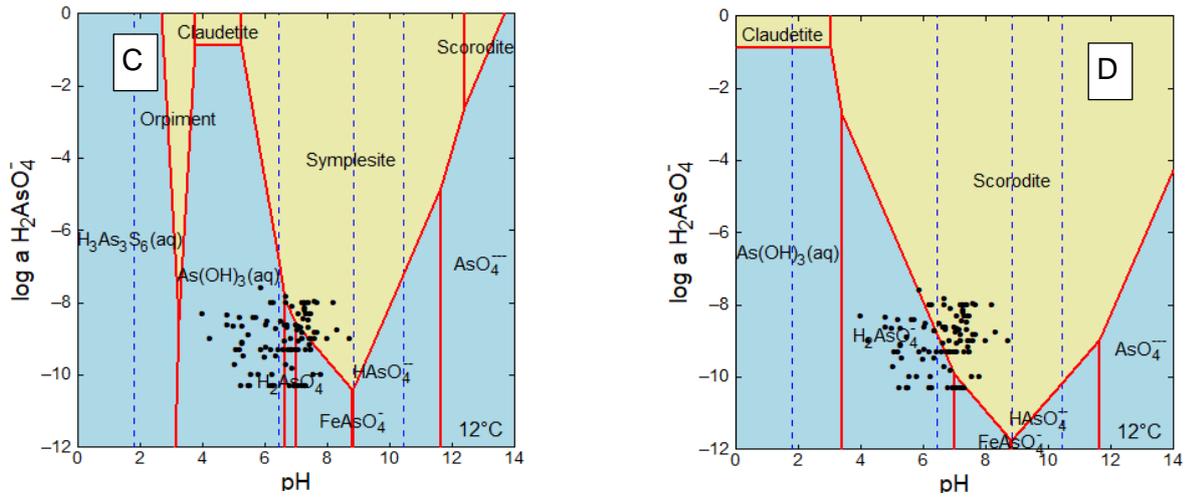
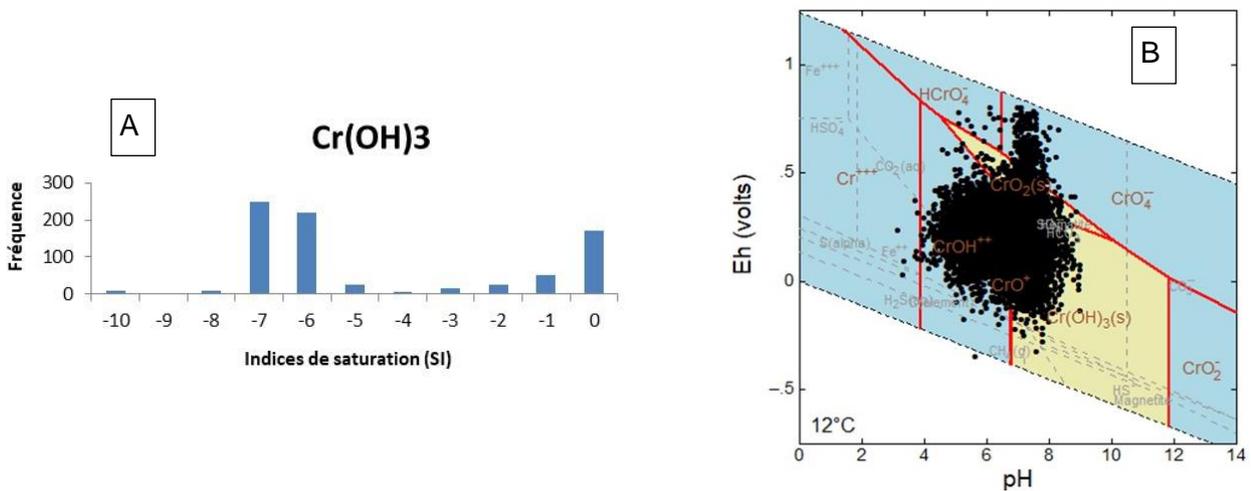


Illustration 37 : Calculs géochimiques pour les minéraux porteurs d'arsenic, calculés pour l'ensemble des analyses : A) indices de saturation ; B) diagramme de Pourbaix ; C) diagramme de stabilité Eh = 71 mV et D) Diagramme de stabilité Eh = 213 mV.

5.10. LE CHROME

Les résultats pour le chrome sont reportés sur l'illustration 38. Un porteur de chrome +3 a pu être identifié, $\text{Cr(OH)}_{3(s)}$, qui permet de fixer la limite haute de concentration. La présence de cette phase serait associée aux roches sédimentaires. Notons que des représentations telles que le diagramme de Pourbaix permet d'identifier les eaux susceptibles de contenir du chrome +6 dissous.



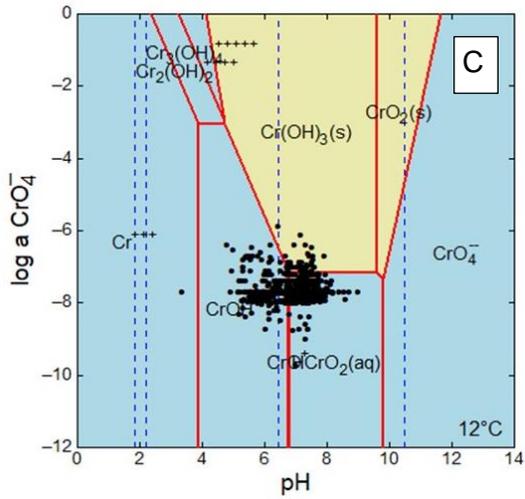
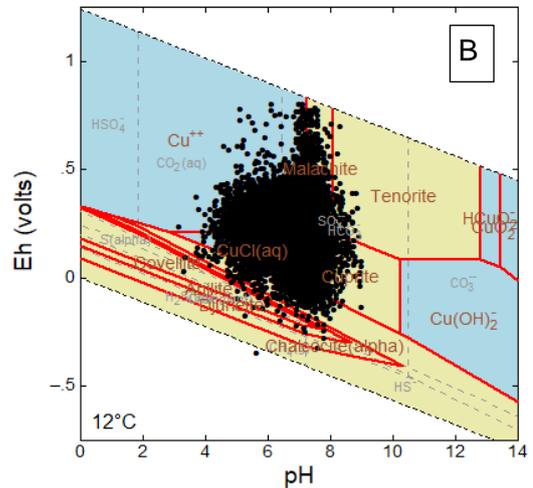
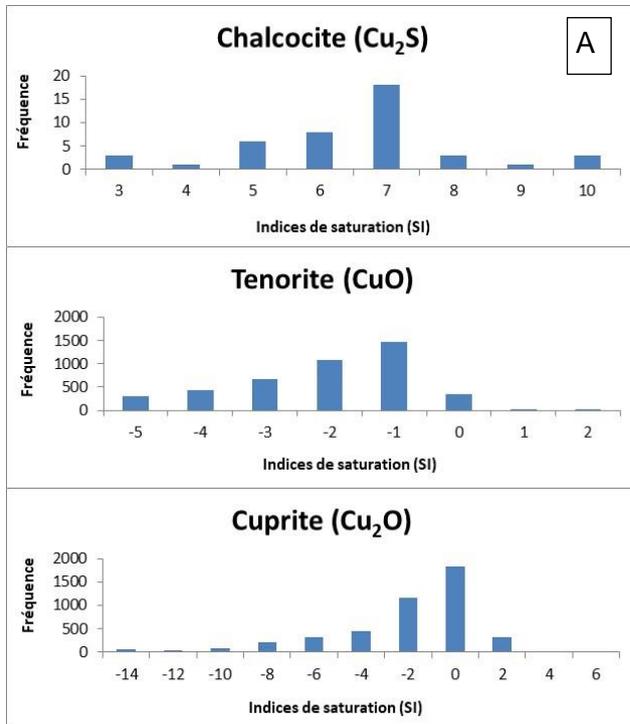


Illustration 38 : Calculs géochimiques pour les minéraux porteurs de chrome, calculés pour l'ensemble des analyses : A) indices de saturation ; B) diagramme de Pourbaix ; C) Diagramme de stabilité Eh = 213 mV.

5.11. LE CUIVRE

Les résultats pour le cuivre sont reportés sur l'illustration 39.



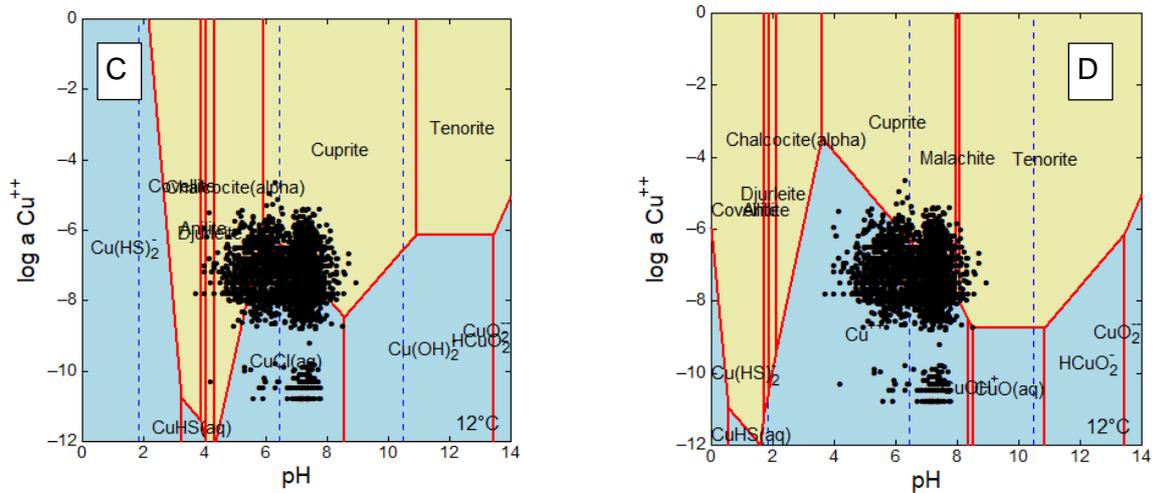
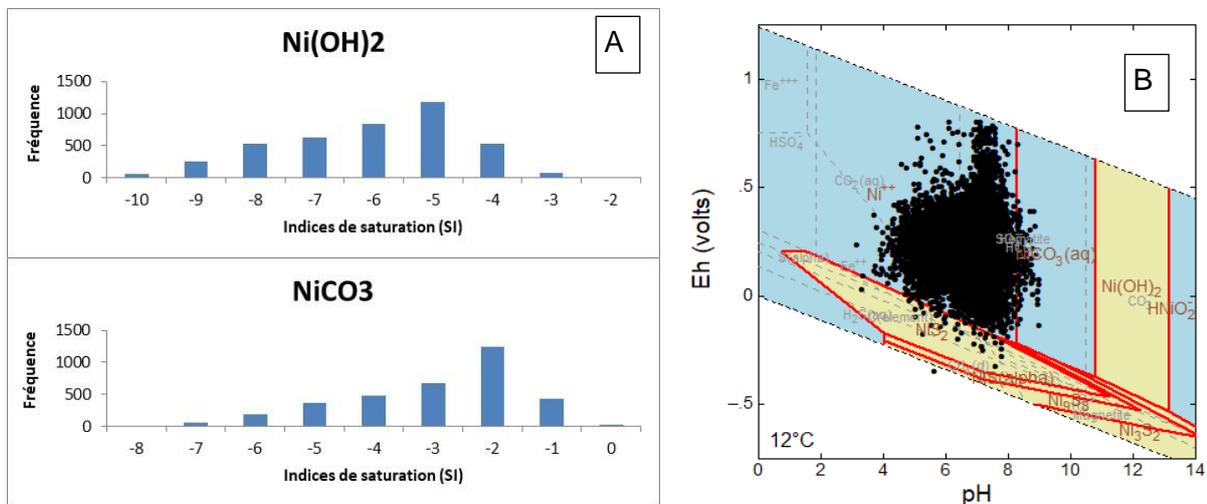


Illustration 39 : Calculs géochimiques pour les minéraux porteurs de cuivre, calculés pour l'ensemble des analyses : A) indices de saturation ; B) diagramme de Pourbaix ; C) Diagramme de stabilité Eh = 71 mV et D) diagramme de stabilité Eh = 213 mV.

Les indices de saturation montrent une absence de contrôle minéral en milieu réducteur. Par contre, en milieu oxydé, un contrôle semble possible par le biais des oxydes tels que la ténorite et la cuprite dont la présence est associée aux formations sédimentaires. On note la présence d'un groupe d'analyses qui présentent des concentrations particulièrement faibles dont on peut se demander s'il ne s'agit pas d'artefacts de mesure.

5.12. LE NICKEL

Les résultats pour le nickel sont reportés sur l'illustration 40. Globalement la solubilité de la phase carbonatée $NiCO_3$ pourrait limiter les concentrations les plus hautes en Ni. Elle est associée à une lithologie de type bassin sédimentaire, mixte et carbonatée. La phase NiS_2 pourrait contrôler les concentrations en nickel dans les milieux réducteurs, associés à des lithologies particulières : formations métamorphiques, plutoniques ou des formations superficielles en liens avec ce type de lithologie (zones à pH acides). Dans ce cas, une hausse de pH conduirait à de fortes augmentations des concentrations.



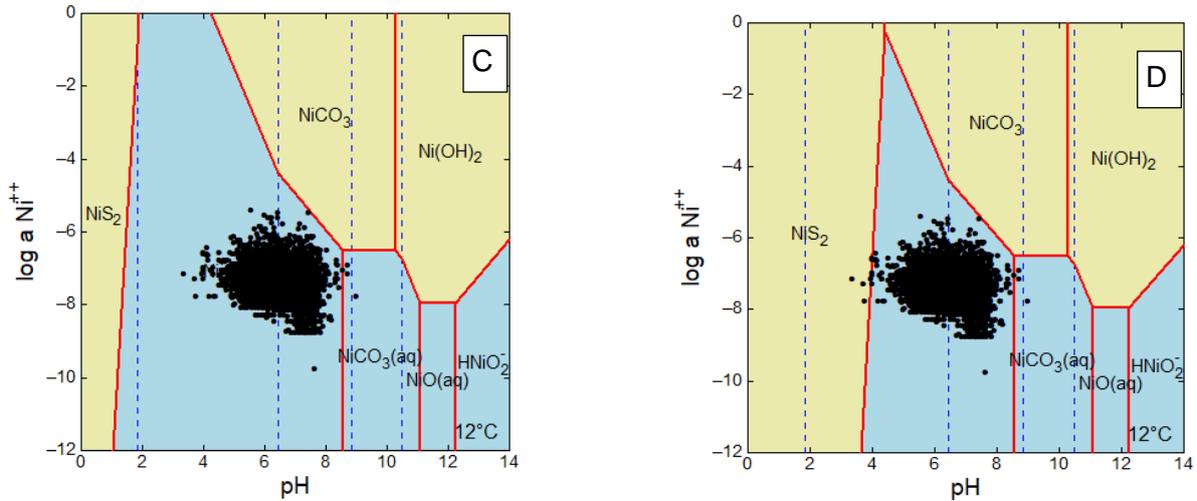
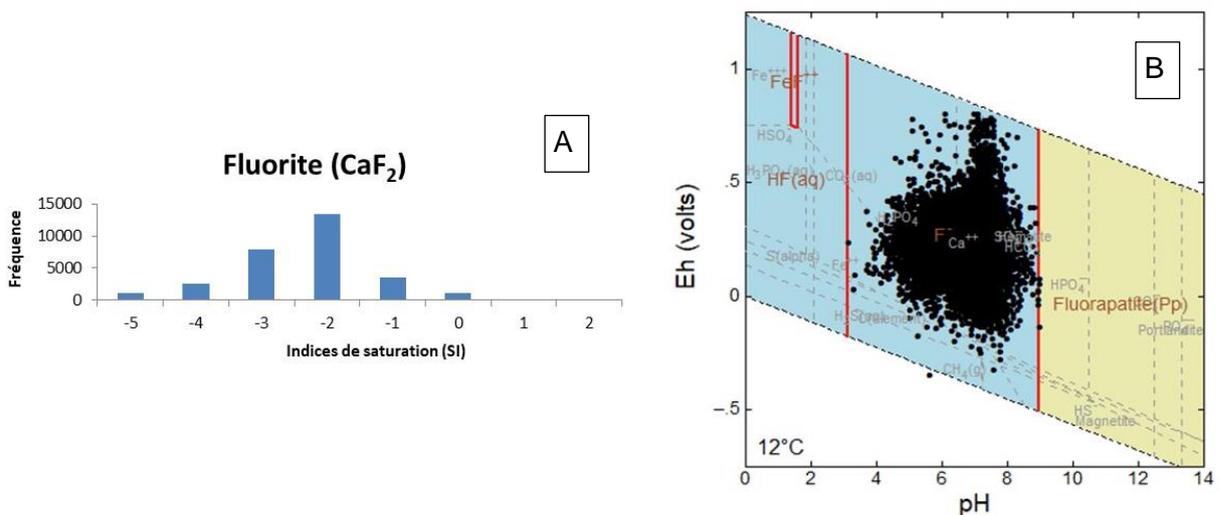


Illustration 40 : Calculs géochimiques pour les minéraux porteurs de nickel, calculés pour l'ensemble des analyses : A) indices de saturation ; B) diagramme de Pourbaix ; C) diagramme de stabilité Eh = 71 mV et D) Diagramme de stabilité Eh = 213 mV.

5.13. LE FLUOR

Les résultats pour le fluor sont reportés sur l'illustration 41. De manière étonnante, la fluorite ne semble pas contrôler la concentration en fluor mais bien plutôt la limiter. La forme de l'histogramme (relativement marquée malgré la sous-saturation) pourrait indiquer un contrôle dans des formations plus profondes, suivi d'une dilution au point de captage). Les indices de saturation les plus élevés sont obtenues pour des lithologies de type granite et ou des formations superficielles associées à ces zones. La fluorapatite pourrait contrôler les concentrations en fluor à pH plus élevé. Par ailleurs on note à nouveau un groupe d'analyses à teneurs très faibles sans qu'elles ne soient associées à une lithologie ou à une zone géographique particulière. Ce type d'analyses semble se situer sous la limite de détection communément admise (Figure C). On peut penser, parmi d'autres hypothèses, à des erreurs de bancarisation.



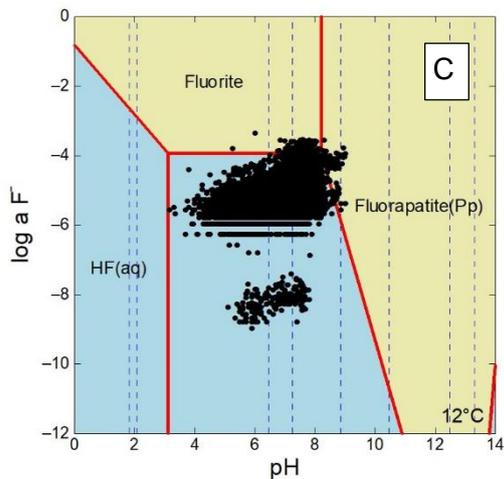


Illustration 41 : Calculs géochimiques pour les minéraux porteurs de fluor, calculés pour l'ensemble des analyses : A) indices de saturation ; B) diagramme de Pourbaix ; C) diagramme de stabilité $E_h = 213$ mV.

5.14. LE BARYUM

Les résultats pour le baryum sont reportés sur l'illustration 42. Le cas est assez simple et les calculs indiquent un contrôle indépendant de la zone ou de la lithologie et lié au sulfate de baryum. Dans la mesure où on retrouve un groupe d'analyses à très faible teneur, la dispersion observée sur la figure B pourrait être liée à des dérives analytiques et/ou de bancarisation.

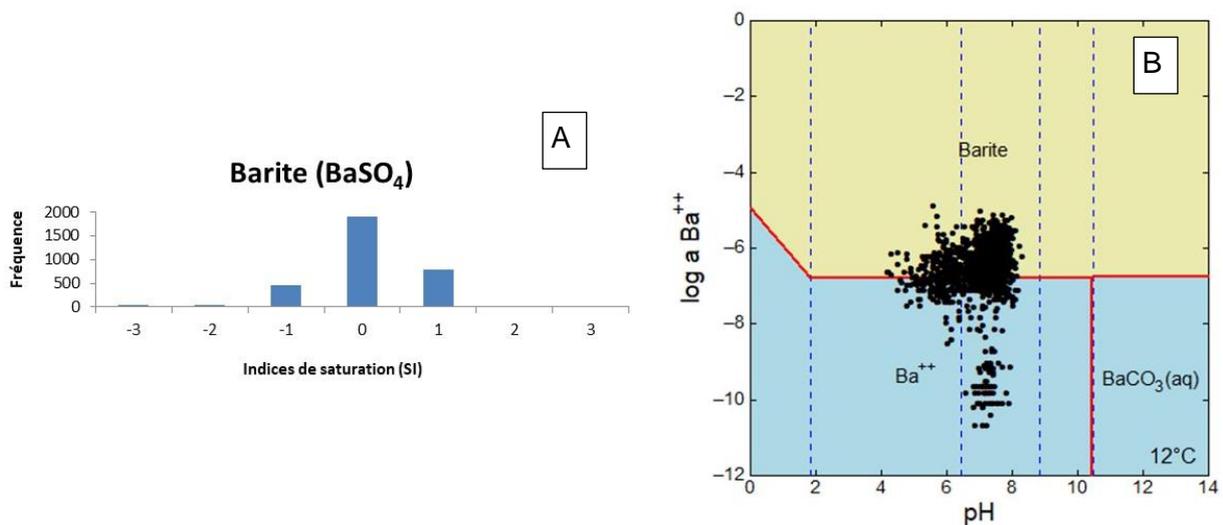


Illustration 42 : Calculs géochimiques pour les minéraux porteurs de baryum, calculés pour l'ensemble des analyses : A) indices de saturation ; B) diagramme de stabilité $E_h = 213$ mV.

5.15. LE ZINC

Les résultats de la spéciation du zinc sont reportés sur l'illustration 43. Pour les indices de saturation, on constate que globalement la solubilité de la phase carbonatée limite les concentrations les plus hautes en Zn dans les environnements oxydés. Elle est associée à une lithologie de type Sédimentaire Mixte, alluvial et carbonaté. Le sulfure pourrait contrôler les concentrations en zinc dans des domaines associés à des lithologies particulières : formations

métamorphiques, plutoniques ou des formations superficielles en lien avec ce type de lithologie (zones à pH acides). Dans ce cas, une hausse de pH conduirait à des fortes augmentations de concentrations. On note à nouveau un groupe de points correspondant à des concentrations particulièrement faibles en zinc, qui pourrait représenter un artefact.

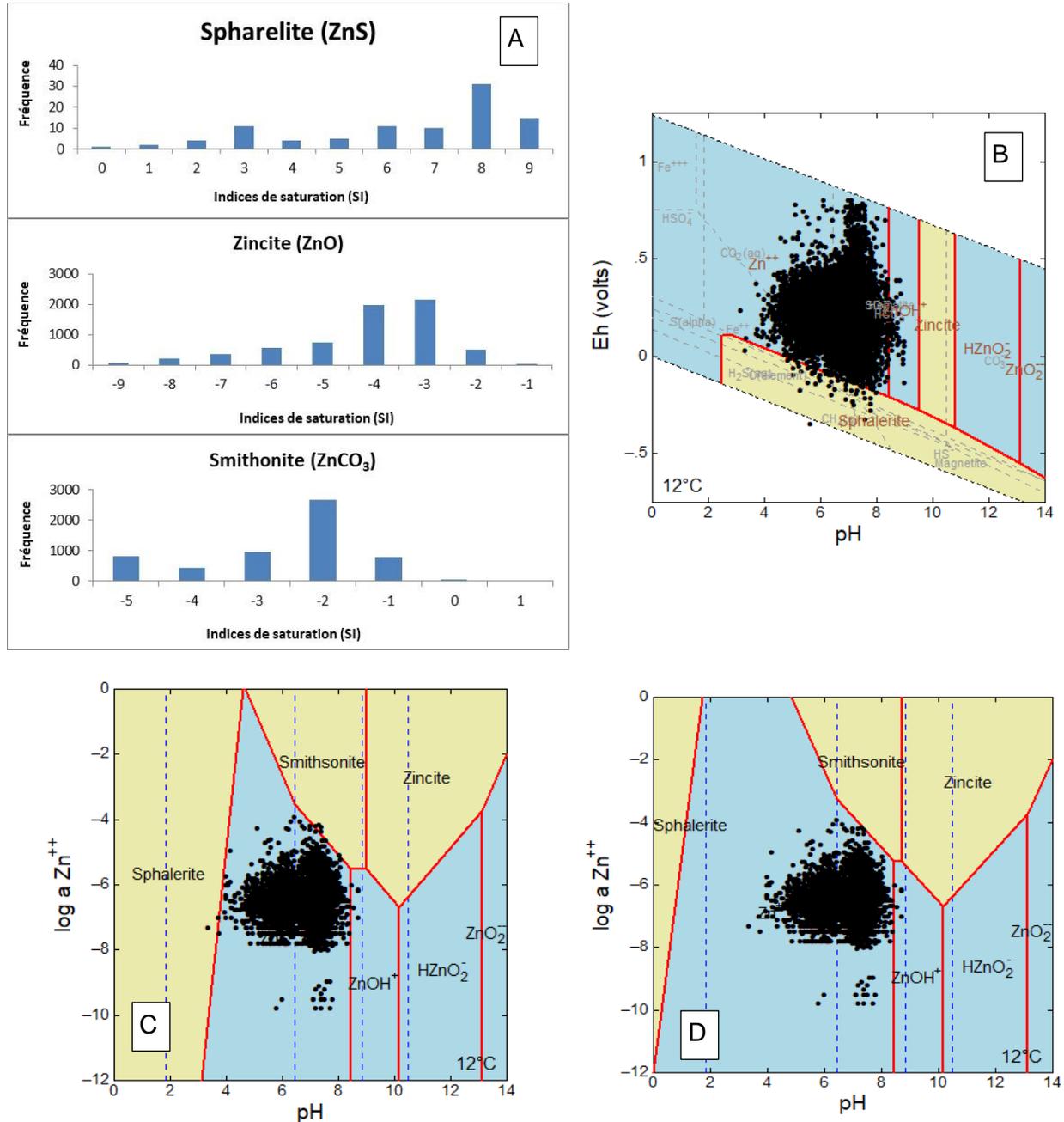


Illustration 43 : Calculs géochimiques pour les minéraux porteurs de zinc, calculés pour l'ensemble des analyses : A) indices de saturation ; B) diagramme de Pourbaix ; C) diagramme de stabilité Eh = 71 mV et D) diagramme de stabilité Eh = 213 mV.

5.16. L'ANTIMOINE

Les résultats pour l'antimoine sont reportés sur l'illustration 44. On note le faible nombre de phases solides disponibles (absence d'hydroxyde, de carbonate). Néanmoins, on constate que

l'oxyde se trouve fortement sous saturé, ce qui aurait été le cas de l'hydroxyde également. En milieux réduits, on retrouve, pour les eaux les plus acides, un contrôle possible par des sulfures (Stibnite). Les lithologies associées sont celles déjà relevées pour ce type de milieu.

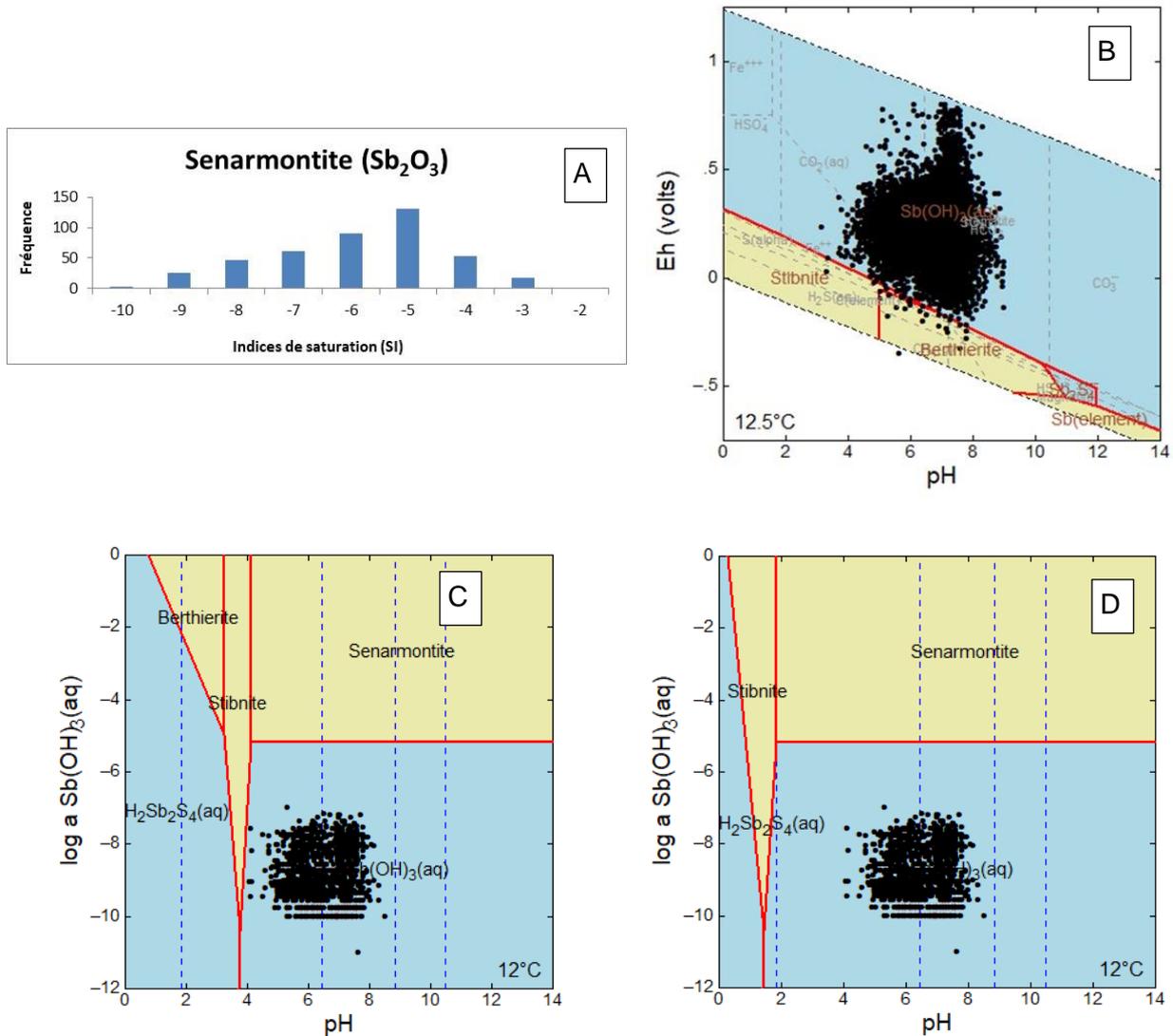


Illustration 44 : Calculs géochimiques pour les minéraux porteurs d'antimoine, calculés pour l'ensemble des analyses : A) indices de saturation ; B) diagramme de Pourbaix ; C) diagramme de stabilité Eh = 71 mV et D) diagramme de stabilité Eh = 213 mV.

5.17. LE CADMIUM

Les résultats pour le cadmium sont reportés sur l'illustration 45. On retrouve des tendances identiques au cas du zinc, excepté que les concentrations relevées n'atteignent pas la saturation pour le carbonate. On constate que le nombre d'analyses disponibles est dix fois inférieur au cas du zinc, ce qui pourrait expliquer cette différence. En milieu réduit, la phase sulfurée pourrait contrôler les concentrations en Cd pour les eaux les plus acides et des lithologies déjà relevées plus haut. Les figures C et D montrent clairement que pour les concentrations les plus basses on intègre des valeurs qui correspondent probablement à des limites de quantification/détection.

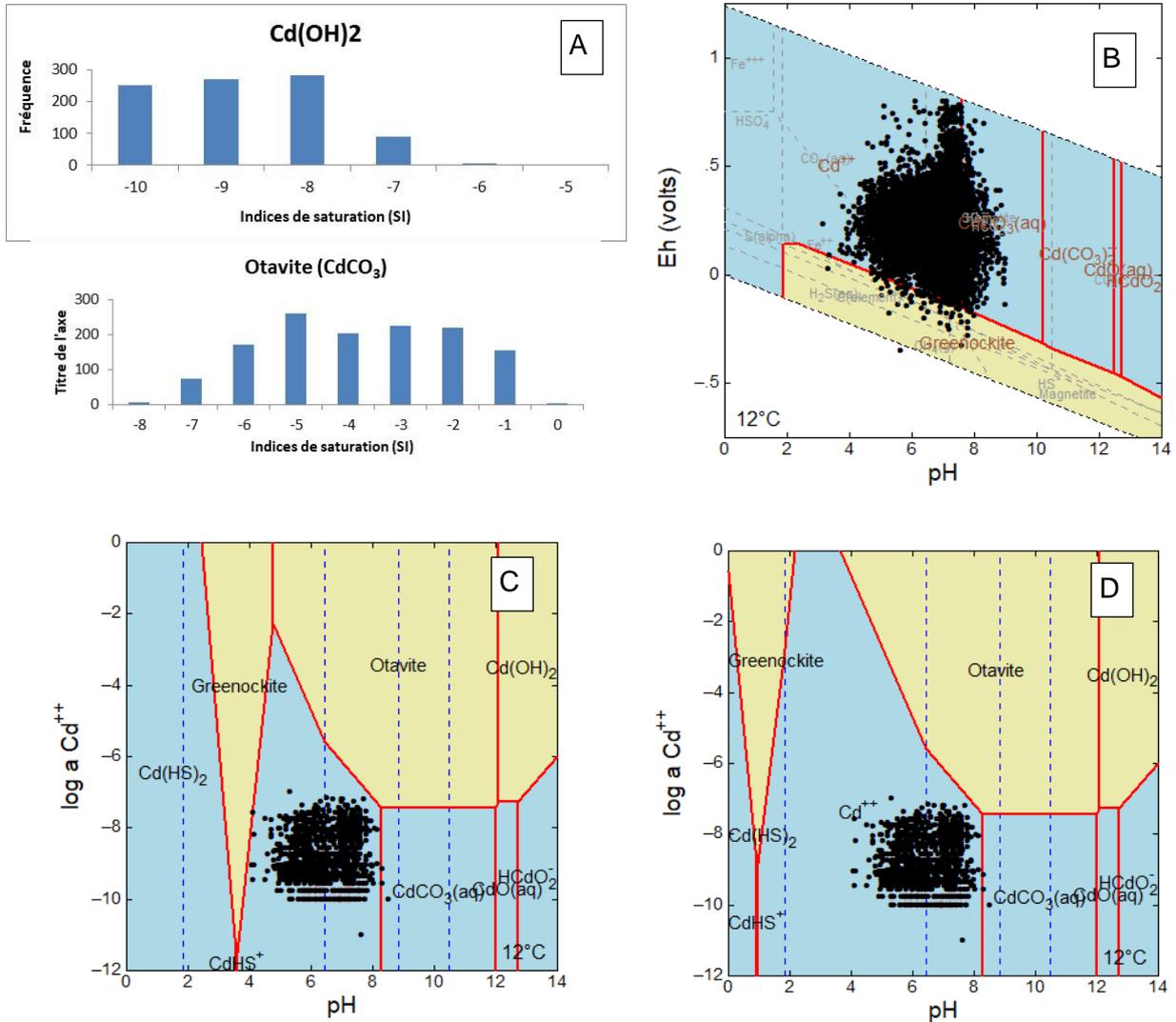


Illustration 45 : Calculs géochimiques pour les minéraux porteurs de cadmium, calculés pour l'ensemble des analyses : A) indices de saturation ; B) diagramme de Pourbaix ; C) diagramme de stabilité Eh = 71 mV et D) diagramme de stabilité Eh = 213 mV.

5.18. LE MERCURE

Les résultats des calculs de spéciation pour le mercure sont reportés sur l'illustration 46. On constate une quasi absence de contrôle possible par des phases minérales. Dans ce cas, les oxydes/hydroxydes sont trop solubles par rapport aux concentrations retrouvées. Un contrôle par les sulfures impliquerait des eaux particulièrement acides. De tels pH n'ont pas été relevés dans les extractions de la base de données ADES pour ce projet.

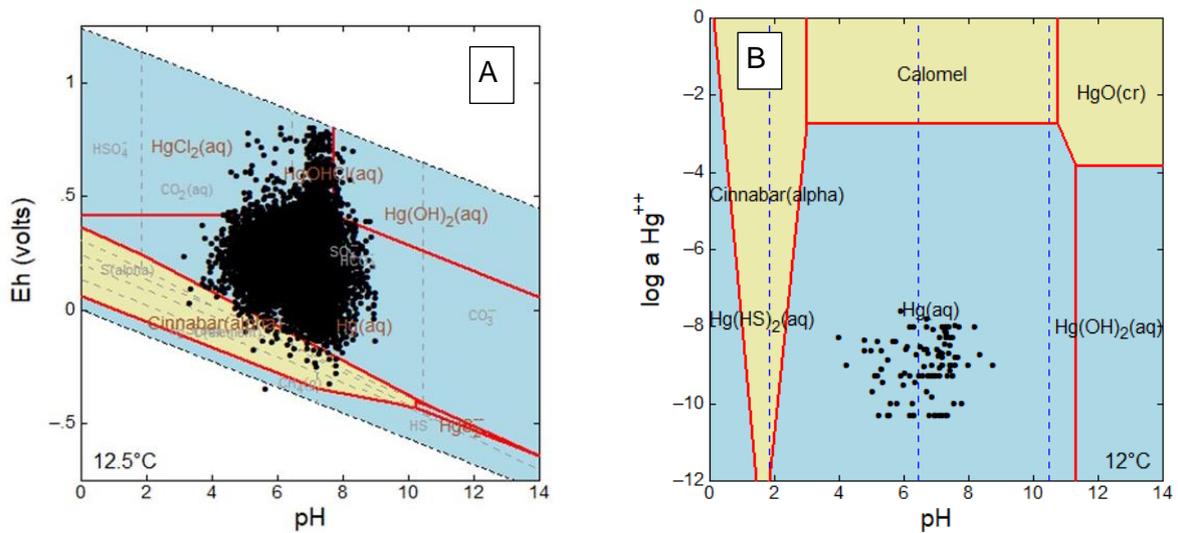
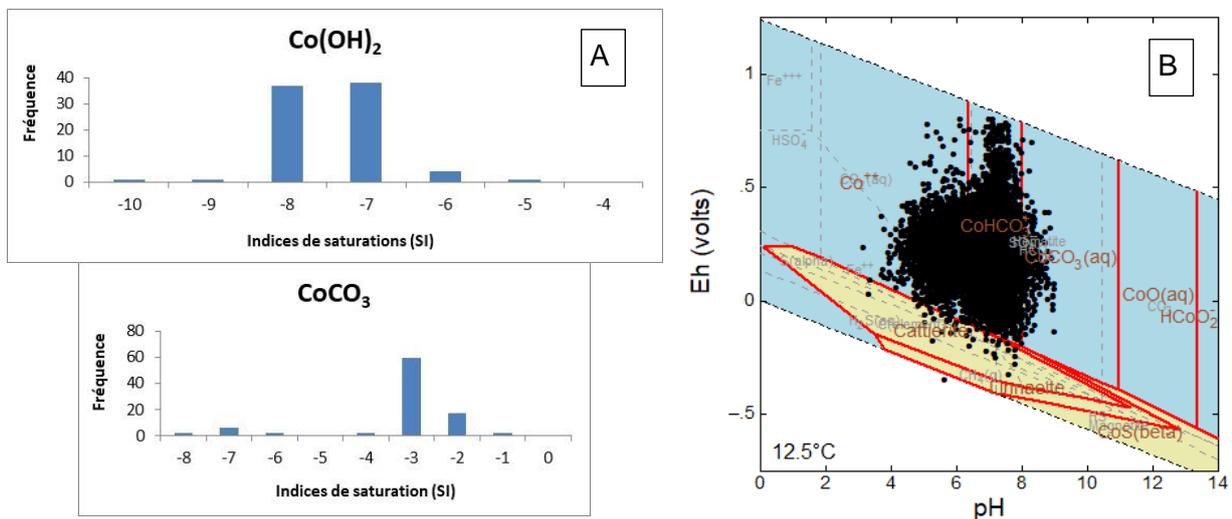


Illustration 46 : Calculs géochimiques pour les minéraux porteurs de mercure, calculés pour l'ensemble des analyses :A) diagramme de Pourbaix ; B) diagramme de stabilité Eh = 71 mV

5.19. LE COBALT

Les résultats pour le cobalt sont reportés sur l'illustration 47. Les résultats obtenus sont assez proches du cas du zinc, avec beaucoup moins d'analyses disponibles, ce qui rend les interprétations plus hypothétiques. On retrouve un contrôle potentiel par la phase carbonatée dans les milieux oxydés mais le nombre d'analyses est trop faible pour le démontrer. De la même manière un contrôle par un sulfure (cattierite, CoS) est à envisager dans les milieux réduits associées aux lithologies évoquées plus haut.



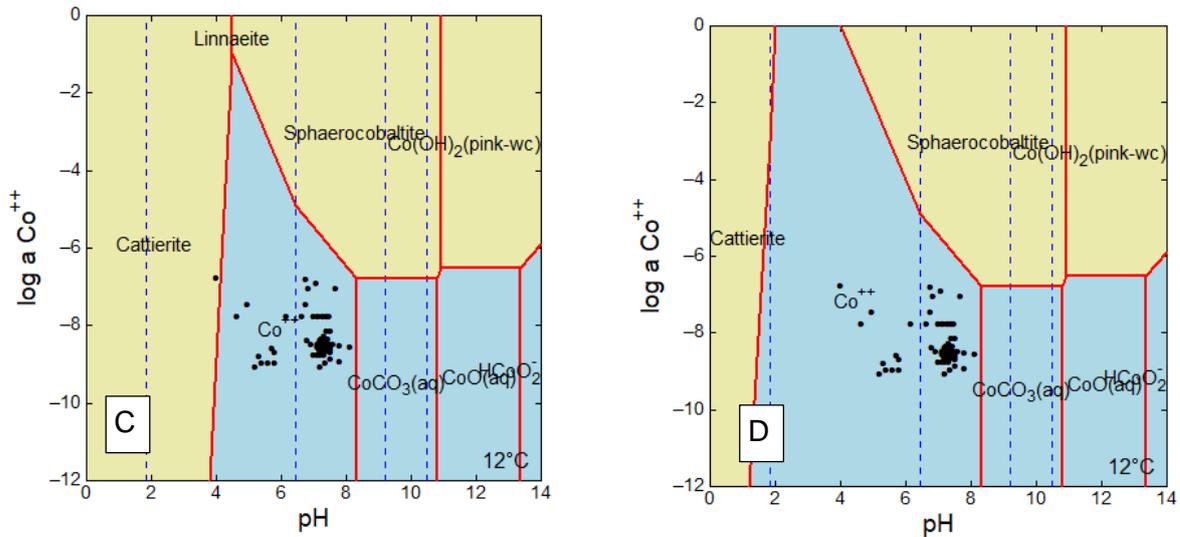


Illustration 47 : Calculs géochimiques pour les minéraux porteurs de cobalt, calculés pour l'ensemble des analyses : A) indices de saturation ; B) diagramme de Pourbaix ; C) diagramme de stabilité Eh = 71 mV et D) diagramme de stabilité Eh = 213 mV.

5.20. CALCULS DE SPECIATION : SYNTHÈSE

L'illustration 48 regroupe une synthèse des informations et résultats obtenus grâce aux calculs géochimiques pratiqués sur une sélection d'analyses ADES au niveau du Bassin Loire-Bretagne. Les résultats sont regroupés en 4 colonnes :

- La première correspond aux éléments contrôlé en solution par une phase unique quelle que soit la lithologie
- La deuxième correspond aux éléments pour lesquels aucun contrôle minéral n'a pu être mis en évidence
- La troisième correspond aux éléments pour lesquels un contrôle (ou une limite) serait possible mais n'est pas avérée. Dans le cas du contrôle des sulfures par FeS_(am), une analyse minéralogique démontrant la présence d'une phase de ce type dans les milieux acides et réduits serait nécessaire
- La quatrième colonne correspond aux éléments pour lesquels un contrôle est avéré mais dépend du type de milieu.

	Groupe 1	Groupe 2	Groupe 3	Groupe 4
Description	Contrôle exclusif par une phase minérale unique	Pas de contrôle avéré par une phase minérale	Contrôle possible mais peu ou pas avéré	En fonction du milieu :
Éléments	<p>Si (Silice amorphe) Al (Gibbsite microcristalline) Ba (Barite) Mg (Dolomite)</p>	<p>Hg, S(-6) (en milieu naturel) F : Nécessité de vérifier la base de données pour la fluoroapatite As (vérifier minéraux) FeAs : pb analytique pour Fe dissous N (répartition -3/+5 perturbée) Se : compléter la BDD Fe(+3) : problème particulière/dissous</p>	<p>Sb en milieu réduit (SbS) Co (tend vers Grp 4, type 1) Cd (tend vers Grp 4, type 1) S(-2) FeS_{am}</p>	<p>Type 1 (Zn, Ni, Pb, Fe(+2)) - réduit : contrôle par les sulfures - oxydé : solubilité limitée par les carbonates Cu (oxydé) : solubilité contrôlée par un oxyde Cr (faiblement oxydé) : solubilité contrôlée par un hydroxyde Mn (oxydé) : solubilité limitée par le carbonate</p>

Lithologie associée	Toute lithologie	A ce stade, toute lithologie	Milieus réduits : formations métamorphiques, plutoniques ou formations superficielles liées	Milieus réduits : idem Groupe 3 Autres milieux : Nécessité de calculer la spéciation pour l'élément et le milieu considérés
---------------------	------------------	------------------------------	---	--

Illustration 48 : Synthèse des informations résultant des calculs géochimiques

Concernant les analyses elles-mêmes, la phase de calcul permet de montrer que :

- Une partie des valeurs correspondent en fait à des valeurs limites (quantification, détection) plutôt qu'à des concentrations (Cd, Sb, ...)
- Les analyses du fer, au moins pour les milieux oxydés, sont probablement polluées par une fraction importante de particulaire
- Pour certains éléments (Zn, Ba, F, Cu, ...), un petit groupe de concentrations présente des valeurs de 3 ordres de grandeurs sous les valeurs moyennes sans explication particulière. Des artefacts analytiques ou de bancarisation peuvent être proposés pour expliquer ceci.

En dehors de ces considérations, le cas des éléments listés dans la colonne 1 n'amène pas de commentaire. Pour les éléments de la colonne 2, l'absence de contrôle ou de limite minérale pourrait résulter de problèmes analytiques (cas du fer et des minéraux associés). La complétude de la BDD est en question dans le cas du Se. Dans le cas de l'azote, on note une importante contribution de nitrates exogènes, possiblement d'origine anthropique. Pour les éléments du groupe 3, c'est essentiellement le manque d'analyses, qui explique qu'ils ne rentrent pas dans le groupe 4. Pour ce dernier, l'illustration 48 fournit des indications de lithologie. Il s'agit d'un groupe pour lequel, en dehors des milieux réduits, l'intervention d'un contrôle minéral doit être évaluée par un calcul géochimique pour chaque élément et chaque milieu considérés.

On notera un besoin de compléter/réviser la base de données thermodynamiques pour les éléments ou minéraux : fluorapatite, Sb et Se (travail en cours au BRGM).

6. Analyse statistique des données

Afin de faciliter le traitement statistique des données, ainsi que la définition des concentrations de référence, les données de concentration en éléments majeurs, mineurs et traces extraites de la base de données ADES ont été divisées en trois groupes correspondant respectivement au domaine du Massif central, au domaine du Bassin parisien et au domaine du Massif armoricain.

La première étape dans le traitement des données de concentrations a été de traiter ces données selon une méthodologie statistique permettant de déterminer si les concentrations mesurées au niveau d'un point d'eau sont influencées par une source de pression d'origine anthropique. La seconde étape a été de caractériser la variabilité des concentrations mesurées au niveau d'un point d'eau en fonction des propriétés lithologiques. Les méthodologies et les résultats obtenus pour ces deux étapes sont décrits ci-dessous. L'ensemble des résultats, et notamment l'indication du nombre de points considérés dans chaque groupe (par exemple, urbain, naturel, agro) se trouve dans le fichier « traitement statistique » joint au rapport.

Cette démarche a servi de base à la sélection et aux regroupements des données pour pouvoir calculer les concentrations de référence tenant compte du fond hydrogéochimique (Chapitre 7).

6.1. DETERMINATION DES POINTS D'EAU SOUS PRESSION ANTHROPIQUE

Pour chaque élément majeur, mineur ou trace considéré dans la présente étude, une première étape a été de déterminer quels sont les points d'eau où les concentrations sont influencées par une source de pression d'origine anthropique diffuse ou ponctuelle. Cette étape d'identification est nécessaire afin d'écarter ces points lors du calcul des concentrations de référence (Chapitre 7).

Afin de caractériser une pression d'origine anthropique, trois sources d'informations ont été utilisées : i) une information caractérisant la pression agricole et urbaine diffuse, ii) une information caractérisant la pression de fertilisation organique et phosphatée et iii) une information caractérisant la pression anthropique ponctuelle.

Chacune de ces sources d'informations a été utilisée pour construire des variables explicatives discrètes permettant d'attribuer une propriété catégorielle aux mesures de concentrations en éléments majeurs, mineurs et traces extraites d'ADES. Puis des traitements statistiques univariés ont été employés pour déterminer si la distribution des concentrations entre ces catégories diffère significativement ou non. Les traitements statistiques ont été réalisés indépendamment pour chacune des variables discrètes. Les résultats obtenus pour chacune de ces variables caractérisant la pression anthropique sont présentés ci-après.

6.1.1. Pression agricole et urbaine diffuse

L'influence de la pression agricole et urbaine diffuse sur les concentrations en éléments majeurs, mineurs et traces dans les masses d'eau a été évaluée en comparant statistiquement, pour chaque élément, si les concentrations mesurées dans les points d'eau influencés par une pression agricole et/ou urbaine diffuse se distribuaient de manière identique ou non à celles mesurées dans les points non influencés. Pour ce faire, un test statistique univarié non paramétrique (test de Kruskal-Wallis) a été employé. Ainsi, les données sur la concentration en éléments majeurs, mineurs et traces ont été extraites de la base de données ADES et combinées

avec une variable explicative discrète caractérisant la pression anthropique diffuse à l'échelle du point d'eau.

La variable explicative discrète a été élaborée sur la base des informations disponibles sur l'occupation des sols définie à partir de la couverture Corine Land Cover (2012). Plus précisément, les points d'eau au droit d'une unité d'occupation des sols associée à une activité agricole ont été rassemblés dans une catégorie dénommée « agro ». Les points d'eau au droit d'une unité d'occupation des sols associée à une activité anthropique urbaine ont été regroupés dans la catégorie « urbain » tandis que les points d'eau restant ont été rassemblés dans la catégorie « naturelle ». La variable explicative discrète comporte ainsi trois catégories : « agro », « urbain » et « naturelle ».

L'hypothèse nulle (H_0) du test de Kruskal-Wallis est que, pour un élément donné, la distribution des concentrations ne diffère pas significativement entre les trois catégories de la variable explicative discrète. L'hypothèse alternative (H_1) est que la distribution des concentrations diffère pour au moins une des catégories. Si l'hypothèse alternative est vraie, un test post-hoc de comparaison deux à deux des catégories a été effectué. Ce test prend en compte la correction de Nemenyi. Cette étape supplémentaire permet de comparer les catégories entre elles (Illustration 49).

Les masses d'eau souterraine profondes ayant peu de chances d'être impactées par une source de contamination issue d'une activité agricole, les points d'eau rattachés aux masses d'eau profondes ont été exclus du jeu de données utilisés pour caractériser le comportement des métaux traces et mineurs dans les points d'eau influencés par les activités agricoles.

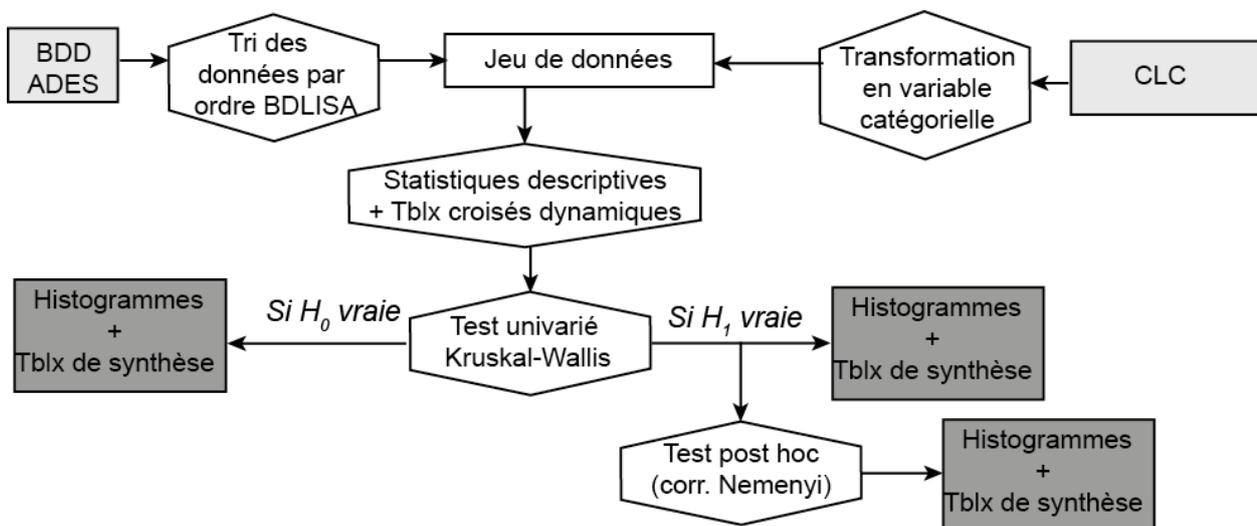


Illustration 49 : Algorithme de traitements statistiques de traitements des données pour identifier l'influence de la présence de zone agricole au sein du bassin versant sur la concentration en éléments majeurs, mineurs et traces

Les résultats obtenus pour les domaines du Massif central, du Bassin parisien et du Massif armoricain sont présentés dans les graphes ci-dessous (Illustration 50).

Massif central

Aucune différence entre les trois zones n'est calculée pour l'As, le Hg, le Sb, le Se et le NH₄. Ce résultat suggère que les concentrations mesurées pour ces 5 éléments ne diffèrent pas significativement entre les zones urbaines, agricoles et naturelles. Cette absence de différence peut être liée au fait que dans plus de 70% des mesures, la concentration est inférieure à la limite de quantification (Illustration 50).

L'analyse statistique a permis de mettre en évidence qu'une zone se démarque significativement des deux autres pour l'Al, le Ba, le B, le Cd, le Cr, le Cu, le Mn, le Ni, le Pb, le Zn, le Cl, le NO₃ et le SO₄. Toutefois, la différence observée ainsi que son intensité varient suivant les éléments, nécessitant de scinder ce groupe en plusieurs subdivisions détaillées ci-après.

Dans le cas de l'Al, du Cr et du Mn, un résultat similaire est observé. Les concentrations dans les points d'eau appartenant à la zone naturelle pour ces trois éléments traces sont significativement plus élevées que dans ceux présents dans la zone agricole. Bien que les concentrations mesurées dans la zone urbaine soit plus faibles, celles-ci ne sont pas significativement différentes de celles mesurées dans les deux premières zones.

Pour le Ba et le B, les concentrations dans les points d'eau appartenant à la zone urbaine sont significativement plus élevées que dans les zones naturelles et agricoles. Malgré une forte variabilité, les concentrations en Ba et B dans les points d'eau appartenant respectivement aux zones agricoles et naturelles ne sont pas différentes.

Les concentrations en Cd mesurées dans les points d'eau appartenant aux zones urbaines et naturelles sont significativement plus élevées que celles mesurées dans les points d'eau des zones agricoles. Il faut toutefois noter une forte variabilité des concentrations dans les piézomètres appartenant à la zone naturelle.

Une tendance inverse est calculée pour le Cu, Ni et Pb. Pour ces trois éléments, la concentration dans les points d'eau appartenant à la zone agricole est plus élevée que dans les deux autres zones. Il faut toutefois souligner la forte variabilité de la concentration dans le cas des points d'eau appartenant à la zone naturelle.

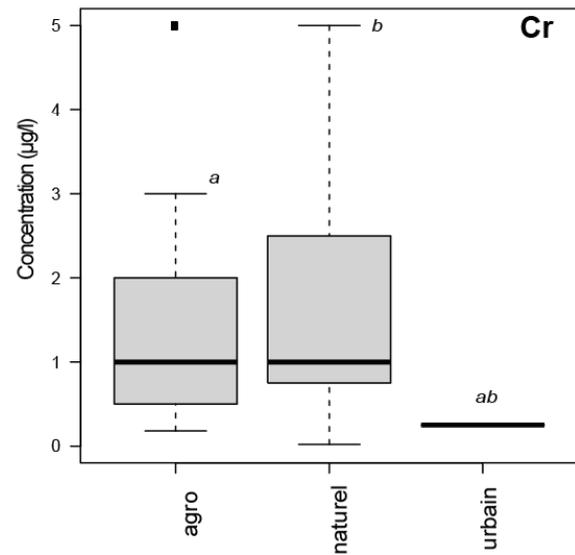
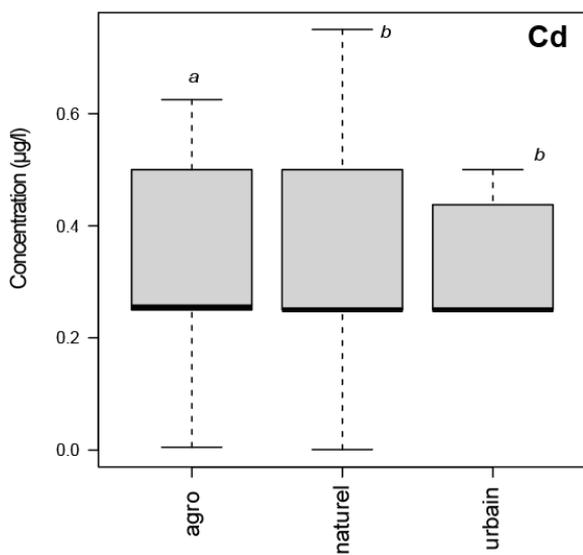
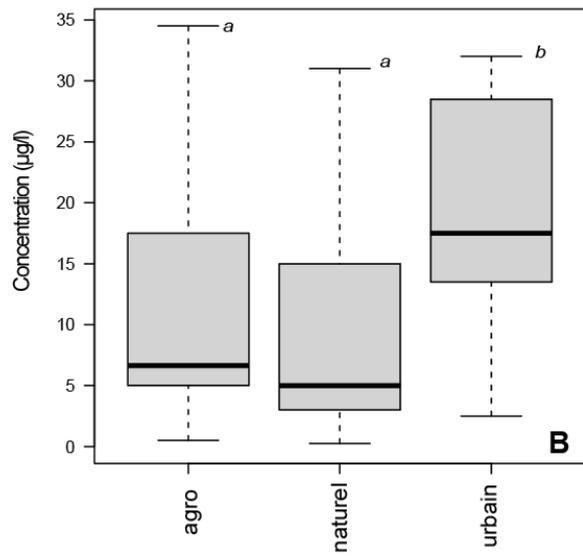
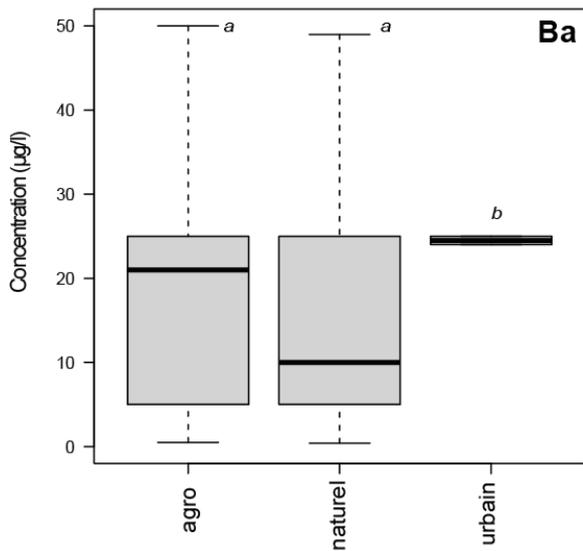
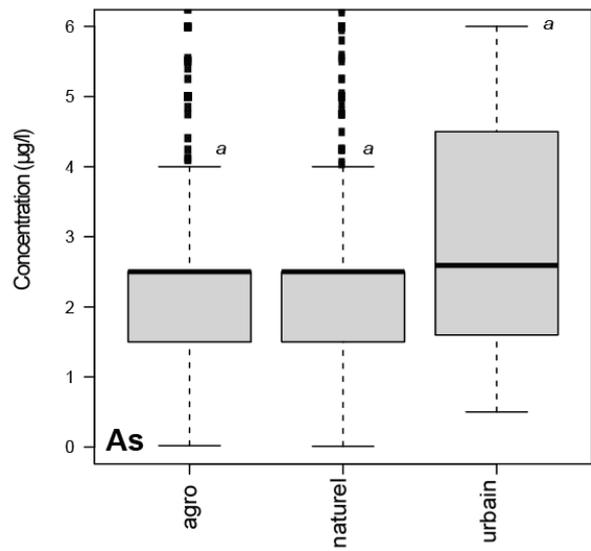
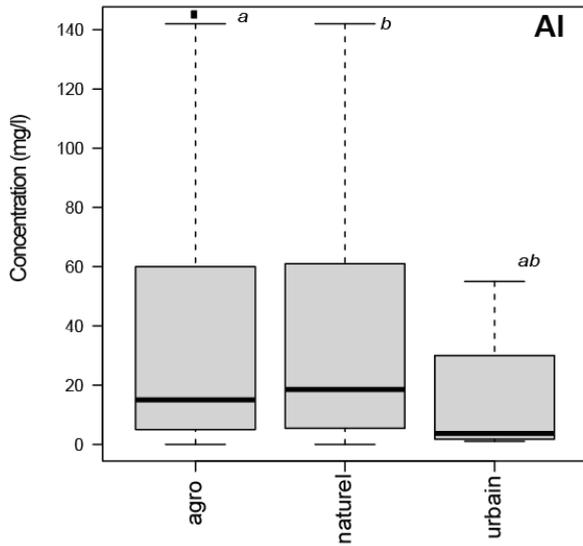
Le Zn permet d'observer un résultat particulier. Les concentrations mesurées dans les points d'eau appartenant à la zone urbaine présente une variabilité plus faible que celles mesurées dans les deux autres zones.

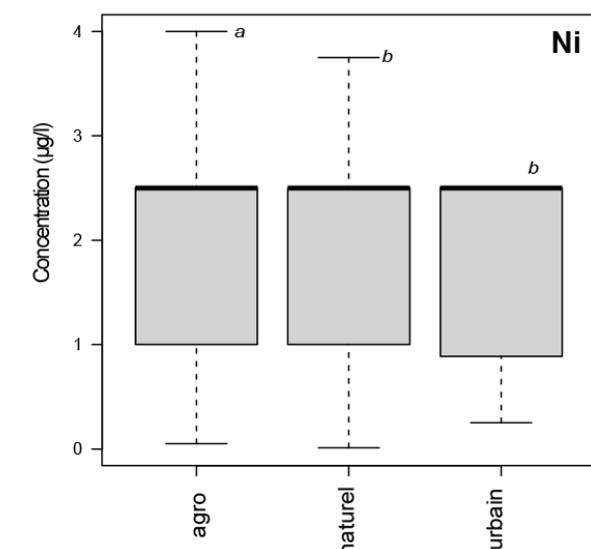
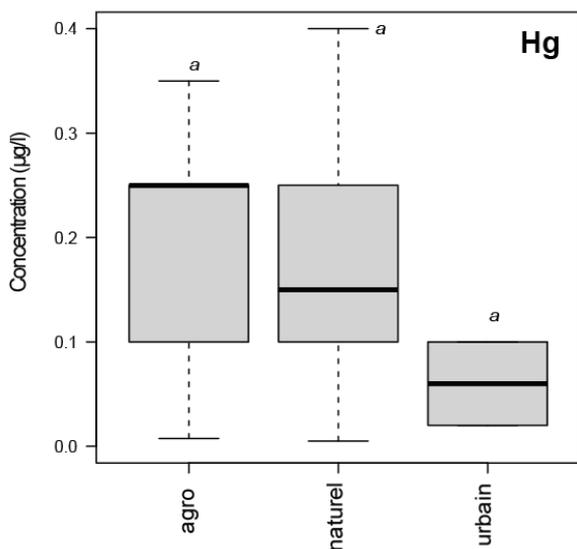
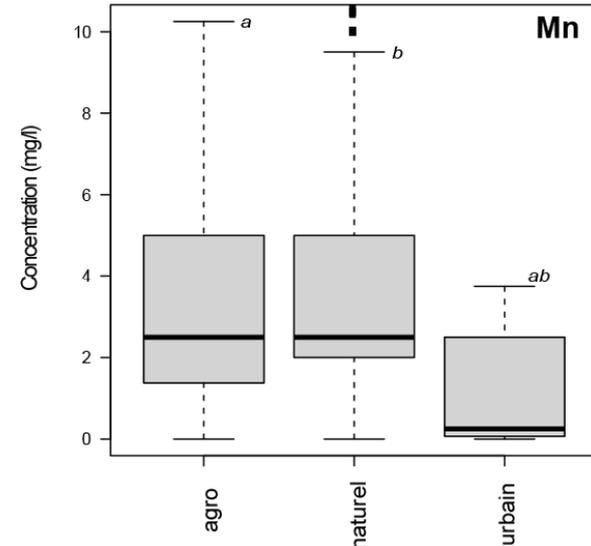
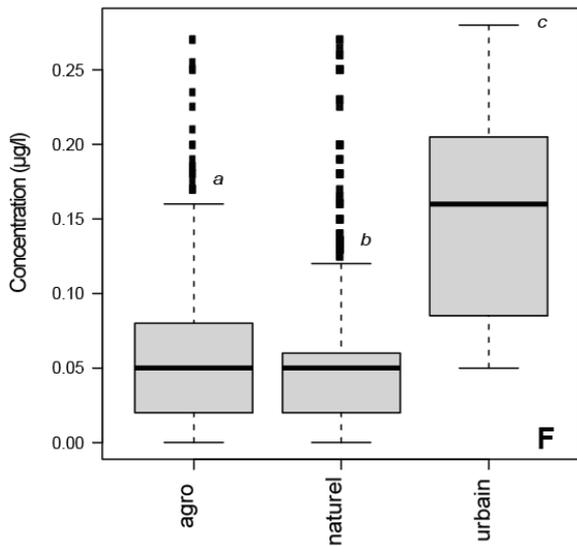
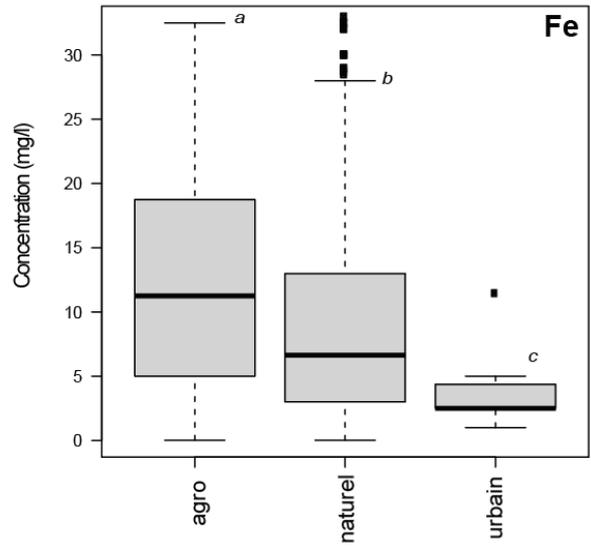
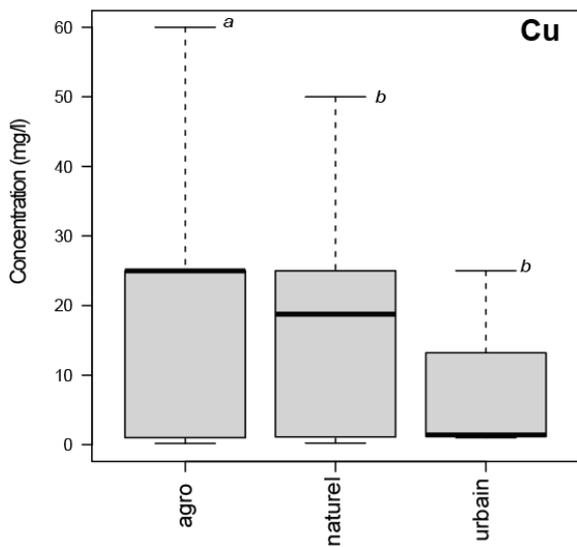
Les quatre éléments suivants, le Fe, le F et le P_T ont un comportement significativement différent dans les trois zones. Les concentrations en Fe dans les points d'eau de la zone agricole sont significativement plus élevées que celles mesurées dans les deux autres zones. De plus, les concentrations mesurées dans la zone naturelle sont significativement plus faibles que dans la zone urbaine. Un résultat différent est obtenu pour le F. Les concentrations mesurées dans la zone naturelle sont plus faibles que dans les deux autres. Les concentrations sont significativement plus élevées dans la zone urbaine. Dans cette zone, les concentrations sont environ trois fois supérieures à celles mesurées dans les deux autres. Pour le P_T, la zone urbaine présente les concentrations les plus élevées. La concentration médiane en P_T est ainsi trois fois plus élevée dans la zone urbaine que dans les zones agricole et naturelle. Les concentrations en zone agricole sont significativement plus élevées que dans les zones naturelles. Toutefois, les valeurs médianes dans les deux zones sont proches.

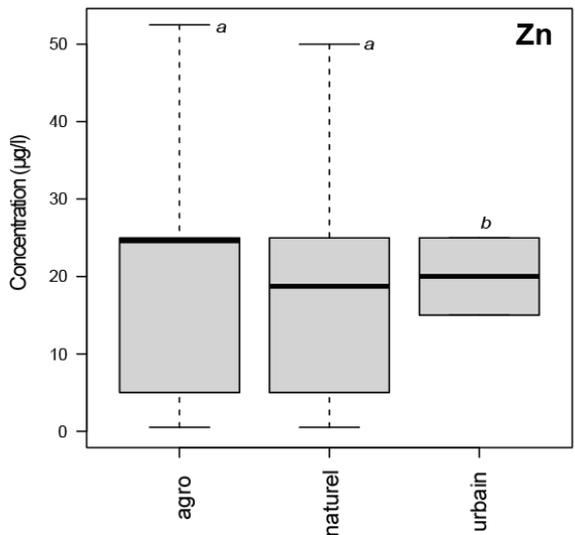
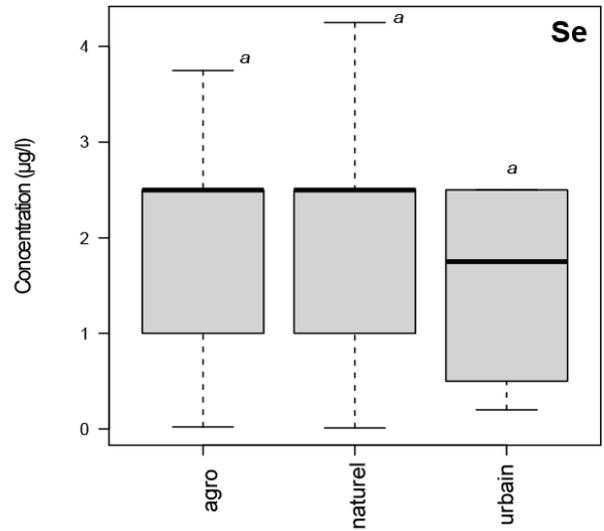
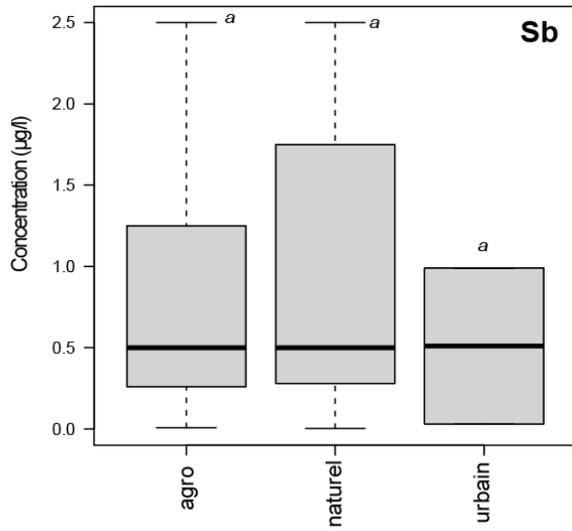
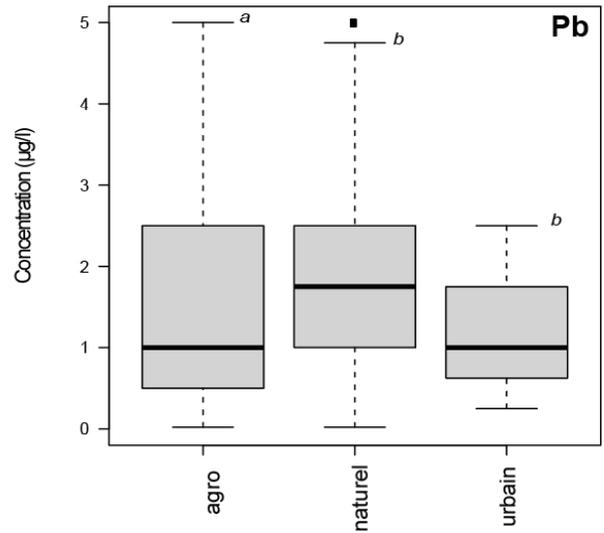
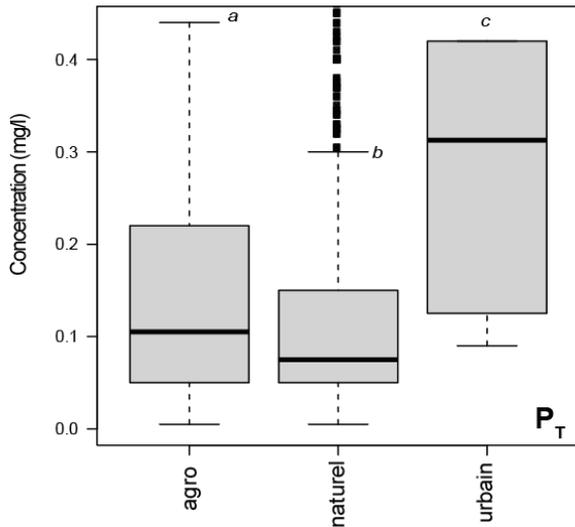
Dans le cas du Cl, du NO₃ et du SO₄, les trois catégories diffèrent significativement les unes des autres. Plus précisément, les concentrations en Cl, NO₃ et SO₄ dans les points d'eau rattachés à

une zone urbaine sont significativement plus élevées que dans les points d'eau rattachés aux zones agricole et naturelle. De plus, les points d'eau rattachés à la zone agricole ont des concentrations en Cl, NO₃ et SO₄ plus élevées que les points d'eau rattachés à la zone naturelle.

Les résultats obtenus pour le NO₃ montrent que la différence entre la catégorie « urbaine » et la catégorie « agricole » est essentiellement liée au fait que les concentrations se distribuent de manière différente entre les deux catégories. Ainsi, les concentrations en NO₃ dans la catégorie « agricole » atteignent des valeurs plus faibles que dans la catégorie « urbaine » comme le montre la différence de valeurs de Q1 entre les deux catégories.







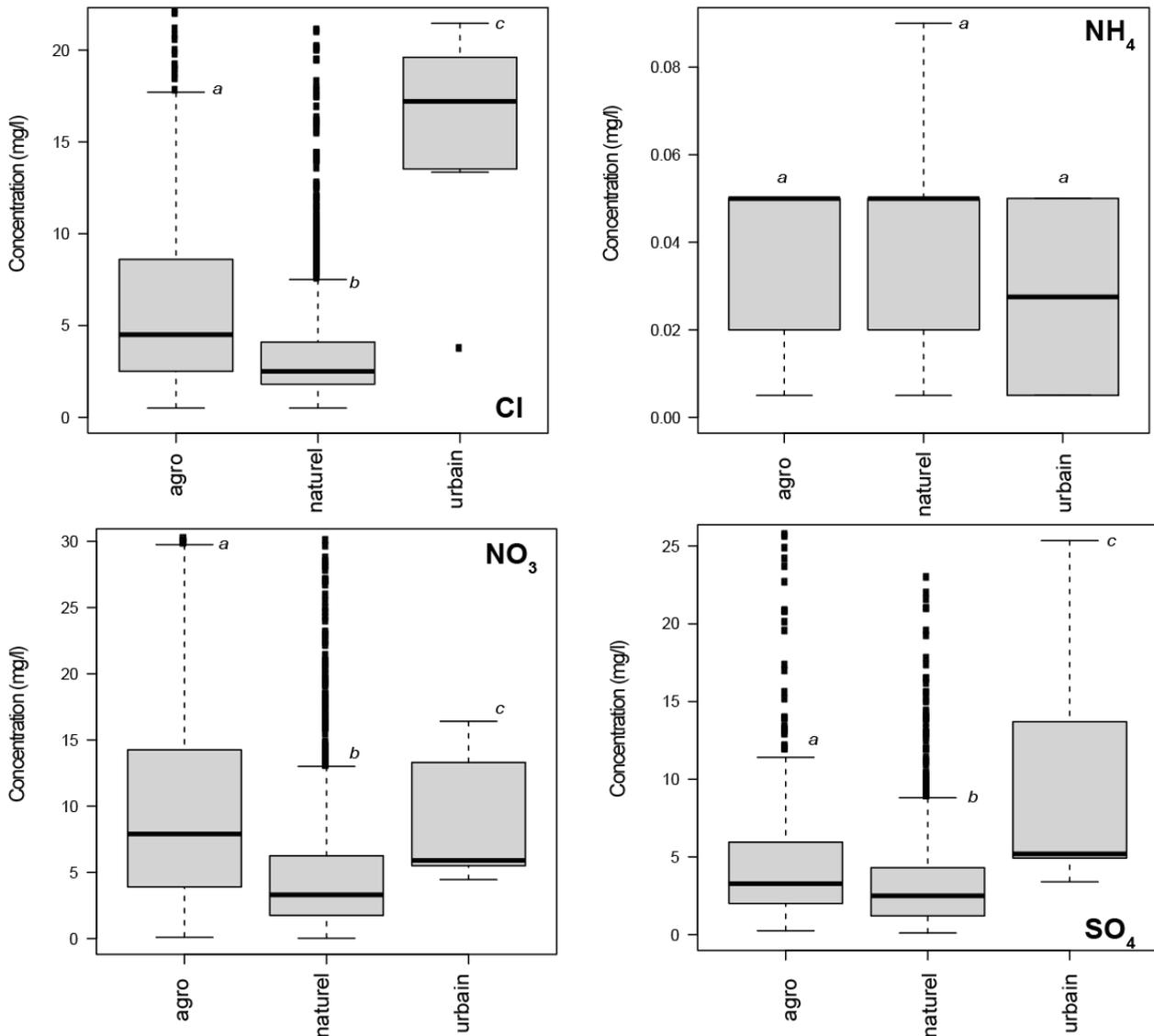


Illustration 50 : Concentrations en éléments majeurs, mineurs et traces en zones agricole, urbaine et naturelle, définis d'après le Corine Land Cover dans le domaine du Massif central. La barre indique la médiane et les carrés correspondent aux mesures supérieures au troisième quartile ou inférieures au premier quartile. Les lettres symbolisent les résultats du test de Kruskal-Wallis puis du test post hoc de Nemenyi (p -value < 0,05).

Bassin parisien

Pour les éléments suivants, Cu, Hg, Sb et Se, les trois zones ne se distinguent pas les unes des autres. Un résultat similaire est obtenu pour le Fe malgré des concentrations sensiblement plus élevées en Fe mesurée dans les zones urbaine et agricole comparativement à celles mesurées dans la zone naturelle (Illustration 51).

Pour 6 éléments (Al, As, Ba, Mn, Ni et Zn), les concentrations dans les points d'eau appartenant à la zone urbaine sont significativement différentes de celles mesurées dans au moins une autre zone.

Les concentrations en Al, en As et Zn mesurées dans les points d'eau appartenant aux zones urbaines sont significativement plus faibles que dans celles mesurées dans la zone agricole. Dans le cas de l'As, les concentrations mesurées dans la zone naturelle ne diffèrent pas significativement de celles de la zone urbaine tandis qu'une différence significative est calculée dans le cas de l'Al et du Zn.

Pour le Ba et le Mn, la zone urbaine présente des concentrations les plus élevées. Toutefois, les concentrations en Ba dans la zone urbaine ne diffèrent pas significativement de celles mesurées dans la zone agricole.

Le cas du Ni est particulier. En dépit du fait que de nombreuses mesures soient inférieures à la limite de quantification dans les trois zones, l'analyse statistique a révélé que les concentrations en Ni mesurées dans la zone urbaine sont statistiquement plus faibles que celles mesurées dans la zone agricole (la différence n'est pas significative avec la zone naturelle).

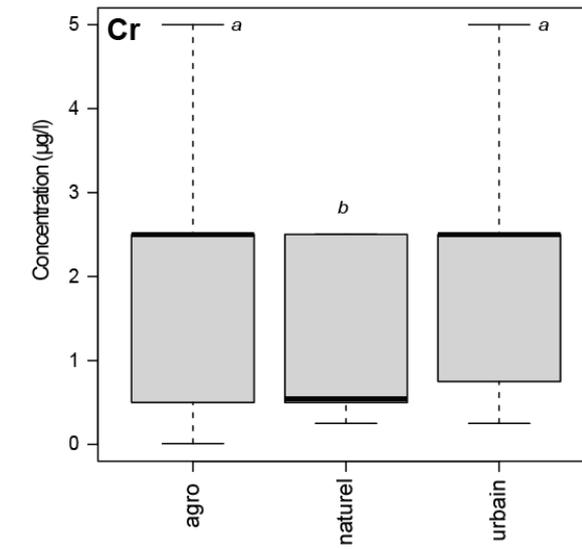
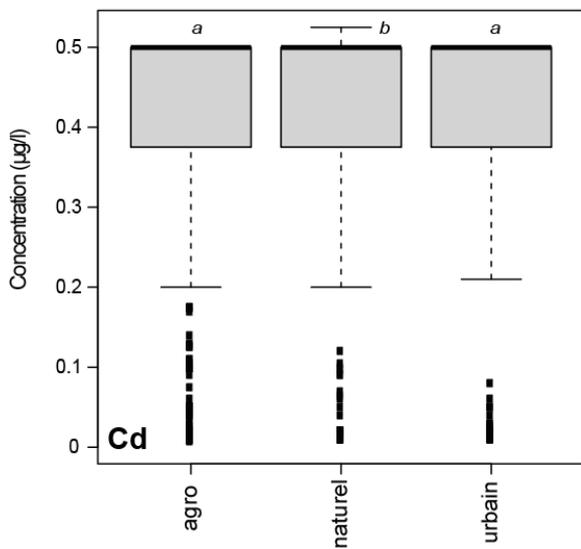
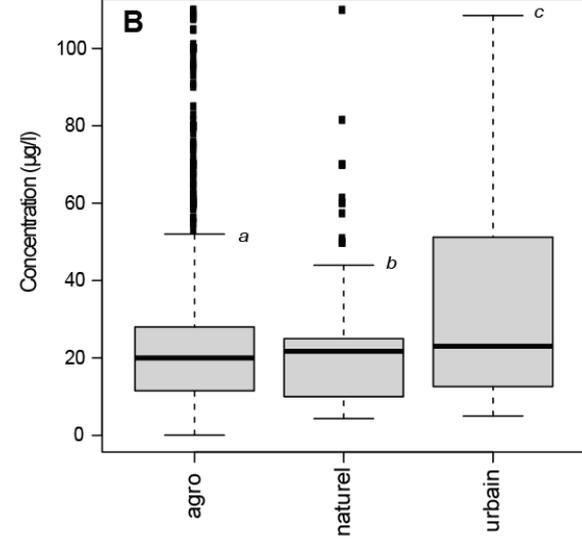
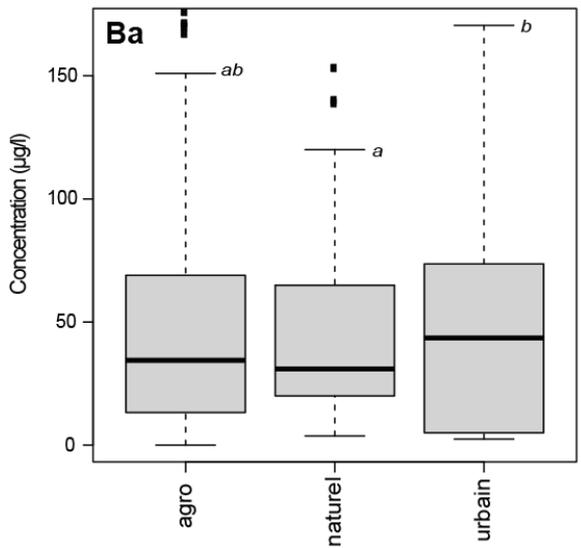
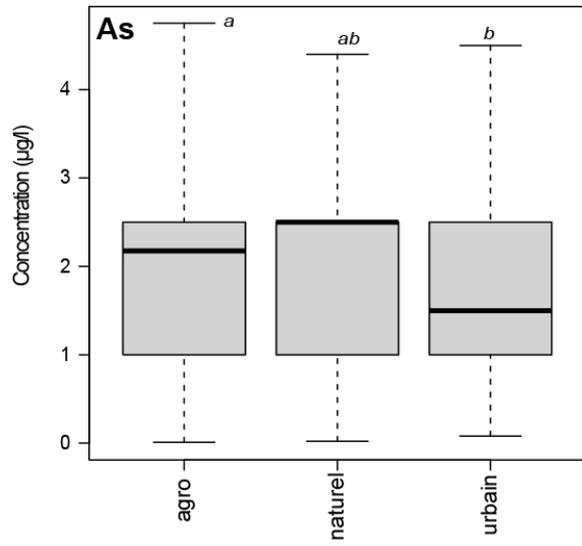
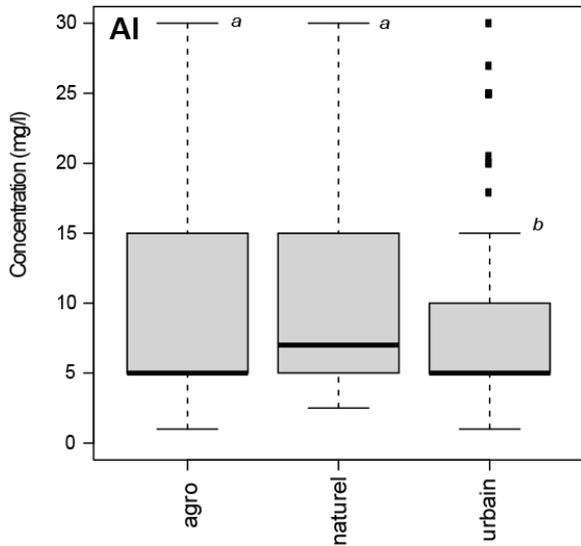
Une même tendance est observée pour le Cd, le Cr, le P_T et le Pb. Les concentrations mesurées dans la zone naturelle diffèrent significativement de celles des deux autres zones. Ainsi, les concentrations en Cd dans la zone naturelle sont significativement plus élevées que dans les deux autres.

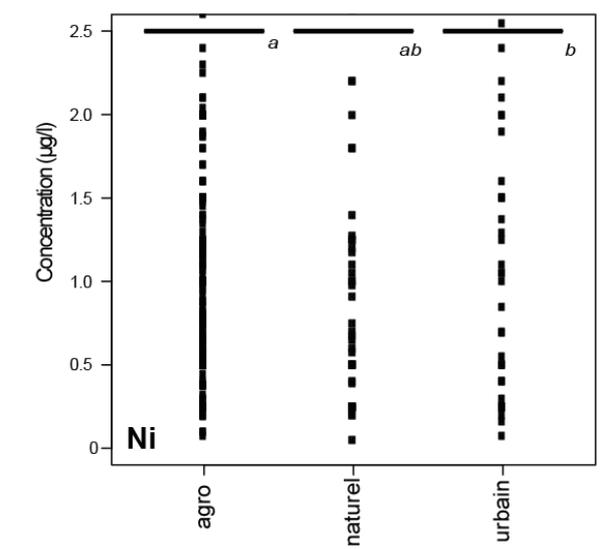
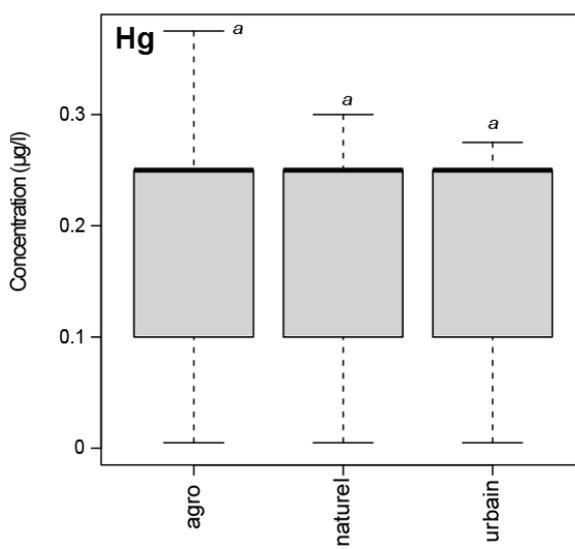
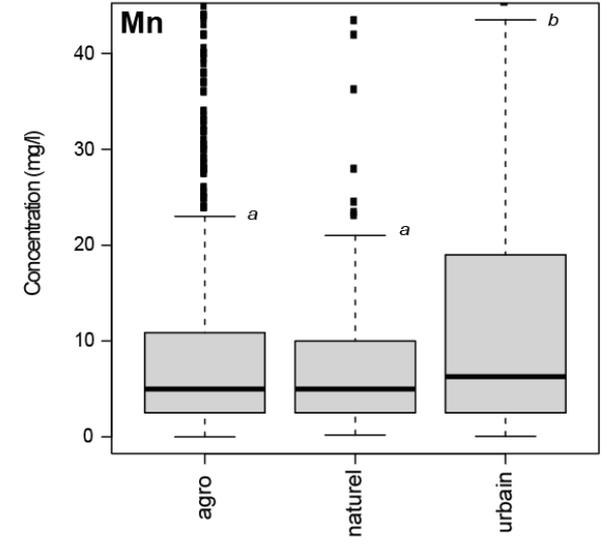
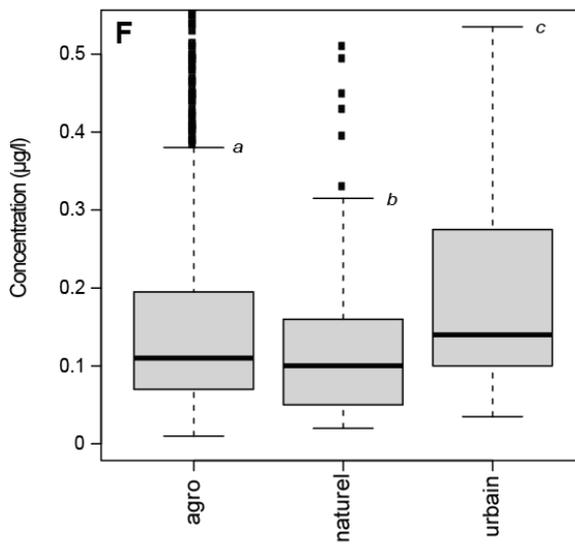
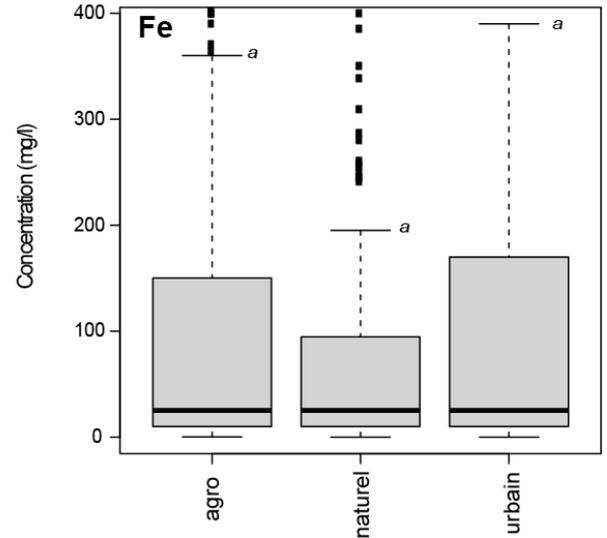
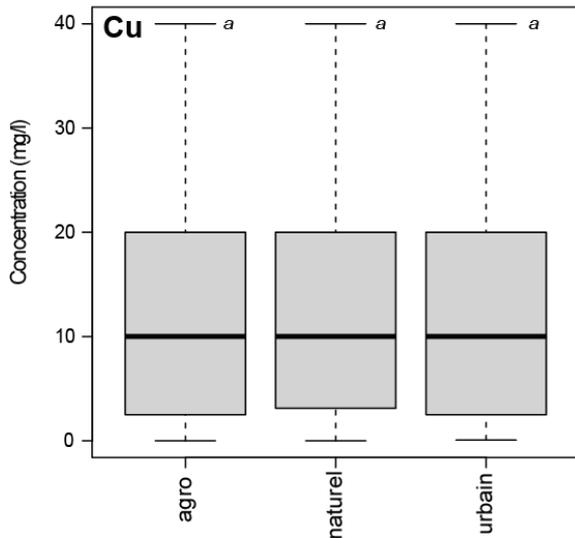
A l'inverse, les concentrations en Cr, en P_T et en Pb mesurées dans la zone naturelle sont significativement plus faibles. Il est important de noter que la variabilité des concentrations en Cr, en P_T et en Pb mesurées dans la zone naturelle est plus faible que celles observées dans les deux autres zones.

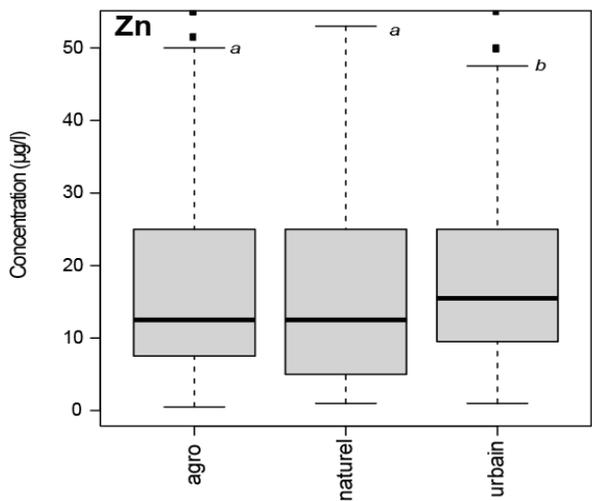
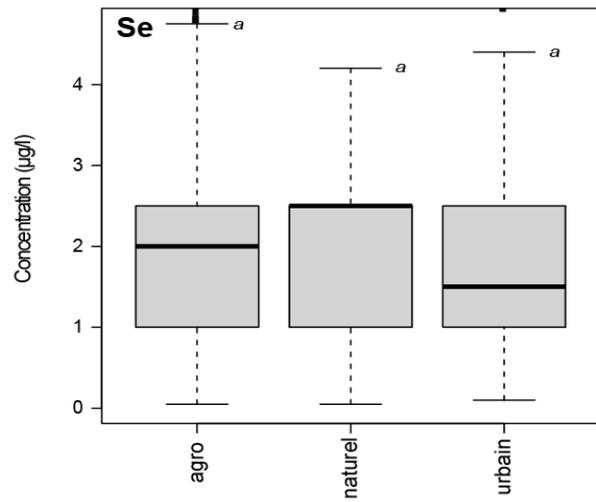
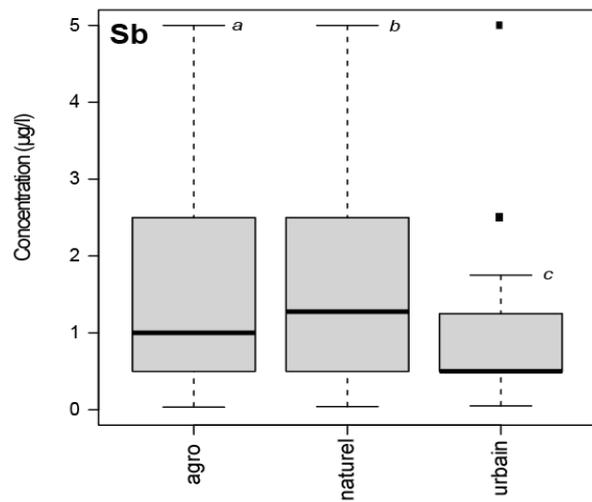
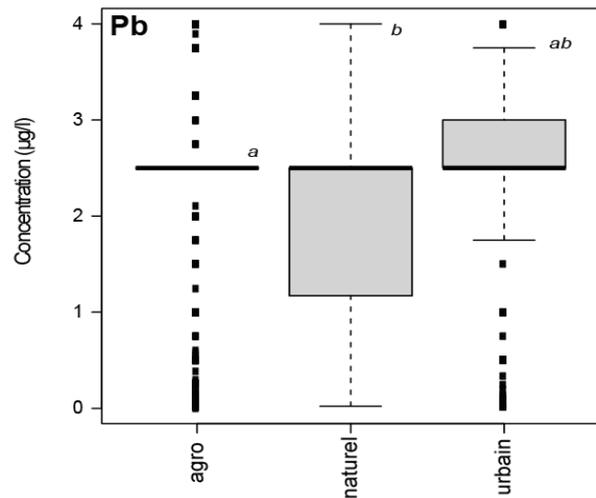
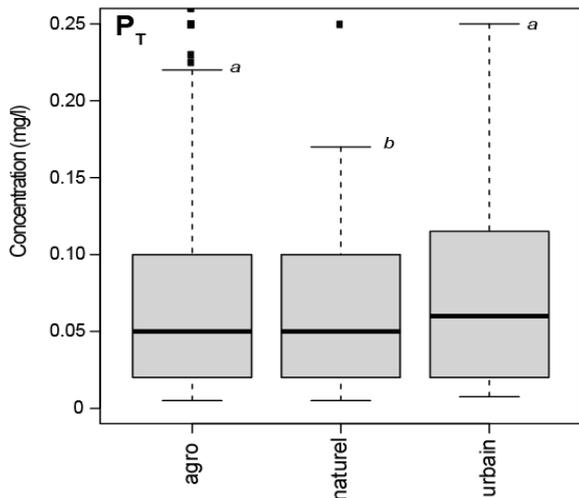
Les trois zones diffèrent significativement les unes des autres pour le B et le F. Pour ces deux éléments traces, les concentrations mesurées dans la zone urbaine sont plus élevées que dans les deux autres. La valeur de Q_3 (2/3) calculée à partir des concentrations en B mesurée dans la zone urbaine est environ 2 fois plus élevée que celles reportées pour les deux autres zones. L'écart entre la zone urbaine et les deux autres zones est moins grand dans le cas du F. La différence entre la zone agricole et la zone naturelle n'est pas identique entre les deux éléments. Pour le B, les concentrations mesurées dans la zone agricole sont plus faibles que dans la zone naturelle. Un résultat inverse est obtenu pour le F (les concentrations mesurées dans la zone naturelle sont plus faibles que dans la zone agricole).

Le traitement statistique révèle une différence significative entre les trois catégories dans le cas du Cl, NH_4 et NO_3 . Pour ces trois éléments, les concentrations sont plus élevées dans les points d'eau rattachés aux zones agricoles et urbaines que dans les points d'eau appartenant à la zone naturelle. Des concentrations en Cl et NH_4 significativement plus élevées sont mesurées dans les points d'eau de la zone urbaine comparativement à celles mesurées dans les points d'eau de la zone agricole. Un résultat inverse est obtenu pour le NO_3 .

Comparativement aux autres éléments majeurs, les résultats obtenus pour le SO_4 sont différents. Les concentrations en SO_4 sont significativement plus faibles dans les points d'eau de la zone naturelle que dans les autres points d'eau.







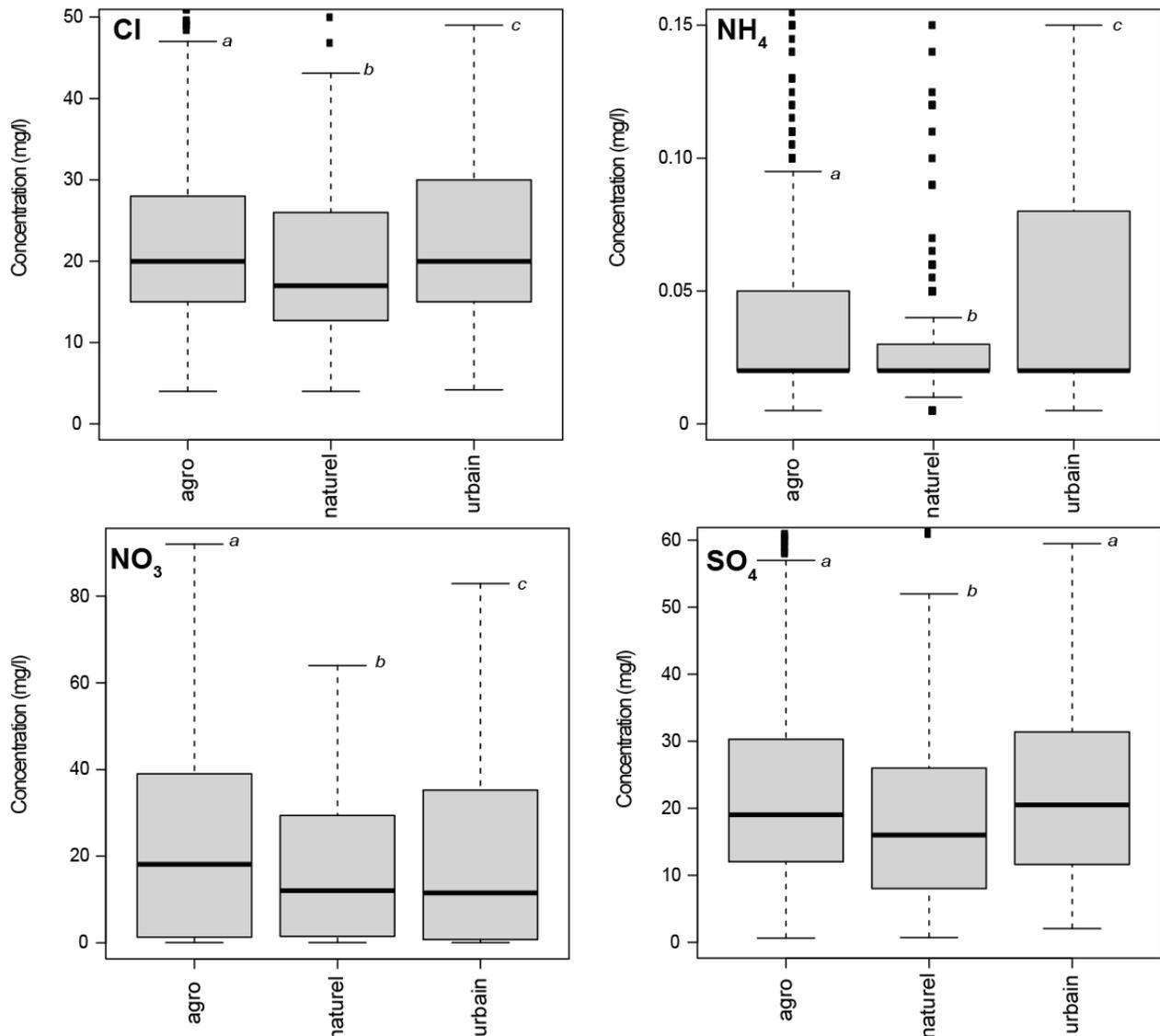


Illustration 51 : Concentrations en éléments majeurs, mineurs et traces en zones agricole, urbaine et naturelle, définies d'après le Corine Land Cover dans le domaine du Bassin parisien. La barre indique la médiane et les carrés correspondent aux mesures supérieures au troisième quartile ou inférieures au premier quartile. Les lettres symbolisent les résultats du test de Kruskal-Wallis puis du test post hoc de Nemenyi (p -value < 0.05).

Massif armoricain

Pour le Zn et le NH₄, les concentrations mesurées dans les points d'eau ne sont pas différentes quelle que soit la zone donnée. Ce résultat diffère de celui obtenu dans les deux premiers domaines où un tel résultat est calculé pour plusieurs éléments (Illustration 52).

Cinq éléments présentent un comportement pour lequel une des zones se distingue significativement d'une autre. Ces cinq éléments peuvent être rassemblés en trois sous-groupes selon leurs comportements. Un premier sous-groupe réunissant l'Al, l'As et le Cd présente le même comportement. Dans ce groupe, les concentrations mesurées dans la zone naturelle sont significativement plus élevées que celles mesurées dans les deux autres zones. Il n'y a pas de différence entre les zones agricoles et les zones urbaines.

Le Hg est le seul élément du second sous-groupe. Les résultats obtenus pour cet élément mettent en évidence que la zone urbaine rassemble des points d'eau ayant des concentrations en Hg significativement plus hautes que dans la zone agricole. Les concentrations en Hg dans la zone naturelle ne se différencie ni de celles de la zone urbaine ni de celles de la zone agricole.

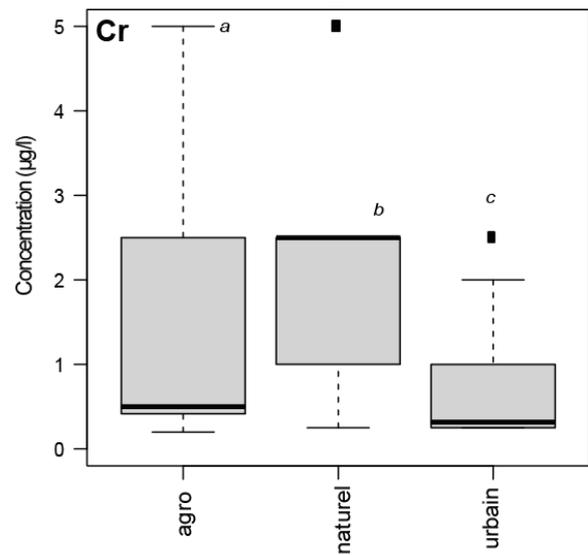
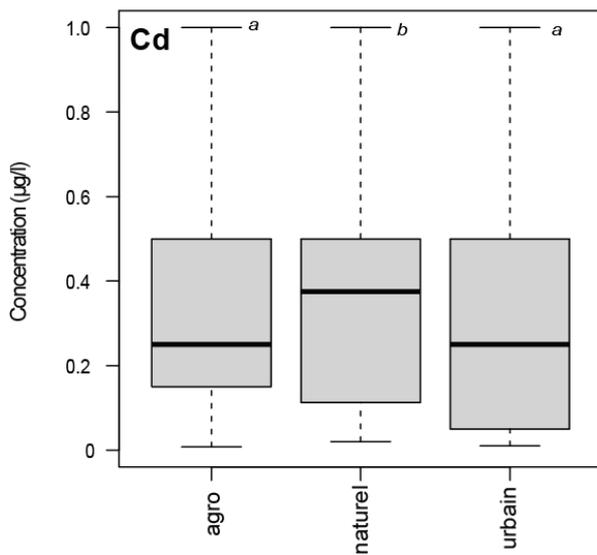
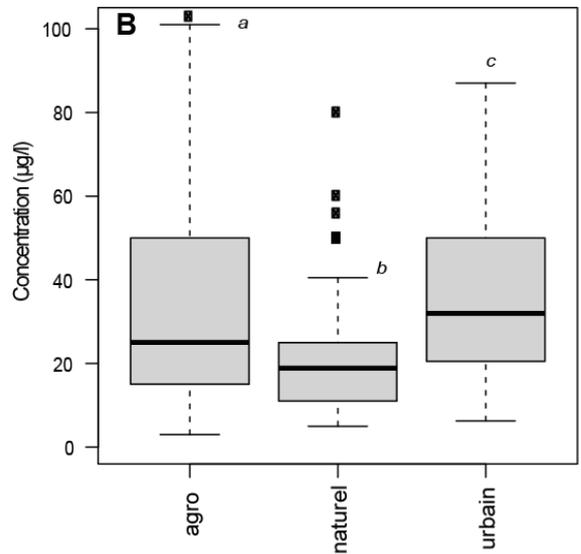
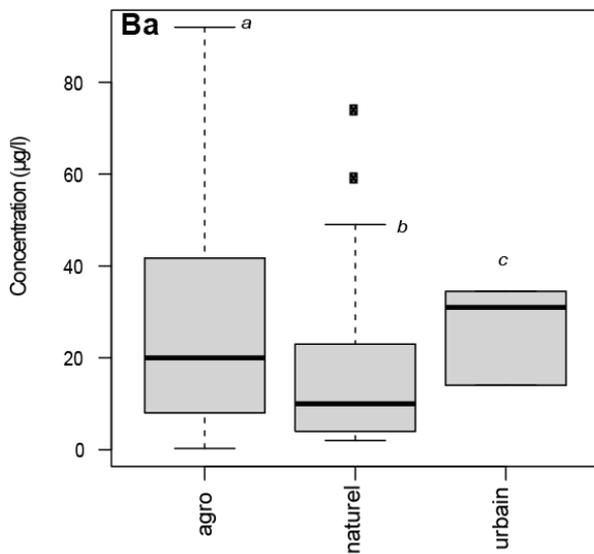
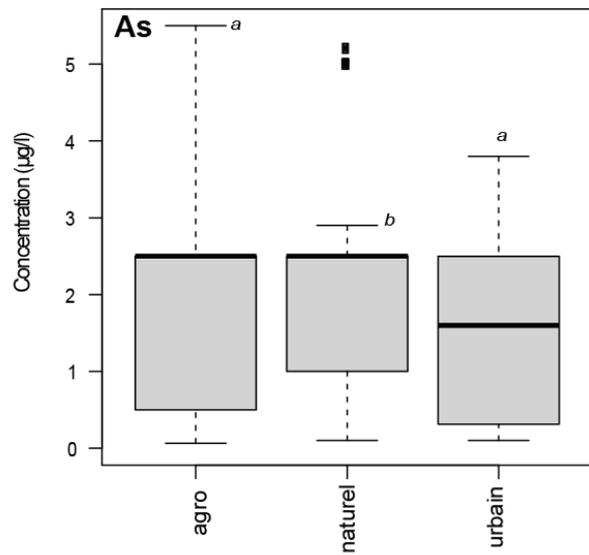
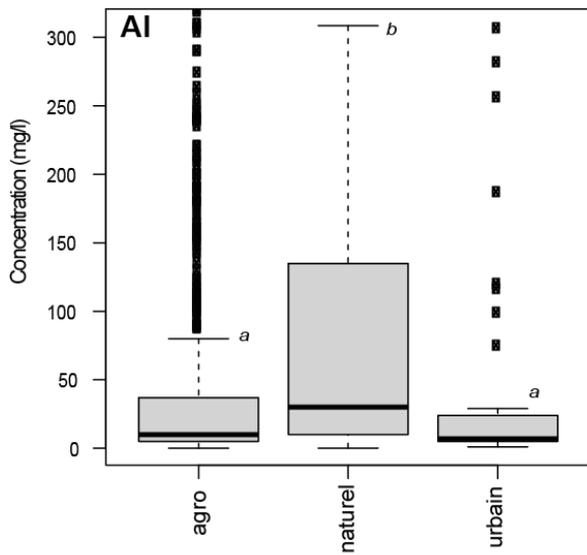
Le dernier sous-groupe comprend uniquement le P_T . Pour cet élément, les concentrations sont significativement plus élevées dans les points d'eau appartenant à la zone urbaine. Toutefois, les zones agricole et naturelle peuvent regrouper quelques points d'eau ayant des concentrations en P_T élevées comme l'indique la forte variabilité associée à ces deux groupes. Aucune différence entre les zones agricole et naturelle n'est calculée.

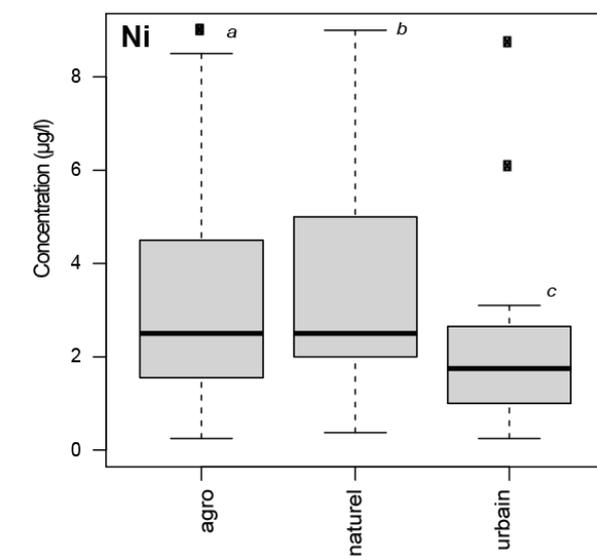
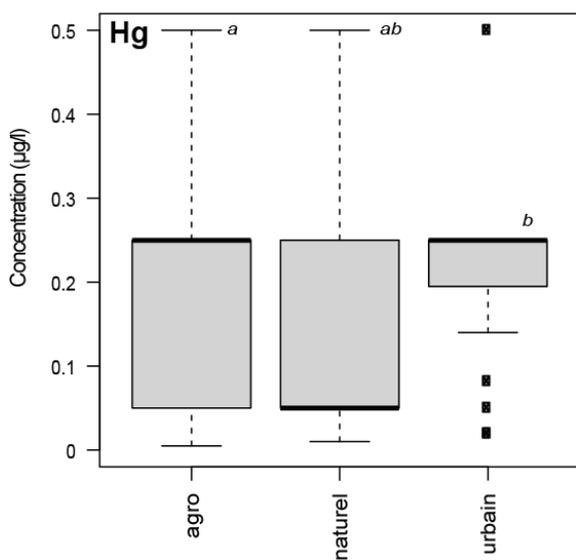
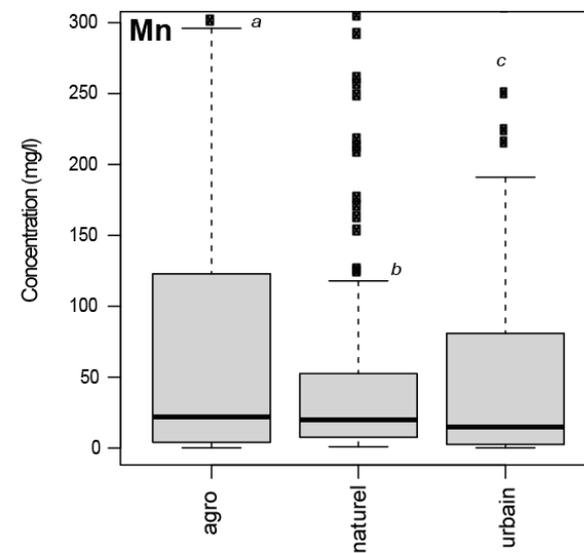
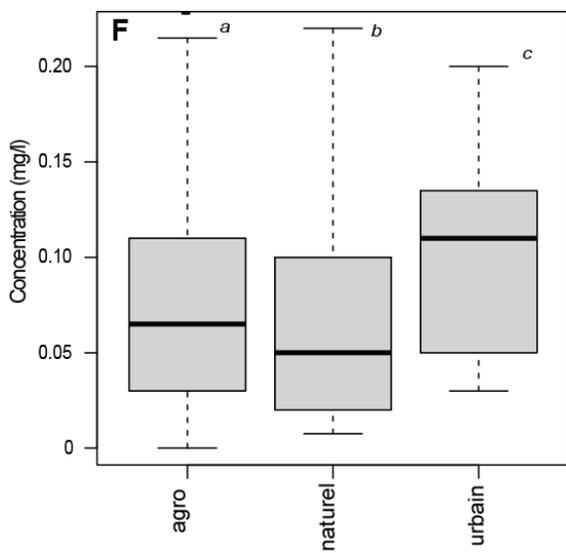
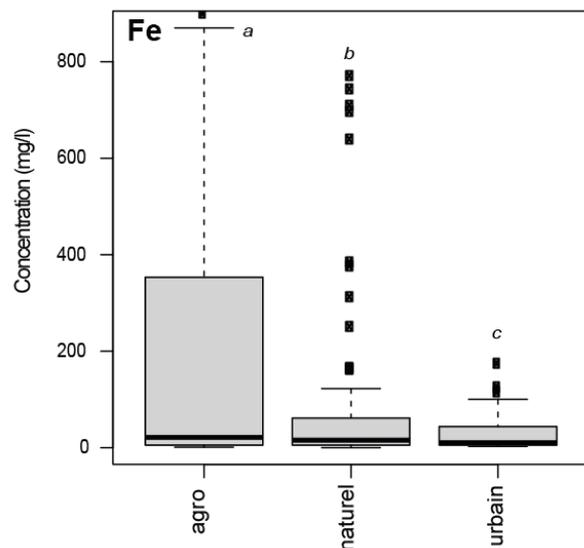
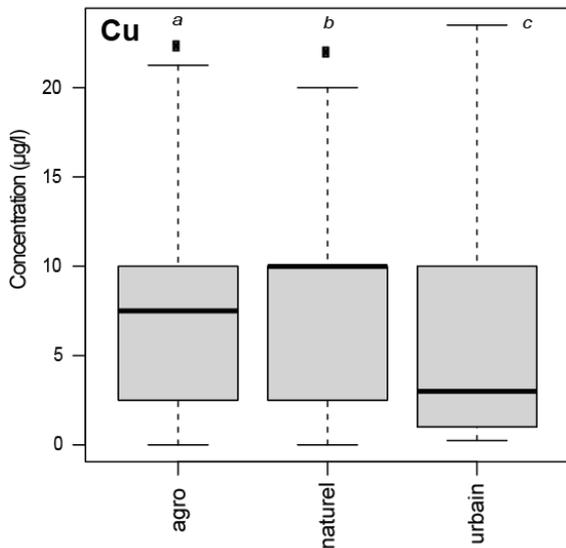
Une différence significative entre les trois zones est calculée pour le Ba, B et le F. Pour ces trois éléments, les concentrations sont significativement plus élevées dans les points d'eau appartenant à la zone urbaine que pour ceux regroupés dans la zone agricole et ceux-ci présentent des concentrations plus élevées que les points d'eau rassemblés dans la classe dénommée zone naturelle. Dans le cas du Ba, des concentrations élevées peuvent être mesurées dans la zone agricole comme l'illustre la plus forte variabilité calculée dans cette zone. Une forte variabilité des concentrations en F est également observée dans la zone agricole et dans la zone naturelle, suggérant la présence de points d'eau ayant de fortes concentrations en F dans ces deux zones.

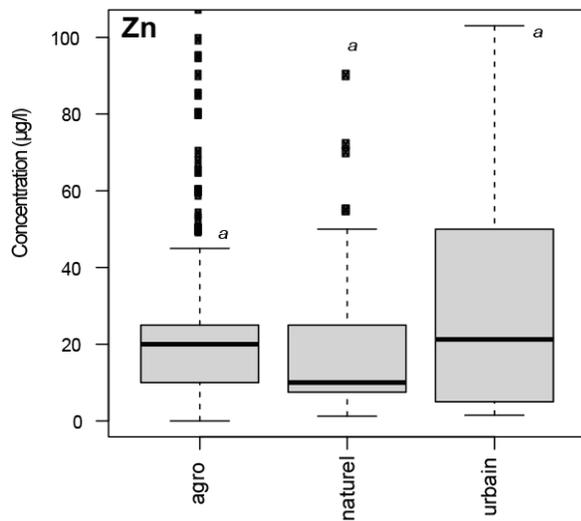
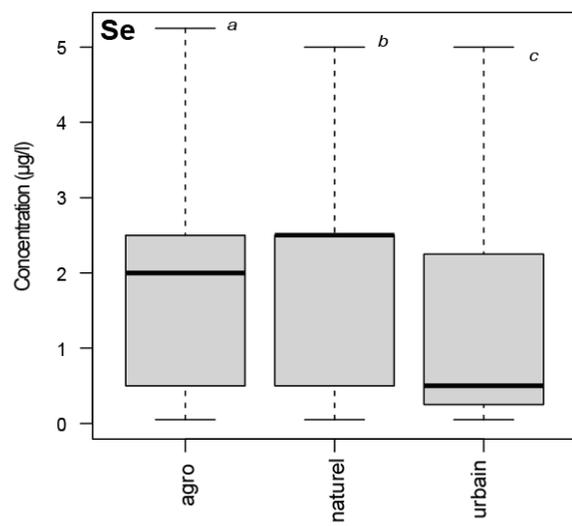
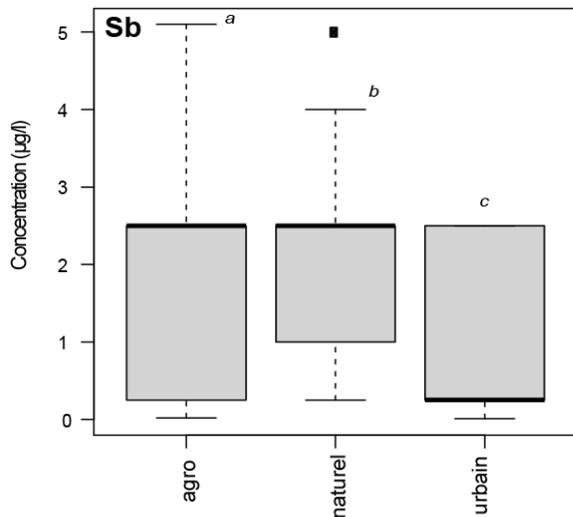
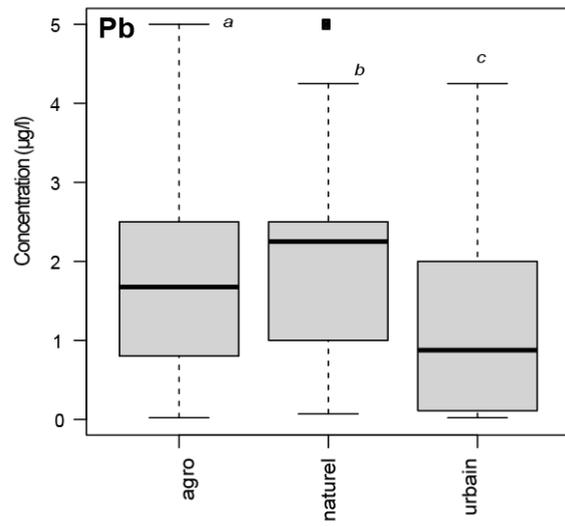
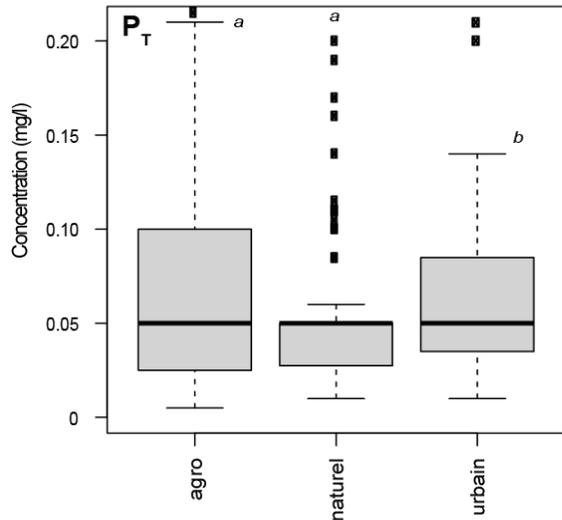
Un autre groupe d'éléments traces pour lesquels les concentrations sont significativement différentes entre les trois zones peut également être identifié. Ce groupe rassemble les éléments suivants, le Cr, le Cu, le Ni, le Pb, le Sb et le Se. Pour ces éléments, les plus fortes concentrations sont présentes dans les points d'eau appartenant à la zone naturelle suivie par ceux regroupés dans la zone agricole puis par ceux de la zone urbaine. Dans le cas du Cr, ce résultat s'exprime malgré les concentrations mesurées au niveau des points d'eau rassemblés dans la zone agricole présentent une très forte variabilité.

L'analyse des concentrations en Fe et en Mn révèlent également que les concentrations pour ces deux éléments mineurs sont significativement différentes entre les trois zones. A l'inverse des groupes précédemment mentionnés, les points d'eau appartenant à la zone agricole présente les concentrations les plus élevées. Ce résultat est particulièrement visible dans le cas du Fe. Ainsi, la valeur de Q3 dans la zone agricole est presque 8 fois plus élevée que celles reportées pour les zones naturelle et urbaine. Pour les deux éléments, les concentrations sont les plus faibles dans les points d'eau appartenant à la zone urbaine.

Un dernier groupe formé par trois éléments majeurs (NO_3 , Cl et SO_4) est identifié. La catégorie « naturelle » présente des concentrations en ces trois éléments majeurs plus faibles que les deux autres catégories. Dans le cas du Cl et du SO_4 , les concentrations de ces deux éléments majeurs sont plus élevées dans les points d'eau de la zone urbaine que dans les points d'eau de la zone agricole. Aucune différence entre les catégories « urbaine » et « agro » n'est observée pour le NO_3 .







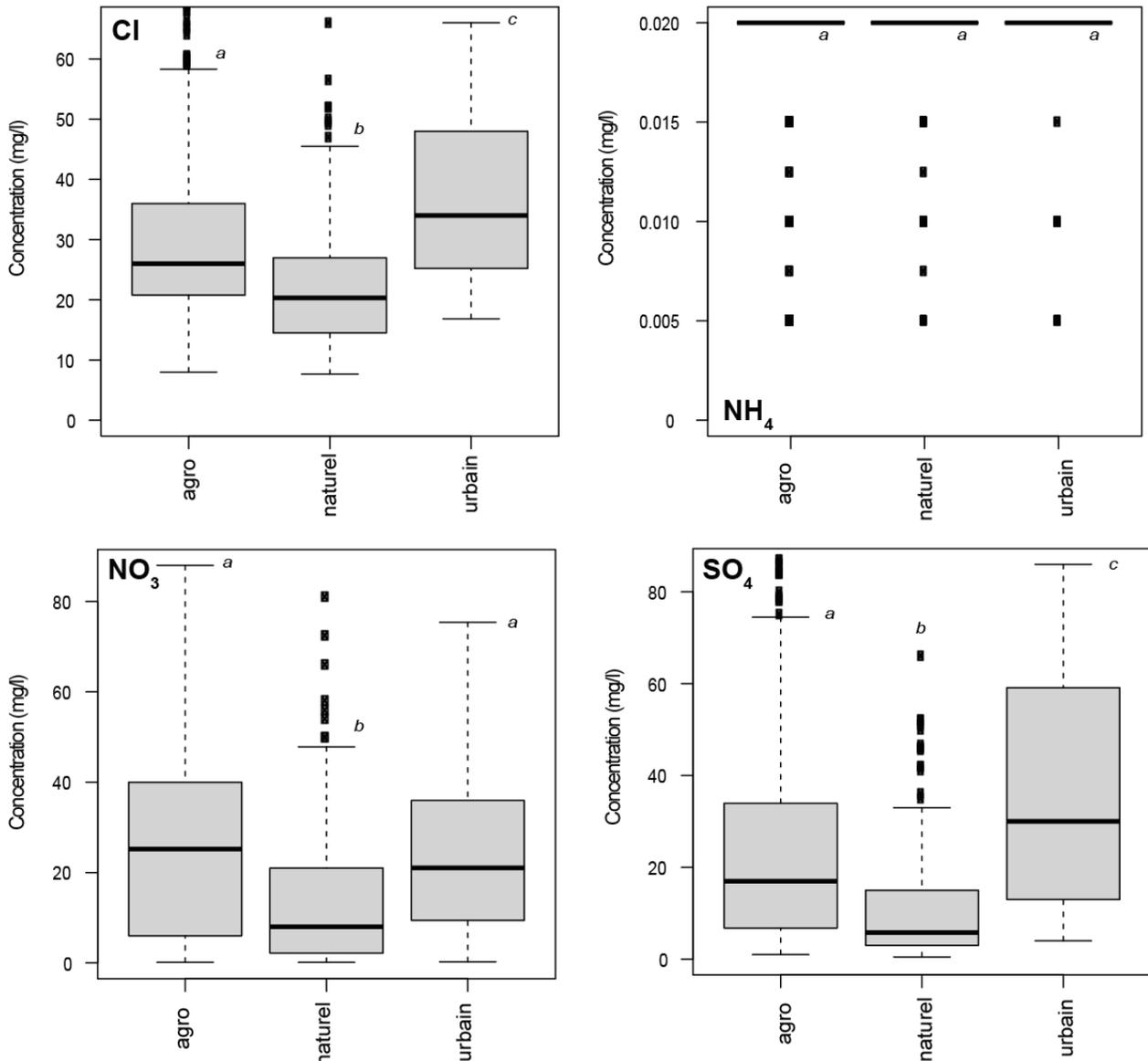


Illustration 52 : Concentrations en éléments majeurs, mineurs et traces en zones agricole, urbaine et naturelle, définis d'après le Corine Land Cover dans le domaine du Massif armoricain. La barre indique la médiane et les carrés correspondent aux mesures supérieures au troisième quartile ou inférieures au premier quartile. Les lettres symbolisent les résultats du test de Kruskal-Wallis puis du test post hoc de Nemenyi (p -value < 0,05).

6.1.2. Pression de fertilisation

Une analyse plus finie a été menée pour caractériser l'impact des activités agricoles sur la modification de la concentration en éléments majeurs, mineurs et traces dans les eaux souterraines. Plus précisément, le test de Kruskal-Wallis a été utilisé pour déterminer si les concentrations en éléments majeurs, mineurs ou traces sont différentes entre les points d'eau sous l'influence d'une pression de fertilisation (phosphatée et/ou organique) comparativement aux autres points d'eau (Illustration 53). L'application du test a ainsi nécessité la construction d'une variable discrète explicative caractérisant la pression de fertilisation s'exerçant sur un point d'eau.

La première étape pour élaborer la variable explicative discrète a été d'appliquer la méthodologie développée dans les travaux du §2.1.3 pour caractériser la pression de fertilisation à l'échelle de

la commune. Cette méthodologie exploite les informations sur la typologie des exploitations agricoles définies à l'échelle de la commune. Son application a permis de calculer les volumes de production de fertilisants organiques issus de l'élevage pour l'ensemble des communes présentes sur le territoire Loire-Bretagne. Cette méthodologie permet également de définir les volumes de consommation d'engrais phosphatés utilisés par l'ensemble des exploitations agricoles présentes au sein d'une commune. Il a ainsi été possible de calculer, pour chacune des communes du territoire Loire-Bretagne, une pression de fertilisation organique et phosphatée. Il est important de noter que ces calculs sont réalisés en synthétisant des informations acquises à différentes périodes de temps ne permettant ainsi pas de calculer l'évolution au cours du temps de l'apport de fertilisants phosphatés ou d'engrais organiques.

Ces informations sur la pression de fertilisation définies selon un découpage administratif ont été projetées sur le territoire Loire-Bretagne subdivisé en bassins versants définis selon la méthodologie présentée plus haut. Dans les cas où la surface d'un bassin versant recoupe plusieurs communes, la pression de fertilisation du bassin versant a été considérée égale à celle calculée pour la commune ayant la pression de fertilisation la plus élevée. Ainsi, il a été possible de définir, un volume de production d'engrais organiques issus de l'élevage et un volume d'utilisation d'engrais phosphatée pour chacun des bassins versants du territoire Loire-Bretagne.

Ces valeurs quantitatives ont ensuite été transformées en valeurs discrètes. Dans le cas des volumes de production d'engrais organiques issus de l'élevage, la valeur médiane a été calculée à l'échelle du territoire Loire-Bretagne. Puis, les bassins versants ont été triés et rassemblés en deux groupes, ceux dont le volume de production d'engrais organique est inférieur à la valeur médiane et ceux dont le volume de production est supérieur à la valeur médiane. Il a ainsi été possible de regrouper les bassins versants suivants ces deux catégories dénommées « Orga_inf » et « Orga_sup », respectivement. Une démarche similaire a été mise en place pour transformer les valeurs quantitatives d'utilisation d'engrais phosphatée. Les deux catégories sont respectivement nommées « Phosph_inf » et « Phosph_sup ».

Puis ces deux variables explicatives discrètes ont été combinées afin de définir une pression de fertilisation globale à la fois issue de l'épandage d'engrais organiques et de l'application d'engrais phosphatés. Au sein de cette variable caractérisant la pression de fertilisation globale, les bassins versants ont ainsi pu être classés en quatre catégories : i) les bassins versants au sein desquels la pression de fertilisation liée à l'épandage et la pression de fertilisation phosphatée sont inférieures à leurs médianes respectives (catégorie « Orga_inf + Phosph_inf »), ii) les bassins versants où la pression de fertilisation liée à l'épandage est supérieure à la médiane mais la pression de fertilisation phosphatée est inférieure à la médiane (catégorie « Orga_sup + Phosph_inf »), iii) les bassins versants présentant des caractéristiques inverses (catégorie « Orga_inf + Phosph_sup ») et iv) les bassins versants dans lesquels la pression de fertilisation liée à l'épandage et celle issue des engrais phosphatés sont supérieures à leurs médianes respectives (catégorie « Orga_sup + Phosph_sup »). Ces informations définies à l'échelle du bassin versant ont ensuite été rattachées aux points d'eau.

Les masses d'eau profondes ayant peu de chances d'être impactées par une source de contamination issue d'une activité agricole, les points d'eau rattachés aux masses d'eau profondes ont été exclus du jeu de données utilisés pour caractériser le comportement des métaux traces et mineurs dans les points d'eau influencés par les activités agricoles.

L'hypothèse nulle (H_0) du test de Kruskal-Wallis est que, pour un élément donné, la distribution des concentrations ne diffère pas significativement entre les quatre catégories de la variable explicative discrète. L'hypothèse alternative (H_1) est que la distribution des concentrations diffère pour au moins une des catégories. Si l'hypothèse alternative est vraie, un test post-hoc de

comparaison deux à deux des catégories a été effectué. Ce test prend en compte la correction de Nemeny. Cette étape supplémentaire permet de comparer les catégories entre elles.

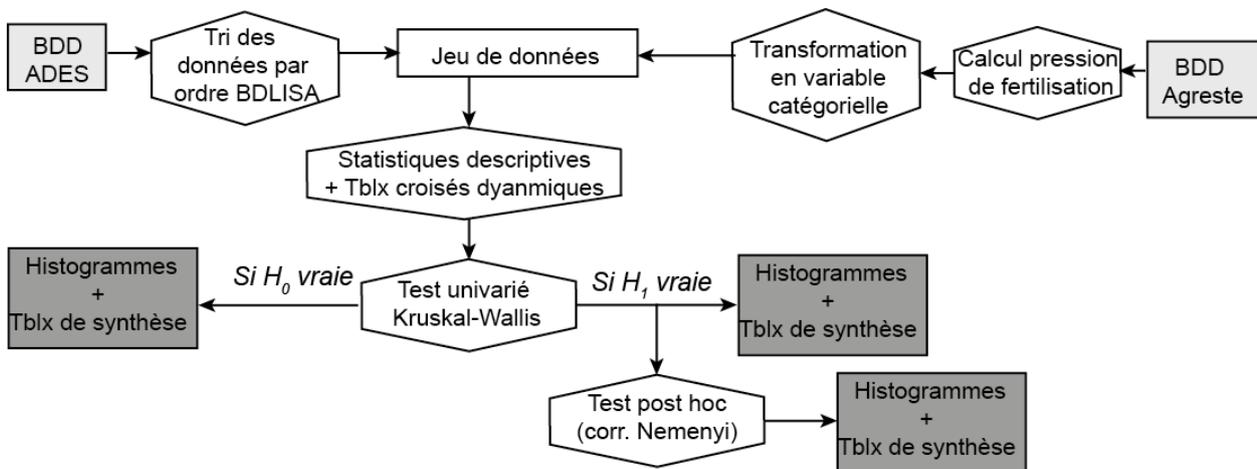


Illustration 53 : Algorithme de traitements statistiques de traitements des données pour identifier l'influence des pressions de fertilisation au sein du bassin versant (voir texte) sur la concentration en éléments majeurs, mineurs et traces

Les résultats obtenus pour les domaines du Massif central (Illustration 54), du Bassin parisien (Illustration 55) et du Massif armoricain (Illustration 56) sont présentés ci-dessous.

Massif central

L'illustration 54 présente la distribution des concentrations en éléments majeurs, mineurs et traces suivant les quatre catégories définies pour caractériser la pression de fertilisation (catégories « Orga_inf + Phosph_Inf », « Orga_inf + Phosph_sup », « Orga_sup + Phosph_inf » et « Orga_sup + Phosph_sup ») dans le domaine Massif central.

Pour les six éléments suivants (Al, Ba, Cd, Cr Sb, Se, NH₄), la pression de fertilisation ne semble pas influencer la distribution des concentrations. En effet, les concentrations en ces éléments sont similaires dans les quatre catégories.

Pour la majorité des éléments majeurs et traces étudiés dans la présente étude, une catégorie présente un comportement significativement différent par rapport aux autres. Il a été possible d'identifier des groupes d'éléments traces au sein desquels la réponse à la pression de fertilisation est identique. Les cinq groupes suivants ont ainsi pu être identifiés.

Le second groupe rassemble l'As, le F et le Hg. Les concentrations dans les points d'eau rattachés à la catégorie « Orga_inf + Phosph_sup » sont plus élevées que celles mesurées dans les points d'eau appartenant aux trois autres catégories. Toutefois, quelques points d'eau appartenant à ces trois autres catégories peuvent présenter des concentrations élevées comme l'illustre les fortes valeurs de Q3 calculées pour ces trois groupes.

Un résultat inverse est obtenu pour le Mn. Pour cet élément, les concentrations sont plus faibles dans les points d'eau de la catégorie « Orga_inf + Phosph_sup » que dans les autres. Plus

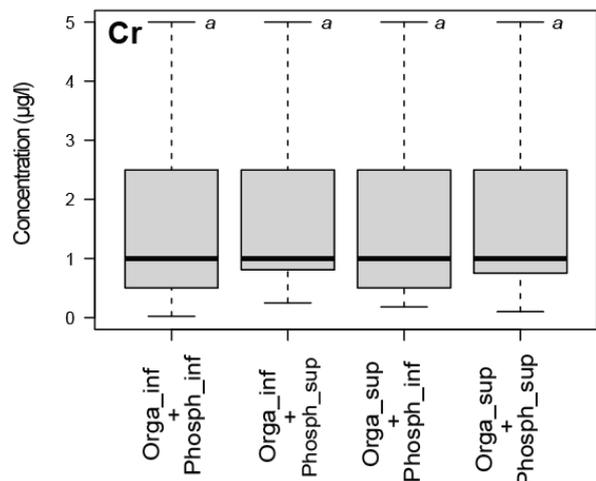
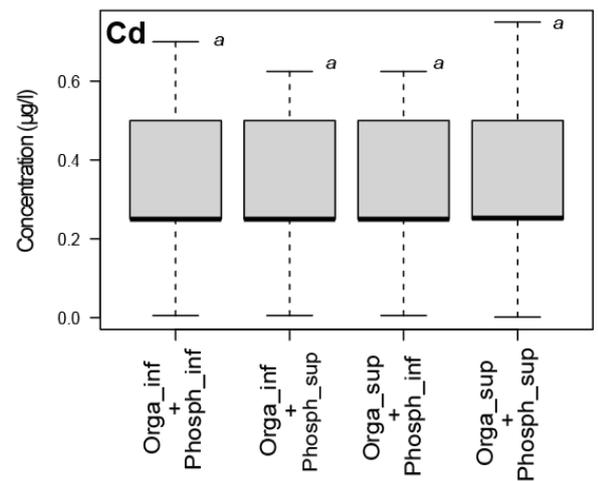
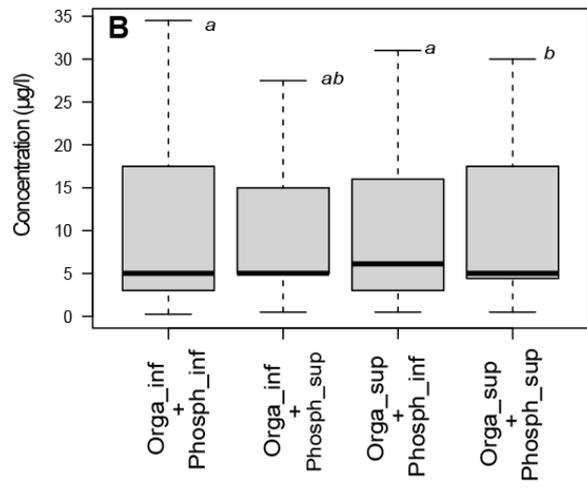
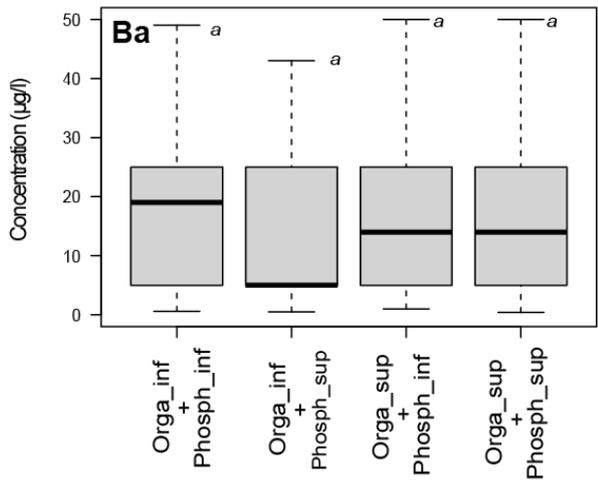
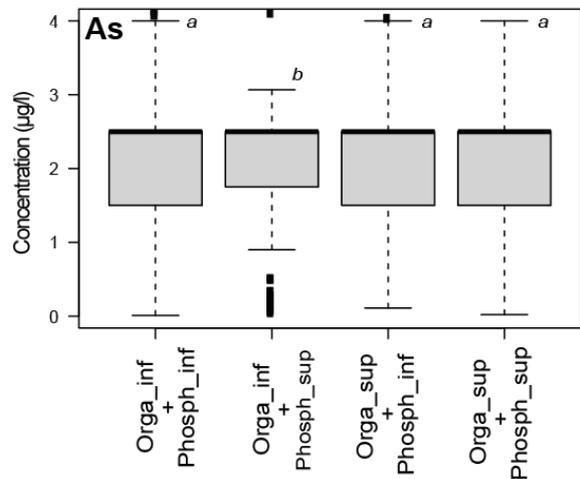
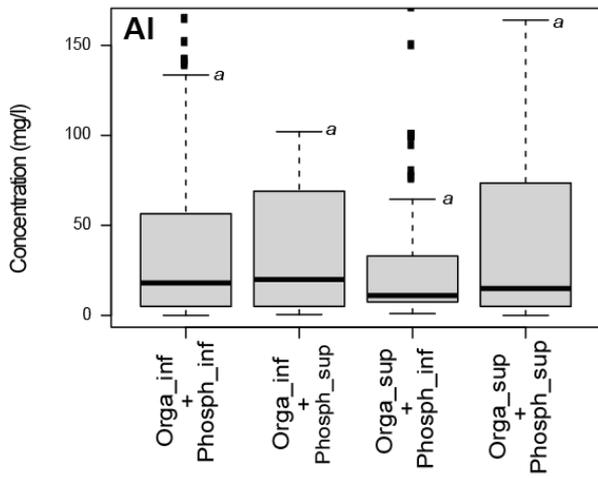
précisément, la distribution des concentrations dans cette catégorie montre que les concentrations en Mn peuvent atteindre des valeurs plus faibles dans cette catégorie comparativement aux trois autres catégories.

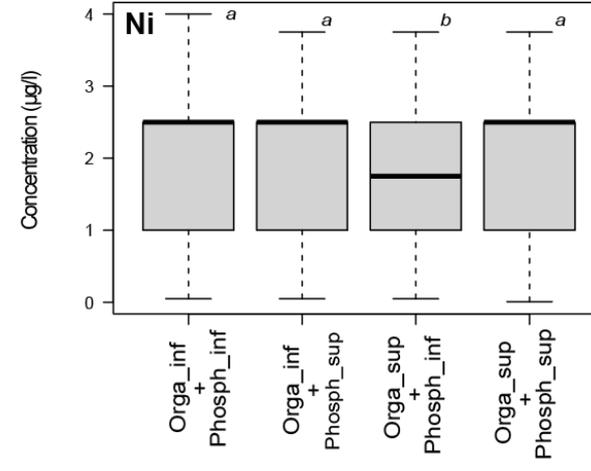
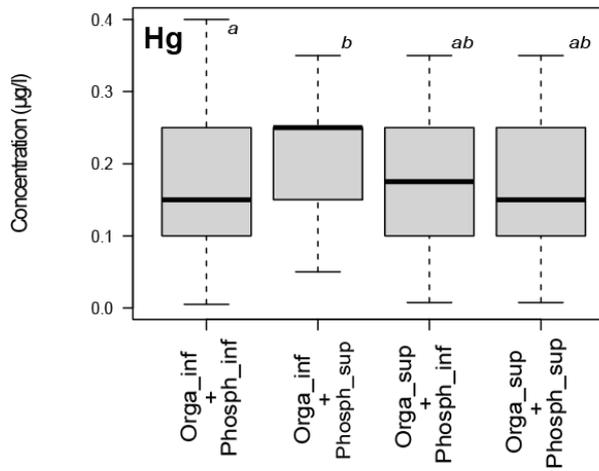
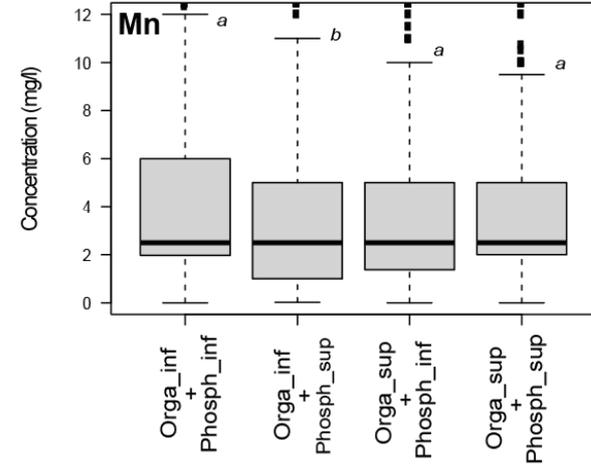
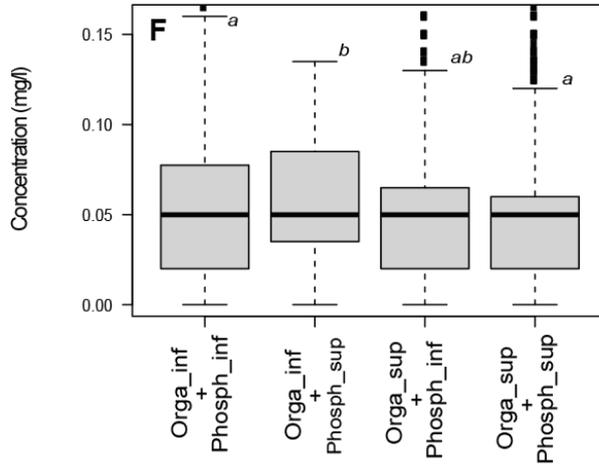
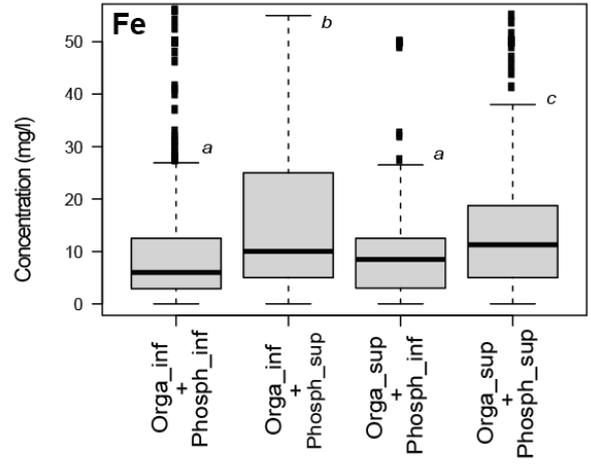
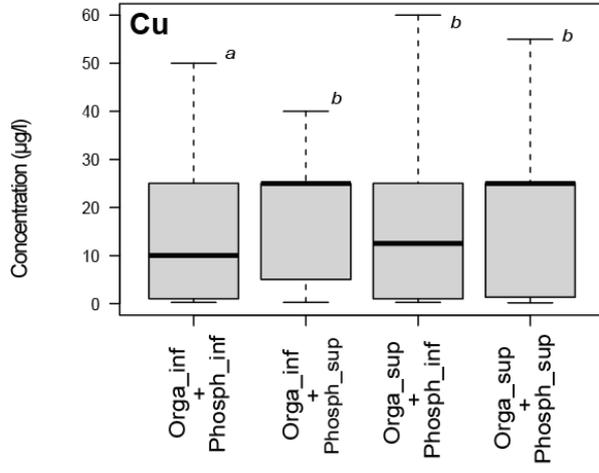
Le Ni est le seul élément présent dans le troisième groupe. Seule la catégorie « Orga_sup + Phosph_inf » diffère des autres. Pour cette catégorie, les concentrations en Ni sont significativement plus faibles.

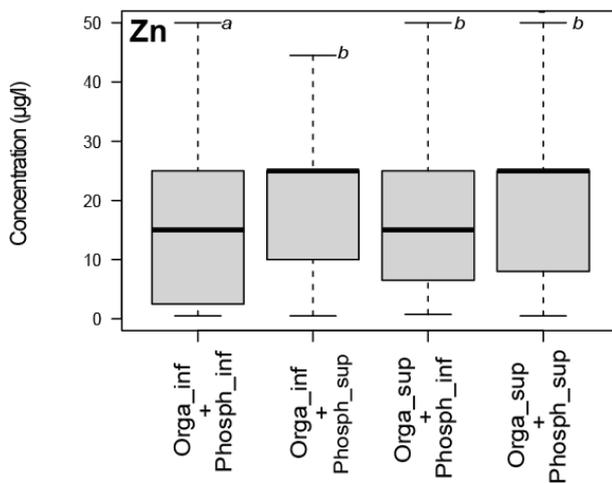
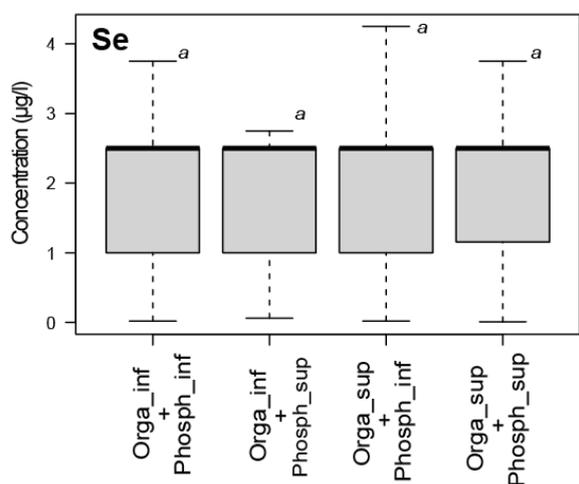
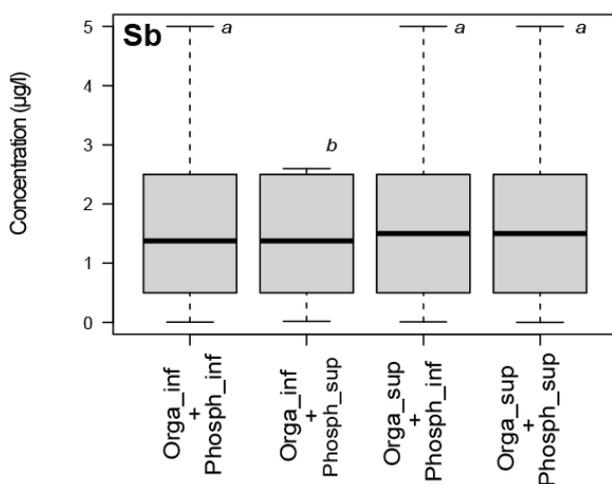
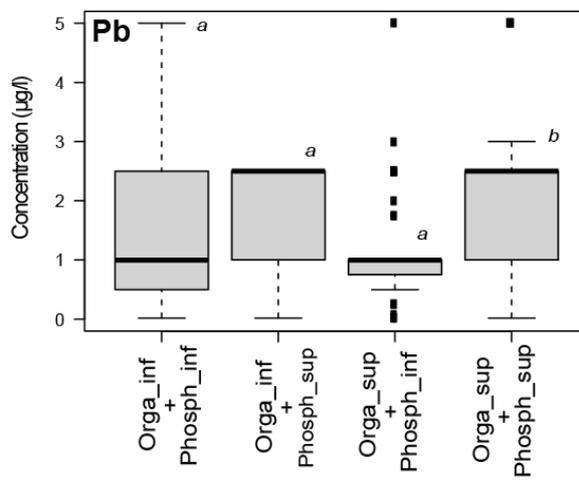
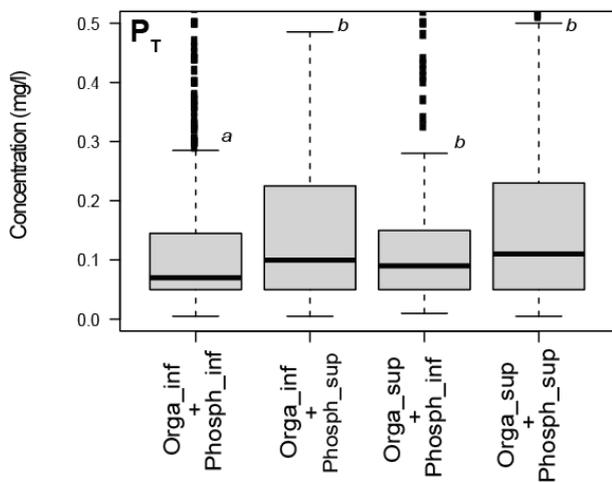
Les éléments traces et mineurs communément associés à une activité agricole (Cu, P_T et Zn) peuvent être rassemblés au sein du quatrième groupe. De manière logique, les concentrations en Cu, P_T et Zn sont significativement plus faibles dans les points d'eau où l'influence de la fertilisation est moindre.

Le Pb et le B sont les éléments présents dans le cinquième groupe. Pour ces deux éléments, l'analyse statistique illustre que les concentrations en Pb des points d'eau sont plus élevées lorsque la pression de fertilisation globale est plus marquée (catégorie « Orga_sup + Phosph_sup »). Ceci est mis en avant par les valeurs de Q3 calculées pour cette catégorie qui sont plus élevées que pour les trois autres catégories. On peut toutefois noter la variabilité associée aux autres catégories soulignant que des concentrations en Pb ou en B élevées peuvent être mesurées dans quelques points d'eau moins influencés par la pression de fertilisation ou lorsqu'il n'y a qu'une seule source de pression de fertilisation qui est prédominante.

Les résultats obtenus pour le domaine du Massif central ont montré que le Fe est le seul élément pour lequel les catégories de pression de fertilisation peuvent être regroupées en 3 blocs. Les deux catégories « Orga_inf + Phosph_inf » et « Orga_sup + Phosph_inf » sont similaires mais diffèrent significativement des catégories « Orga_inf + Phosph_sup » et « Orga_sup + Phosph_sup ». Ainsi les concentrations en Fe sont significativement plus élevées dans les points d'eau pour lesquels la pression de fertilisation phosphatée est plus élevée. Cette tendance est renforcée lorsque la fertilisation organique est plus faible. Ainsi les points d'eau regroupés dans la catégorie « Orga_inf + Phosph_sup » ont des concentrations en Fe plus élevées que les points d'eau de la catégorie « Orga_sup + Phosph_sup ».







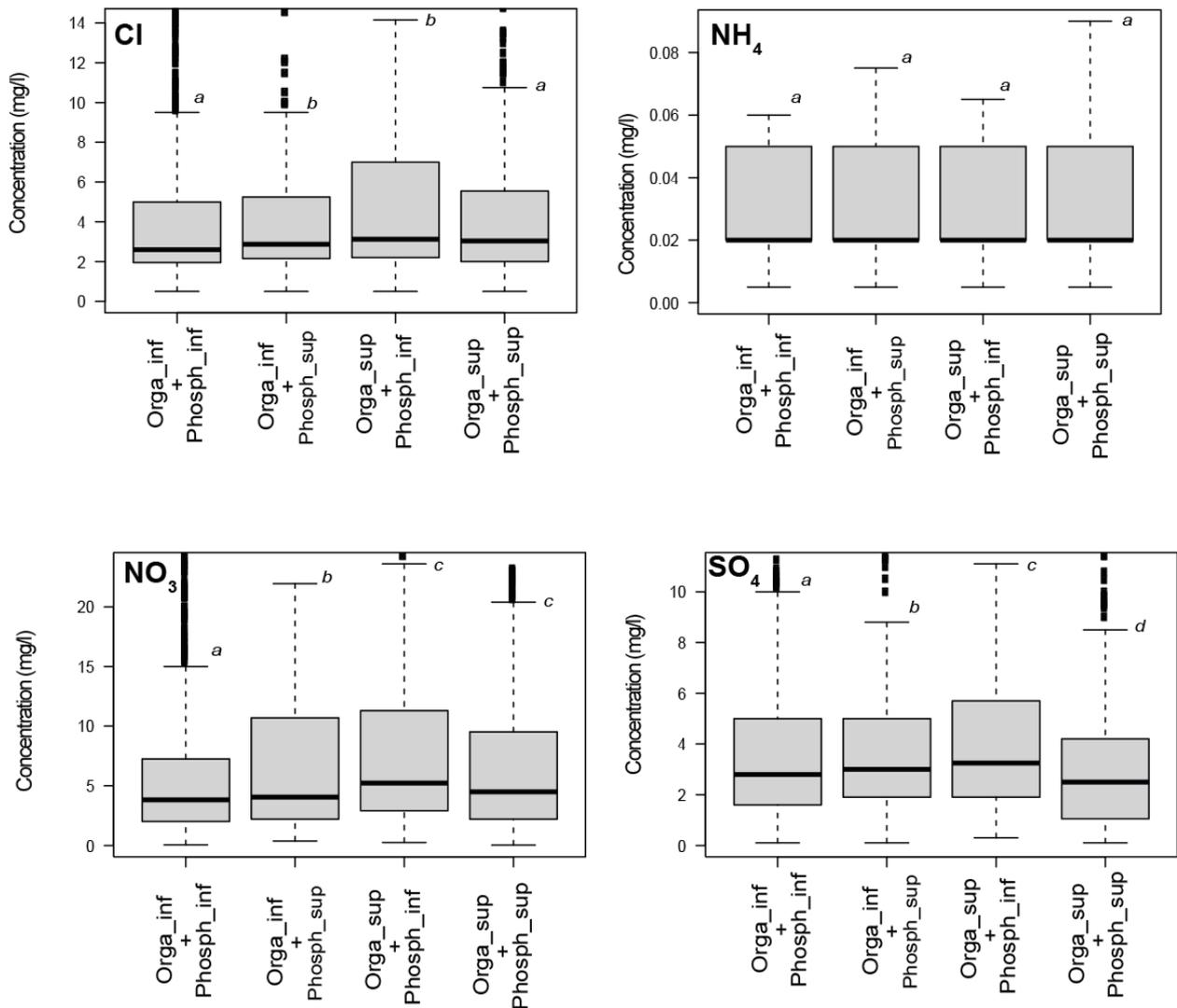


Illustration 54 : Concentrations en éléments majeurs, mineurs et traces selon la pression de fertilisation liée à l'épandage et à la fertilisation phosphatée dans le domaine du Massif central. La barre indique la médiane et les carrés correspondent aux mesures supérieures au troisième quartile ou inférieures au premier quartile. Les lettres symbolisent les résultats du test de Kruskal-Wallis puis du test post hoc de Nemenyi (p -value < 0,05)

Bassin parisien

Dans le cas du Bassin parisien, les résultats obtenus sont présentés dans l'illustration 55.

Seuls deux éléments traces (Ni et Se) ont un comportement similaire entre les quatre catégories. Ainsi, les concentrations de Ni et de Se sont similaires quelle que soit la pression de fertilisation.

Pour six éléments traces, un contexte de pression de fertilisation diffère significativement d'au moins un autre contexte. Les éléments traces ont pu être rassemblés en quatre groupes distincts :

Les points d'eau pour lesquels la pression de fertilisation organique et phosphatée est élevée (catégorie « Orga_sup + Phosph_sup ») ont respectivement des concentrations plus faibles en Ba et des concentrations en Pb plus élevées. Dans le cas du Ba, la différence est significative uniquement par rapport à la catégorie « Orga_inf + Phosph_sup ».

Pour le B et le Cd (second groupe), la catégorie « Orga_inf + Phosph_sup » est celle qui diffère significativement. Ainsi, les concentrations en B sont significativement plus faibles dans les points d'eau rattachés à cette catégorie par rapport aux deux catégories opposées de fertilisation (catégories « Orga_inf + Phosph_inf » et « Orga_sup + Phosph_sup »). Pour le Cd, la plupart des concentrations associées à la catégorie « Orga_inf + Phosph_sup » sont égales à la limite de quantification comme l'indique des valeurs de Q1 et Q3 égales à la médiane. En conséquence, cette catégorie se distingue significativement des autres.

Le troisième groupe est constitué uniquement par le Cr. Cet élément présente un comportement spécifique. Les concentrations dans la catégorie « Orga_sup + Phosph_inf » sont significativement plus faibles que celles mesurées dans les trois autres.

Les quatre catégories présentent des concentrations en Cu médianes équivalentes. Toutefois, la catégorie « Orga_inf + Phosph_inf » est significativement différente des autres. Cette catégorie présente des concentrations en Cu significativement plus élevées comme l'illustre la plus forte valeur de Q3 calculée pour cette catégorie.

Un résultat centré sur le regroupement des quatre catégories caractérisant la pression de fertilisation en trois bloc est obtenu pour les éléments traces et mineurs restants. Pour chaque élément, une combinaison différente a été observée. Ces combinaisons sont succinctement décrites ci-dessous :

- Les concentrations en Al sont plus élevées dans les points d'eau soumis à une pression de fertilisation phosphatée plus élevée (catégories « Orga_inf + Phosph_sup » et « Orga_sup + Phosph_sup »). Cette tendance est accentuée lorsque la pression de fertilisation organique est également plus élevée ($Al_{Orga_sup + Phosph_sup} > Al_{Orga_inf + Phosph_sup}$).
- Un résultat inverse est obtenu pour l'As. Pour cet élément, la concentration est plus faible dans les points d'eau rattachés à un bassin versant où la pression de fertilisation phosphatée est plus marquée. Cette tendance est toutefois contrebalancée lorsque la pression de fertilisation organique augmente. En effet, les concentrations en As sont statistiquement plus élevées dans les points d'eau appartenant à la catégorie « Orga_sup + Phosph_sup » que celles mesurées dans la catégorie « Orga_inf + Phosph_sup ».
- Les points d'eau pour lesquels la fertilisation phosphatée est moins marquée présentent des concentrations en Fe significativement plus élevées que les autres points d'eau. Cette augmentation semble atténuée partiellement lors que la fertilisation organique est élevée comme le montre le fait que les concentrations en Fe sont significativement plus faibles dans les points d'eau rattachés à la catégorie « Orga_inf + Phosph_sup » comparées à celles mesurées pour les points d'eau de la catégorie « Orga_sup + Phosph_sup ».
- Pour le F, une augmentation de la fertilisation organique semble favorisée une diminution de la concentration en F dans les eaux souterraines. Ceci est illustrée par le fait que les concentrations en F dans les catégories « Orga_sup + Phosph_inf » et « Orga_sup + Phosph_sup » sont significativement plus faibles que celles rassemblées dans les deux autres catégories. L'analyse statistique montre également que l'augmentation de la fertilisation phosphatée semble atténuée cette tendance. En effet, les concentrations en F sont significativement plus faibles dans la catégorie « Orga_sup + Phosph_inf » que dans celles de la catégorie « Orga_sup + Phosph_sup ».
- Similairement aux résultats obtenus pour le F, 2 blocs peuvent être identifiés. Le premier rassemble les catégories pour lesquels la fertilisation phosphatée est plus marquée (catégories « Orga_inf + Phosph_sup » et « Orga_sup + Phosph_sup »). Dans ce bloc,

les concentrations en Mn sont significativement plus faibles que dans celles mesurées dans le second. Ces résultats suggèreraient l'existence d'une relation entre fertilisation phosphatée et concentration en Mn dans les eaux souterraines. Les deux autres catégories, « Orga_inf + Phosph_inf » et « Orga_sup + Phosph_sup », constitue le second bloc. Dans ce bloc, les concentrations en Mn des points d'eau rattachés à la catégorie « Orga_sup + Phosph_inf » sont plus élevées que celles rassemblées dans les catégories « Orga_inf + Phosph_inf », suggérant une possible interaction entre la concentration en Mn dans les eaux souterraines et la fertilisation organique dans les zones peu influencées par la fertilisation phosphatée.

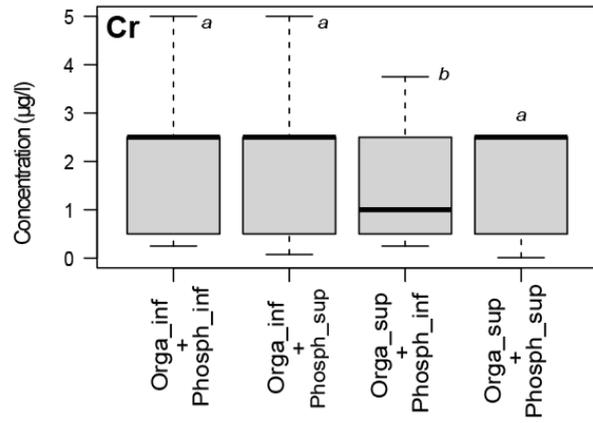
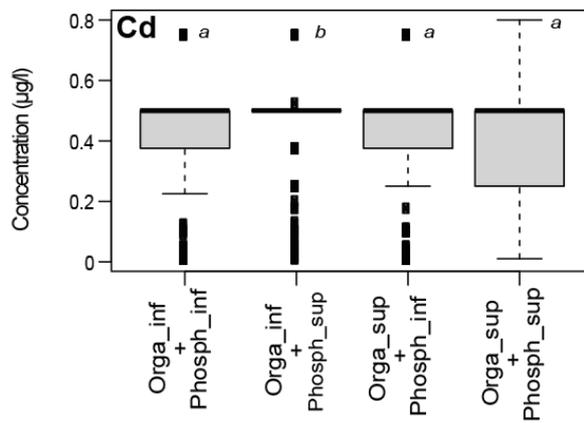
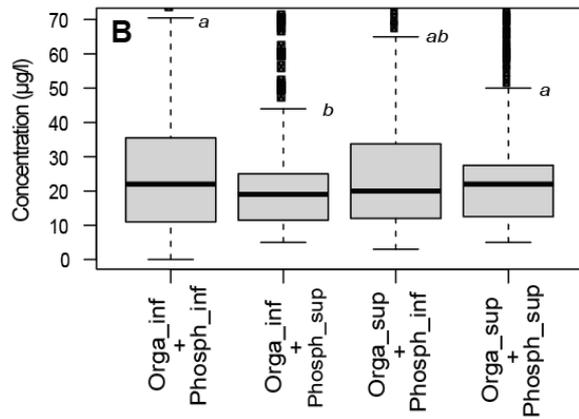
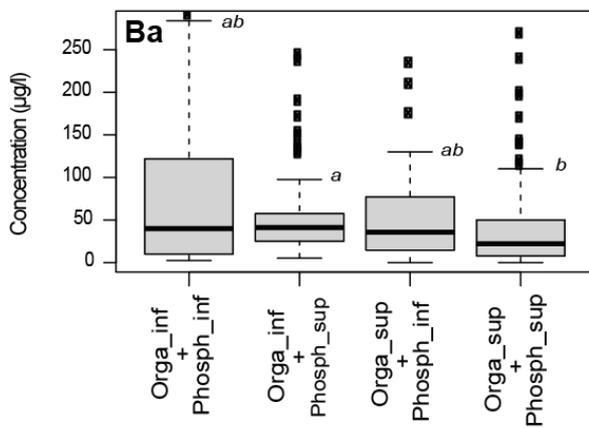
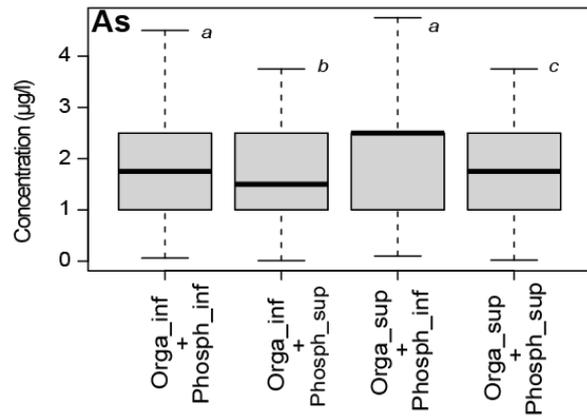
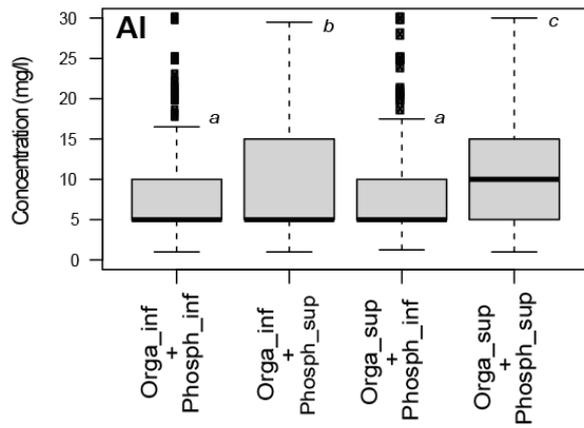
- Les concentrations en Hg sont significativement influencées par la fertilisation. Ainsi, elles sont significativement plus élevées lorsque l'influence de la fertilisation est moindre ($Hg_{Orga_inf + Phosph_inf} > Hg_{Orga_sup + Phosph_sup}$). Lorsque seul un type de fertilisation est plus marquée, les différences de concentration en Hg sont plus difficiles à interpréter. Ainsi, Les concentrations en Mn de la catégorie « Orga_inf + Phosph_sup » sont plus faibles que celles de la catégorie « Orga_inf + Phosph_inf » seulement. Similairement, la catégorie « Orga_sup + Phosph_inf » ne diffère significativement que de la catégorie « Orga_sup + Phosph_sup »
- Les résultats obtenus pour le P_T montrent que les valeurs médianes des quatre catégories sont identiques. Toutefois, des différences significatives entre les catégories sont calculées. Les concentrations en Pt sont plus élevées dans les deux catégories opposées en terme de pression de fertilisation comparativement aux deux autres catégories comme l'indique les valeurs plus élevées de Q1 pour les catégories « Orga_inf + Phosph_inf » et « Orga_sup + Phosph_sup ». Cette différence n'est toutefois significative que par rapport à la catégorie « Orga_inf + Phosph_sup ».
- Pour le Sb, les deux catégories pour lesquels la pression de fertilisation organique est moins marquée ont des concentrations significativement plus faibles. Pour les deux autres catégories, les concentrations sont plus élevées dans la catégorie « Orga_sup + Phosph_inf » comparativement aux concentrations de la catégorie « Orga_sup + Phosph_sup ».
- Les concentrations en Zn diffèrent significativement entre la catégorie « Orga_inf + Phosph_inf » et la catégorie « Orga_sup + Phosph_inf ». Les concentrations dans cette dernière catégorie étant significative plus faibles. Les deux autres catégories ne se distinguent pas de celles déjà mentionnées.

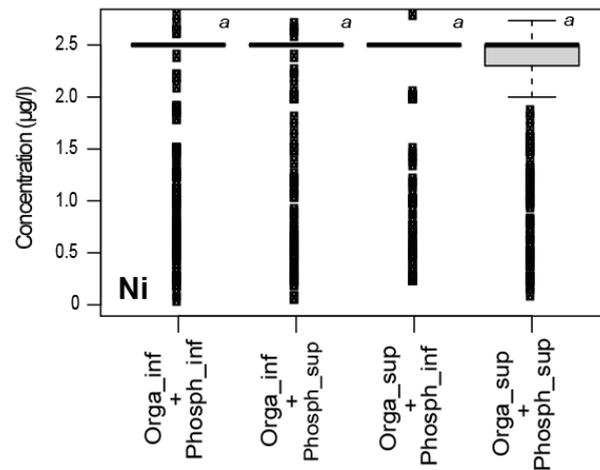
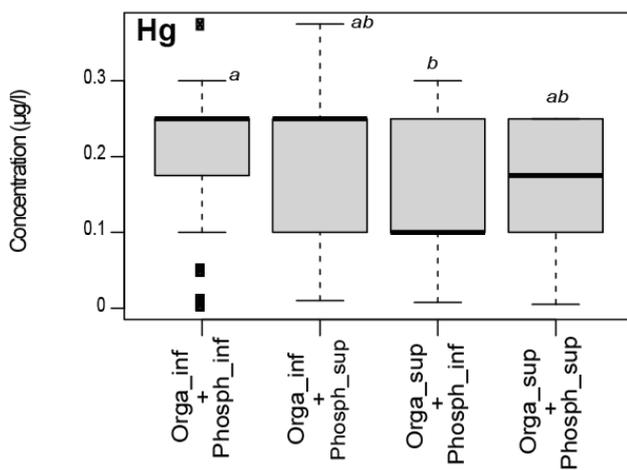
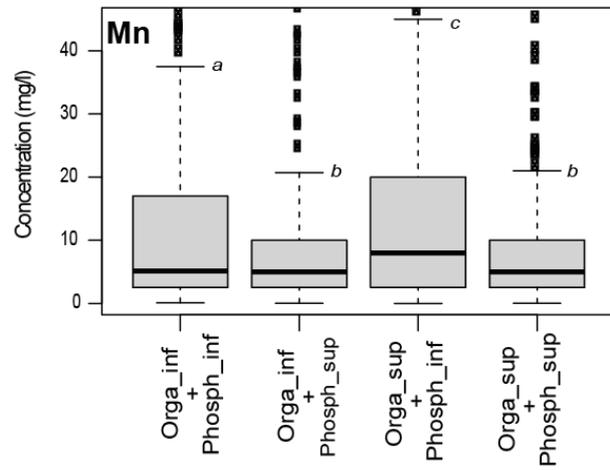
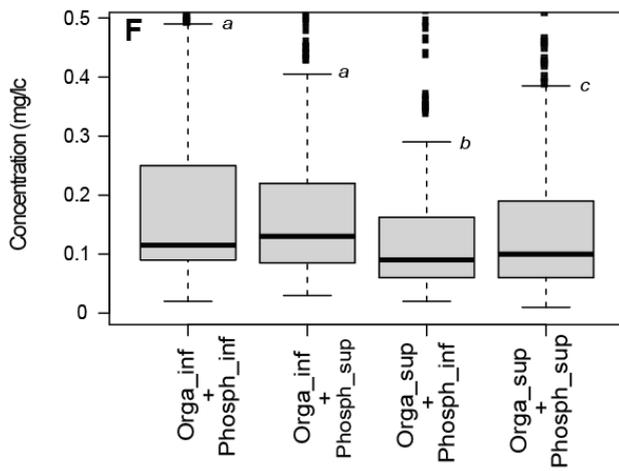
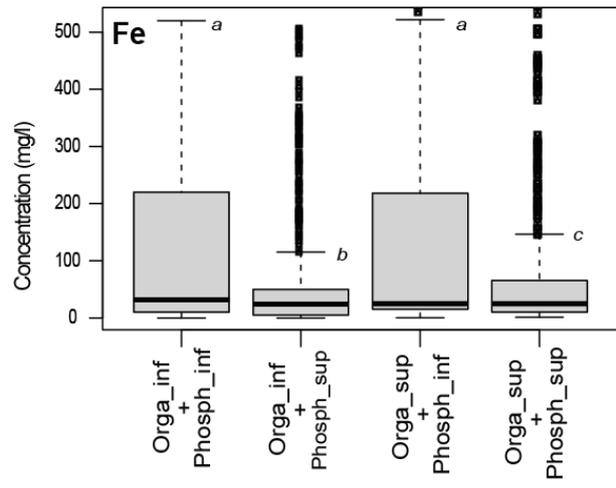
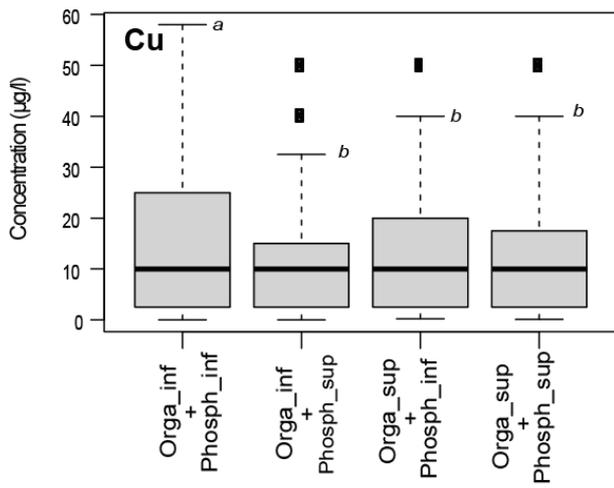
Concernant le Cl et le NO_3 , les concentrations en ces deux éléments majeurs sont plus fortes dans les points d'eau pour lesquels la pression de fertilisation phosphatée est plus élevée (catégories « Orga_inf + Phosph_sup » et « Orga_sup + Phosph_sup »). Les concentrations en Cl et en NO_3 sont les plus faibles dans les points d'eau appartenant à la catégorie « Orga_sup + Phosph_inf ».

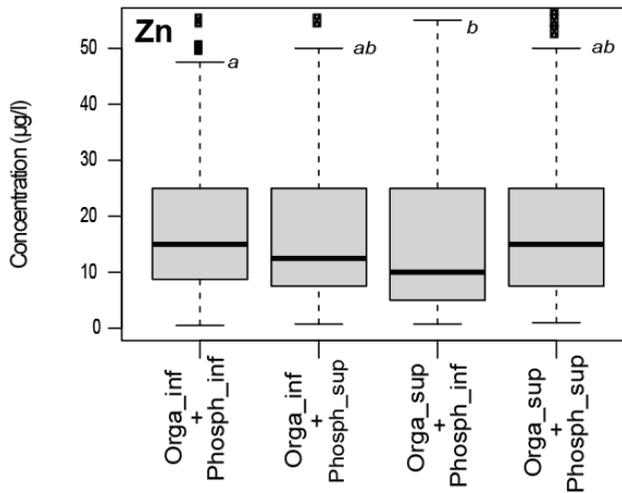
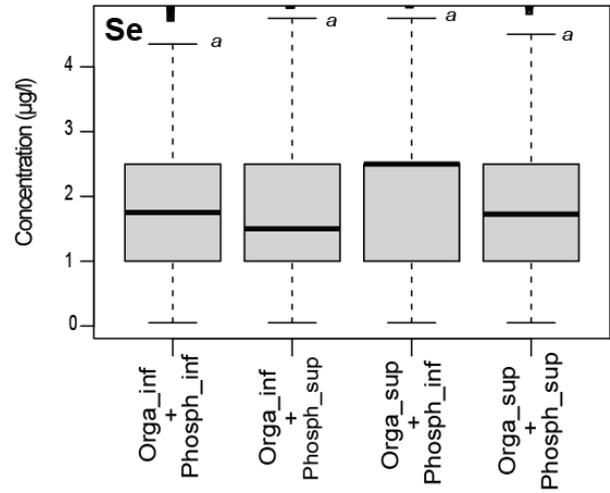
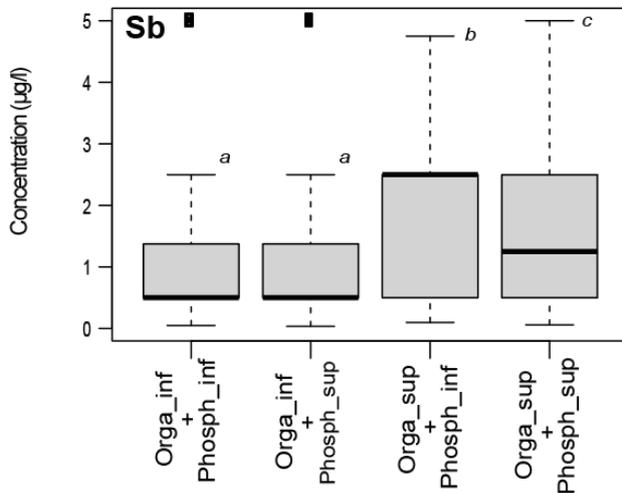
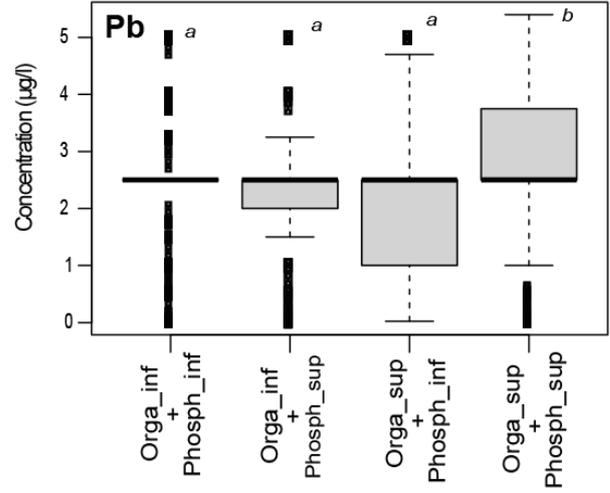
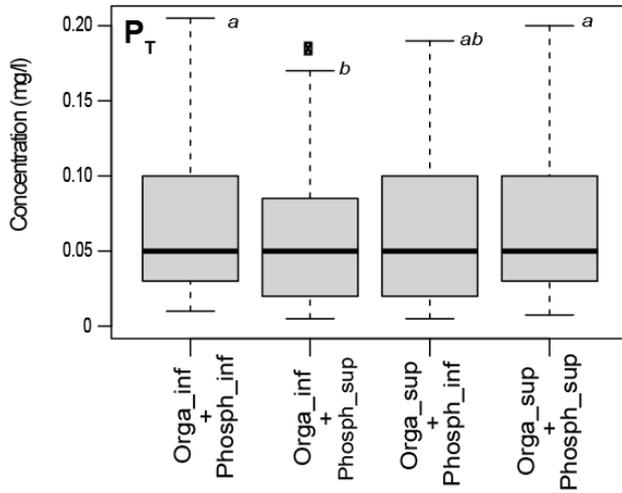
Un résultat différent est obtenu pour le SO_4 . Pour cet élément, les concentrations sont les plus élevées dans les points d'eau de la catégorie « Orga_sup + Phosph_inf ». Les concentrations en SO_4 sont ensuite moins élevées dans les deux catégories suivantes « Orga_inf + Phosph_inf » et « Orga_inf + Phosph_sup ». Les concentrations en SO_4 sont les plus faibles dans les points de la catégorie « Orga_sup + Phosph_sup ».

Les concentrations en NH_4 les plus élevées ont été mesurées dans les points d'eau appartenant à la catégorie « Orga_inf + Phosph_inf ». Ces concentrations sont significativement différentes

de celles mesurées dans les trois autres catégories. Les concentrations les plus faibles ont été mesurées dans les points d'eau de la catégorie « Orga_sup + Phosph_inf ».







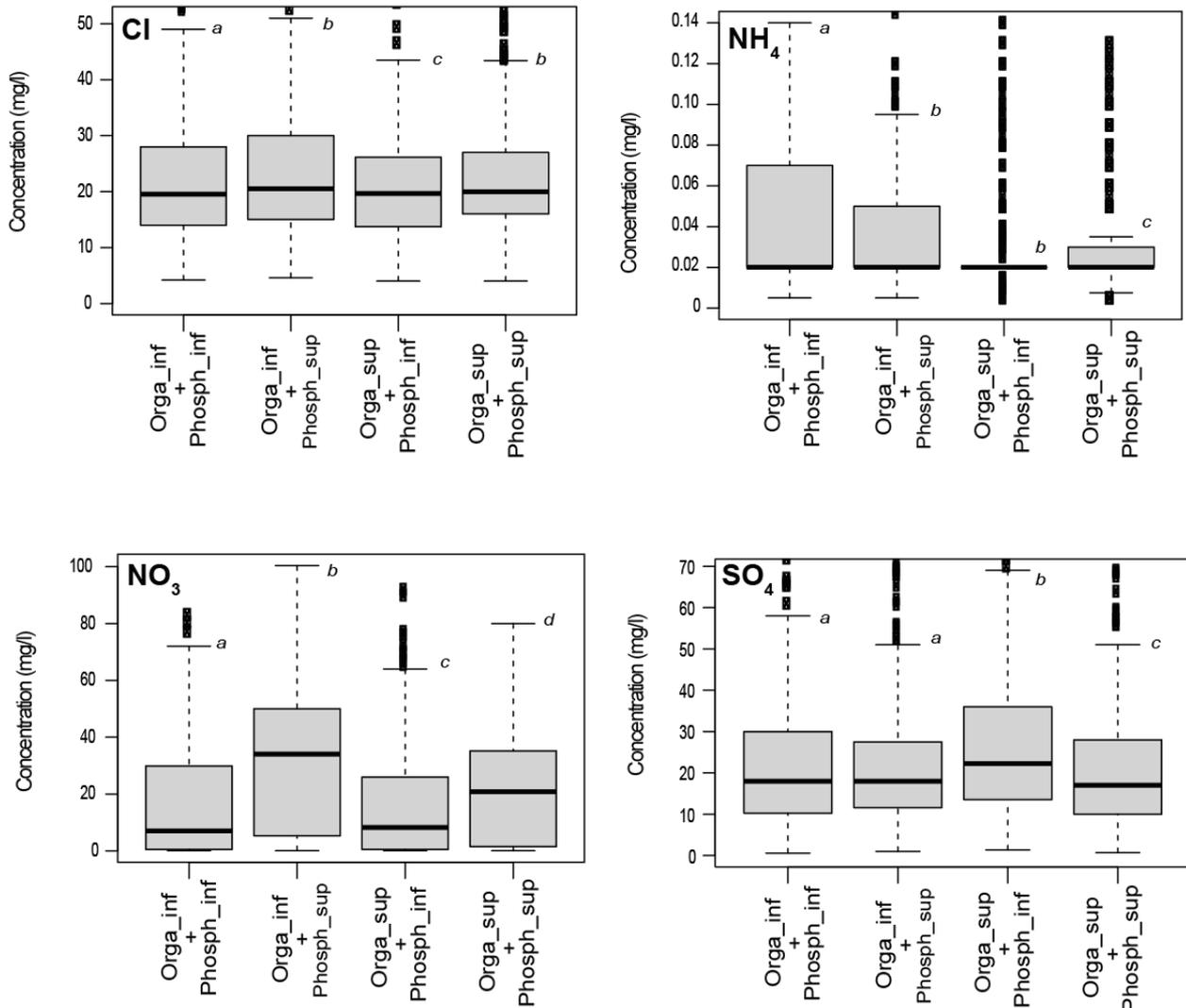


Illustration 55 : Concentrations en éléments majeurs, mineurs et traces selon la pression de fertilisation liée à l'épandage et à la fertilisation phosphatée dans le domaine du Bassin parisien. La barre indique la médiane et les carrés correspondent aux mesures supérieures au troisième quartile ou inférieures au premier quartile. Les lettres symbolisent les résultats du test de Kruskal-Wallis puis du test post hoc de Nemenyi (p -value < 0,05).

Massif armoricain

L'illustration 56 présente la distribution des concentrations en éléments majeurs, mineurs et traces suivant les quatre catégories définies pour caractériser la pression de fertilisation (Orga_inf + Phosph_Inf, Orga_inf + Phosph_sup, Orga_sup + Phosph_inf et Orga_sup + Phosph_sup) dans le domaine Massif central.

Seules les concentrations en F ne semblent pas affectées par une modification de la pression de fertilisation. Pour les autres éléments, la pression de fertilisation affecte la concentration. Il a été possible de définir 7 groupes distincts de réponse à la pression de fertilisation.

Pour les cinq éléments suivants, l'Al, l'As, le Cr, le Sb et le NO₃, les différences entre catégories de pression de fertilisation sont égales. Ainsi, les points d'eau sous l'influence d'une pression de fertilisation organique plus élevée présentent des concentrations significativement plus élevées que les autres. Dans le cas de l'Al et du NO₃, l'augmentation de la pression de fertilisation

phosphatée seule implique une augmentation significativement de la concentration dans les eaux. Toutefois, cette augmentation reste modérée comme l'illustre la relative similitude des distributions entre les points d'eau de la catégorie Orga_inf + Phosph_inf et les points d'eau de la catégorie Orga_inf + Phosph_sup. Un résultat inverse est obtenu pour le Sb. La concentration en Sb est significativement plus faible dans les points de la catégorie Orga_inf + Phosph_sup.

Un résultat inverse a été obtenu pour le SO₄. Les concentrations de cet élément sont plus faibles dans les points d'eau soumis à une pression de fertilisation organique plus élevée. Cette diminution est exacerbée lorsque la pression de fertilisation phosphatée est plus élevée.

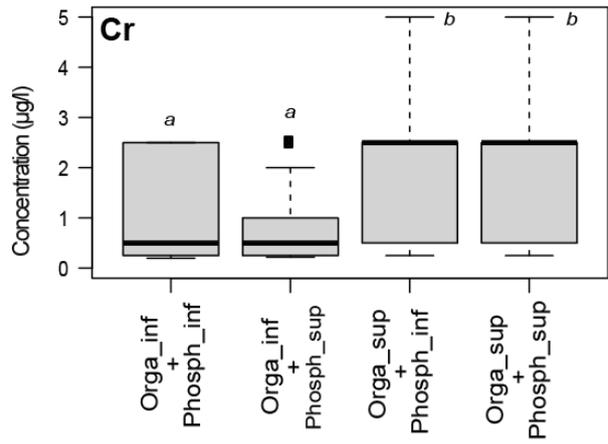
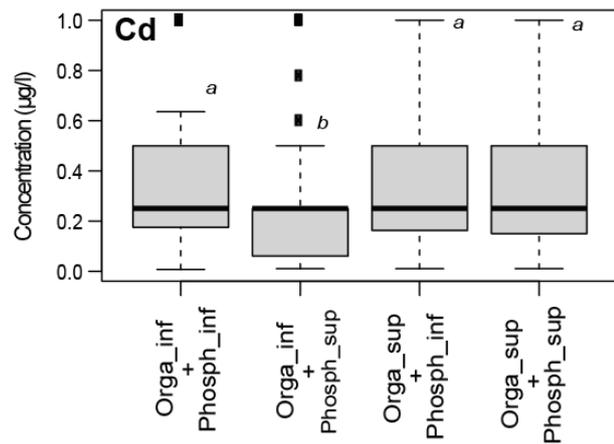
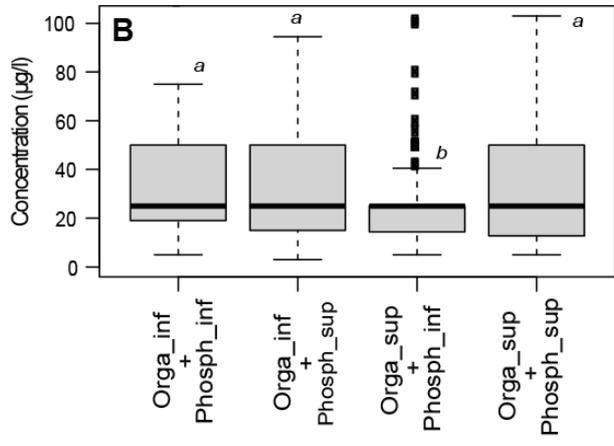
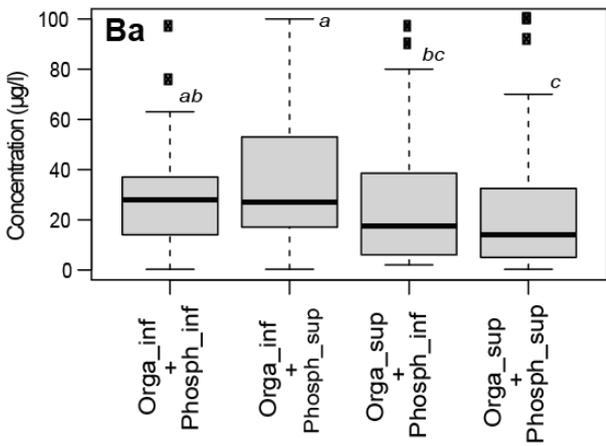
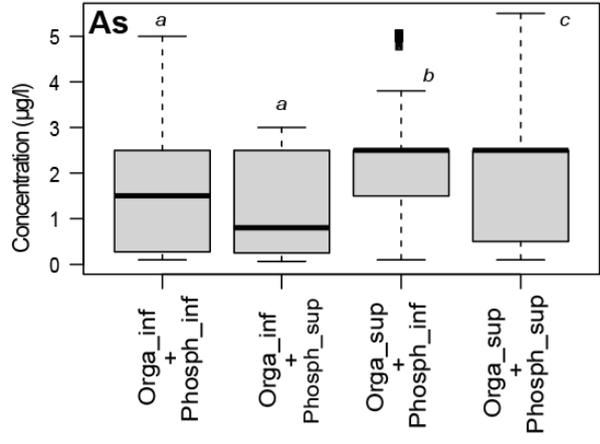
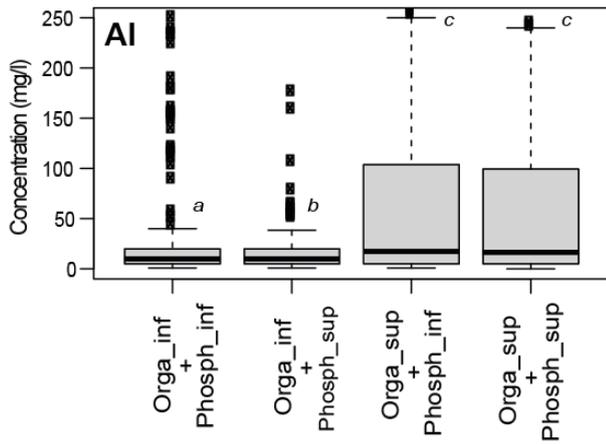
Les points d'eau appartenant à la catégorie Orga_inf + Phosph_sup ont une probabilité plus forte de présenter des concentrations en Ba, Fe, Mn, P_T et NH₄ significativement plus élevées que les points d'eau appartenant aux autres catégories. Ceci est illustré par les plus fortes valeurs de Q3 calculées pour cette catégorie. Dans le cas du Ba et du F, les concentrations de ces deux éléments sont significativement plus faibles dans les points d'eau soumis à une pression de fertilisation organique et phosphatée.

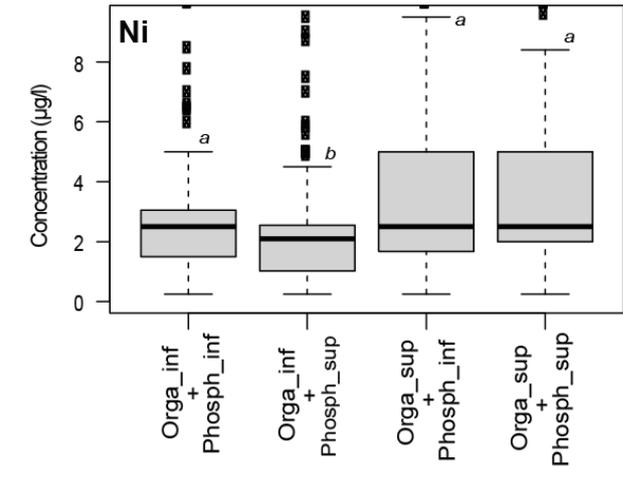
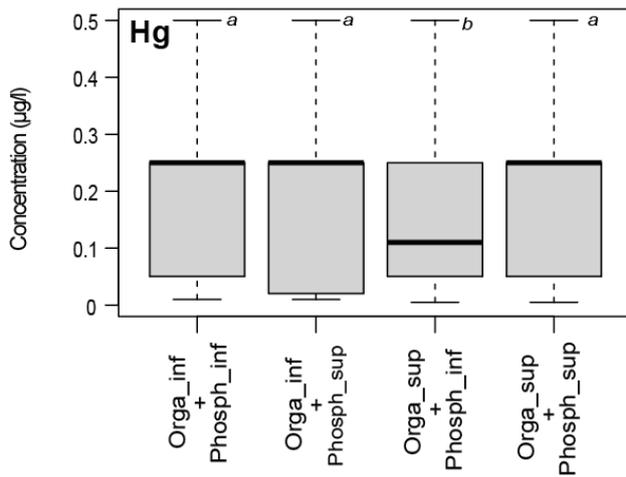
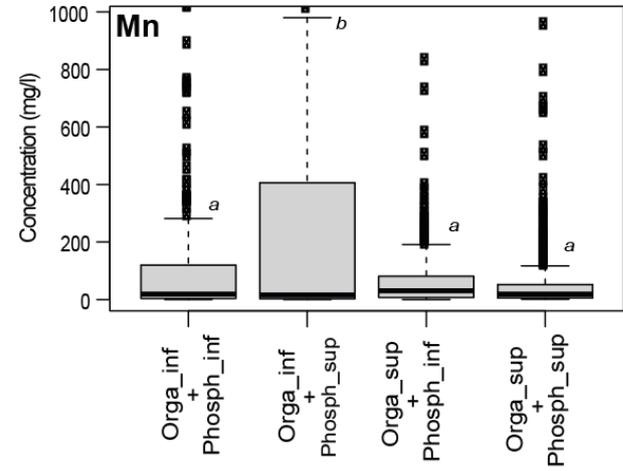
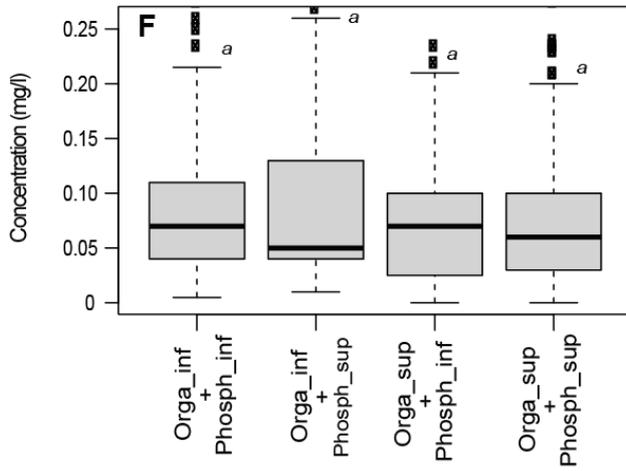
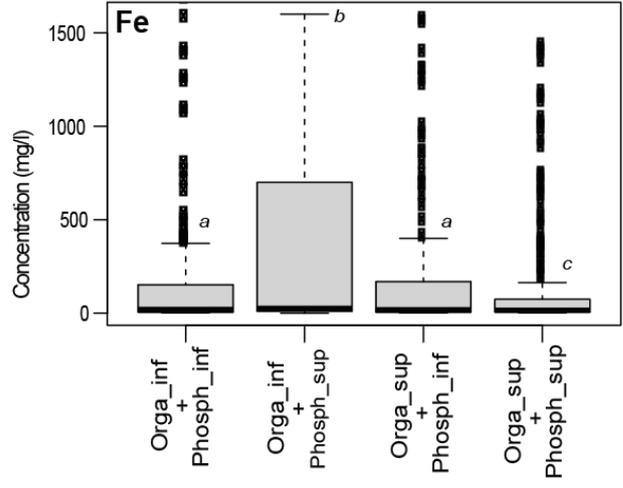
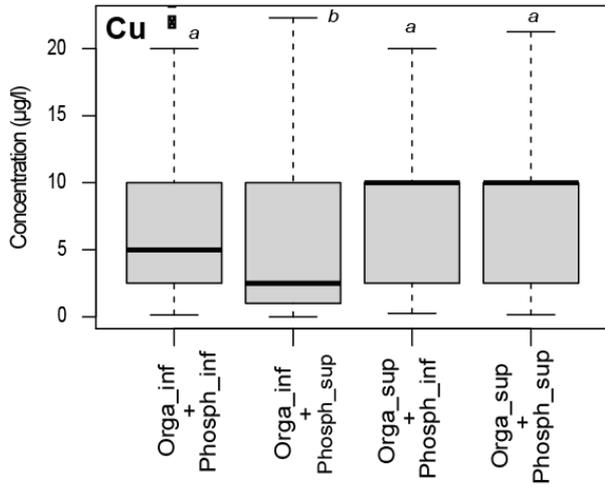
La catégorie Orga_inf + Phosph_sup se distingue des trois autres également dans le cas du Cd, Cu, Ni, Pb et Se. Toutefois, la concentration de ces cinq éléments dans les points d'eau appartenant à la catégorie Orga_inf + Phosph_sup est significativement plus faible. Ce résultat est inverse à celui obtenu pour le groupe d'éléments précédent.

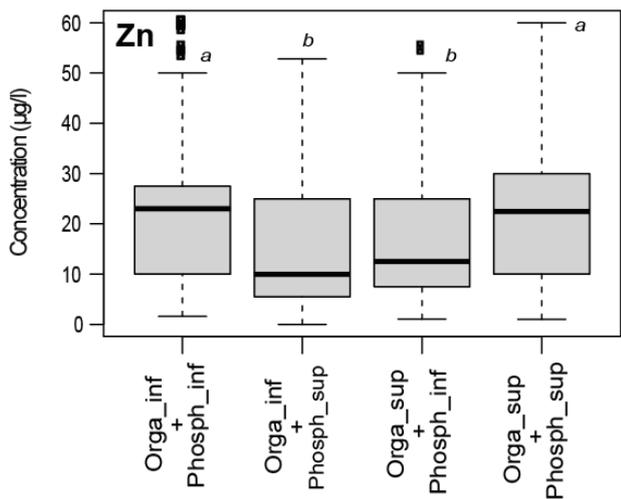
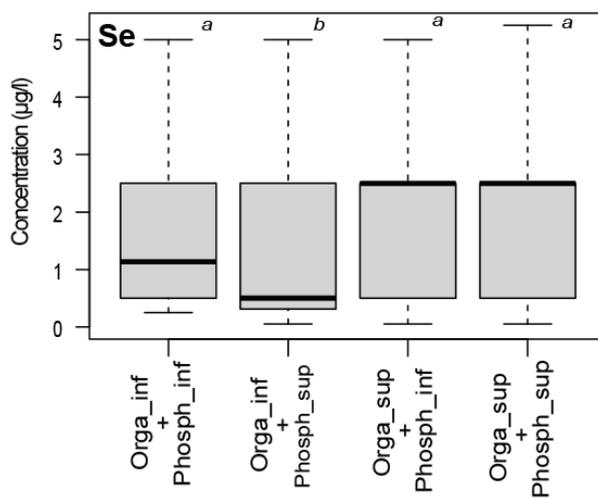
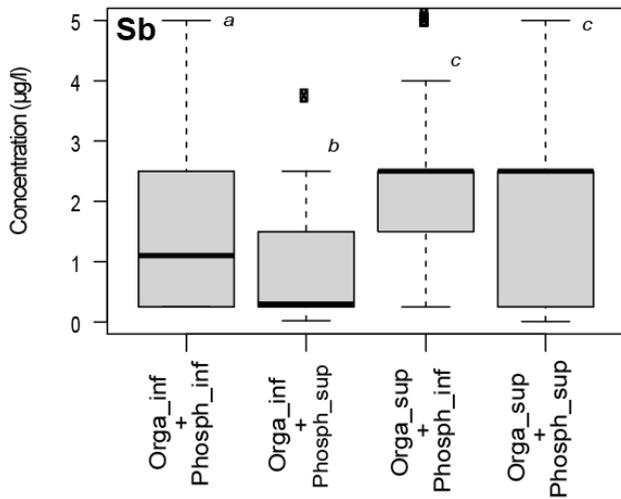
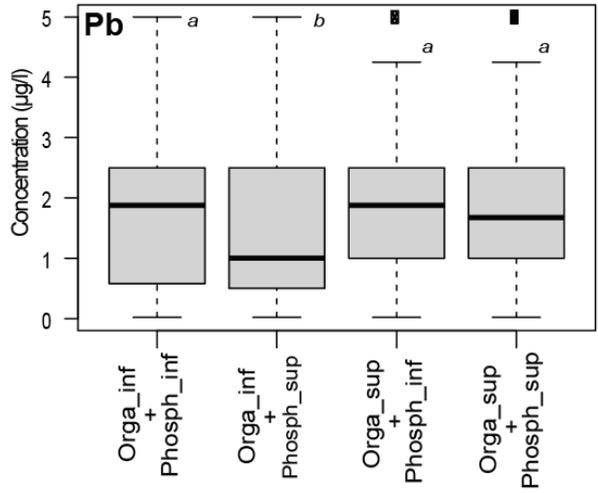
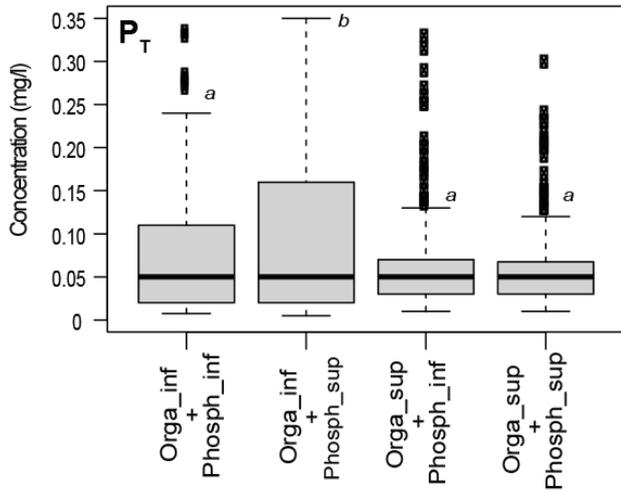
Le cinquième groupe rassemble le B et du Hg. Au sein de ce groupe, les points d'eau appartenant à la catégorie Orga_sup + Phosph_inf ont des concentrations en B et en Hg plus faibles que les points d'eau des autres catégories.

Le Zn présente un comportement unique. Pour cet élément, les points d'eau soumis à une pression de fertilisation ont des concentrations en Zn plus faibles que les points d'eau soumis à une pression de fertilisation moins élevée. Ceci est illustrée par la différence significative calculée entre les catégories Orga_inf + Phosph_sup et Orga_sup + Phosph_inf et la catégorie Orga_inf + Phosph_inf. Toutefois, une pression de fertilisation organique et phosphatée simultanément élevée semble ne pas modifier la concentration en Zn dans les points d'eau. Les concentrations en Zn sont en effet identiques entre les points d'eau de la catégorie Orga_inf + Phosph_inf et ceux de la catégorie Orga_sup + Phosph_sup.

Un résultat inverse est obtenu pour le Cl. L'augmentation de la pression de fertilisation aussi bien phosphatée qu'organique tend à augmenter significativement la concentration en Cl dans les points d'eau. Néanmoins, ce résultat n'est pas observé pour les points d'eau présentant à la fois une pression de fertilisation phosphatée et organique plus élevée.







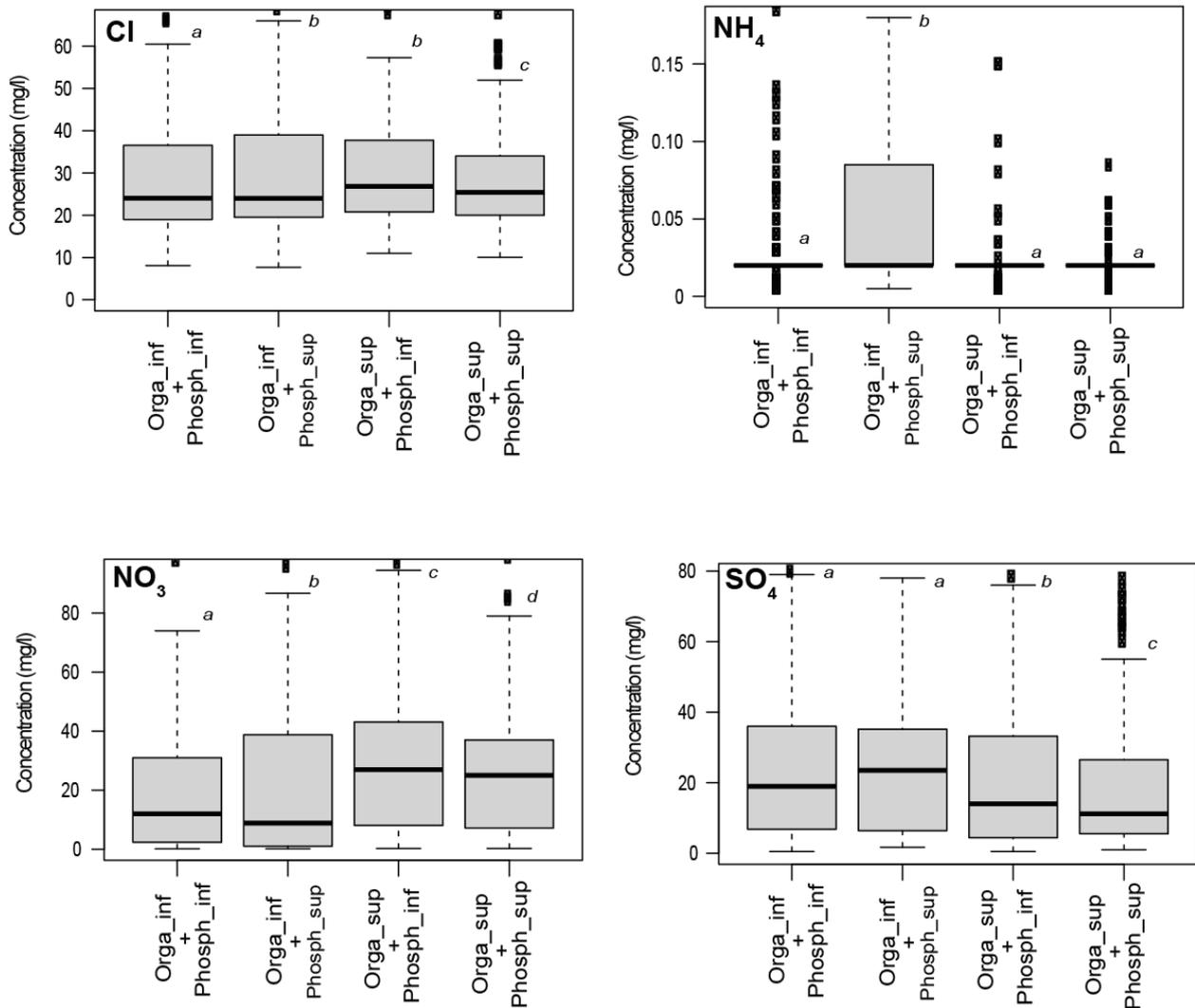


Illustration 56 : Concentrations en éléments majeurs, mineurs et traces selon la pression de fertilisation liée à l'épandage et à la fertilisation phosphatée dans le domaine du Massif armoricain. La barre indique la médiane et les carrés correspondent aux mesures supérieures au troisième quartile ou inférieures au premier quartile. Les lettres symbolisent les résultats du test de Kruskal-Wallis puis du test post hoc de Nemenyi (p -value <0.05).

6.1.3. Pression anthropique ponctuelle

Similairement à la méthodologie développée pour étudier la pression anthropique diffuse, un traitement statistique univarié hiérarchisé non paramétrique (test de Kruskal-Wallis) a été employé pour déterminer si les points d'eau sous influence d'une pression anthropique ponctuelle présentent des concentrations en éléments majeurs, mineurs ou traces différentes de celles des autres points d'eau (Illustration 57). Ainsi, les données sur la concentration en éléments majeurs, mineurs et traces extraites de la base de données ADES ont été combinées avec une variable explicative discrète caractérisant la pression anthropique ponctuelle à l'échelle du point d'eau.

La variable explicative discrète a été élaborée sur la base des informations répertoriées dans les bases de données BASIAS et BASOL. Ces informations ont été projetées sur le territoire Loire-Bretagne subdivisé en bassins versants définis selon la méthodologie décrites plus haut (§2.1.3). Cette projection a permis de diviser les bassins versants en deux catégories, d'une part, ceux au sein desquels au moins un site répertorié dans la base de données BASIAS/BASOL est présent

et, d'autre part, ceux au sein desquels aucun site répertorié dans la base de données BASIAS n'est présent. Une subdivision supplémentaire a été prise en compte dans le cas des bassins versants contenant au moins un site susceptible d'exercer une pression ponctuelle en distinguant les bassins versants où au moins un site référencé comme installation classée pour la protection de l'Environnement (ICPE) est présent et ceux n'en contenant aucun. Ce choix a été fait en raison de l'impact potentiellement important des sites ICPE sur la qualité des eaux souterraines. Les informations à l'échelle du bassin versant ont ensuite été rattachées au niveau du point d'eau. Il a ainsi été possible de définir une variable explicative discrète comprenant trois catégories définissant si un point d'eau est influencé par au moins un site ICPE (catégorie ICPE), s'il est influencé par au moins un site référencé dans BASIAS hors site ICPE (catégorie anthropique) ou si le point d'eau n'est pas soumis à une pression anthropique (catégorie non anthropique). Chacune des catégories est mutuellement exclusive.

L'hypothèse nulle (H_0) du test de Kruskal-Wallis est que, pour un élément donné, la distribution des concentrations ne diffère pas significativement entre les trois catégories de la variable explicative discrète. L'hypothèse alternative (H_1) est que la distribution des concentrations diffère pour au moins une des catégories. Si l'hypothèse alternative est vraie, un test post-hoc de comparaison deux à deux des catégories a été effectué. Ce test prend en compte la correction de Nemenyi. Cette étape supplémentaire permet de comparer les catégories entre elles.

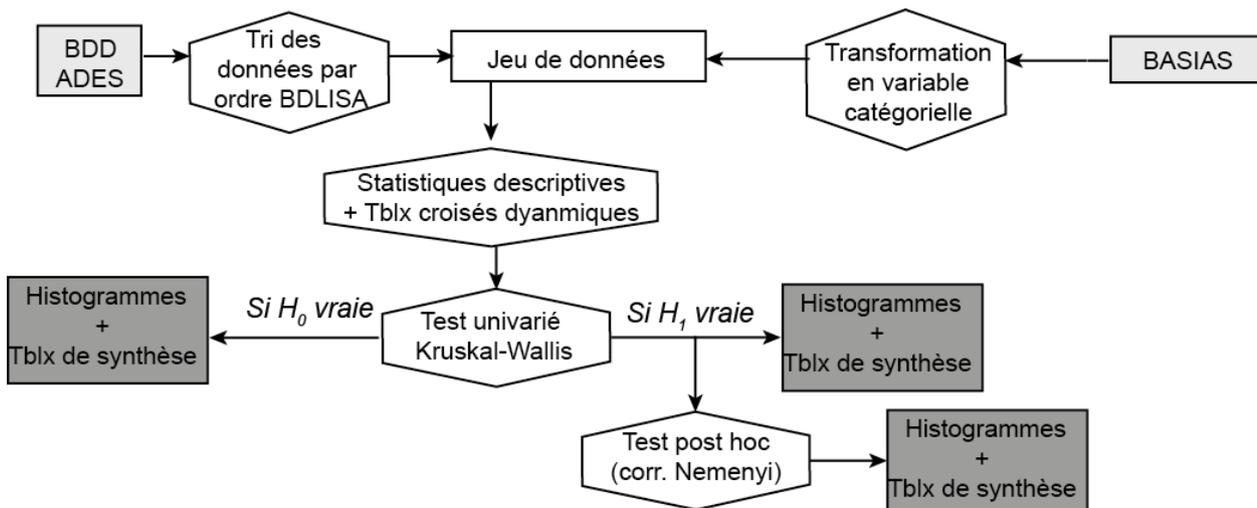


Illustration 57 : Algorithme de traitements statistiques et graphiques de traitements des données pour identifier l'influence de la présence d'une pression anthropique ponctuelle au sein du bassin versant sur la concentration en éléments majeurs, mineurs et traces

Les résultats obtenus pour le domaine du Massif central (Illustration 58), le domaine du Bassin parisien (Illustration 59) et le domaine du Massif armoricain (Illustration 60) sont présentés ci-dessous.

Massif central

Les résultats obtenus pour les éléments majeurs, mineurs et traces dans le domaine du Massif central sont présentés dans l'illustration 58.

Pour 9 éléments (Al, As, B, Cd, Cr, Cu, Hg, Sb, Zn), les concentrations ne diffèrent pas entre les points d'eau soumis à une pression anthropique ponctuelle et les autres points d'eau. Les autres

éléments ont pu être rassemblés ou séparés sur la base des différences calculées entre les catégories.

Le Ba présente un comportement unique. En effet, les concentrations en Ba mesurées dans les points d'eau sous l'influence d'au moins un site ICPE sont plus élevées que celles mesurées dans les autres points d'eau.

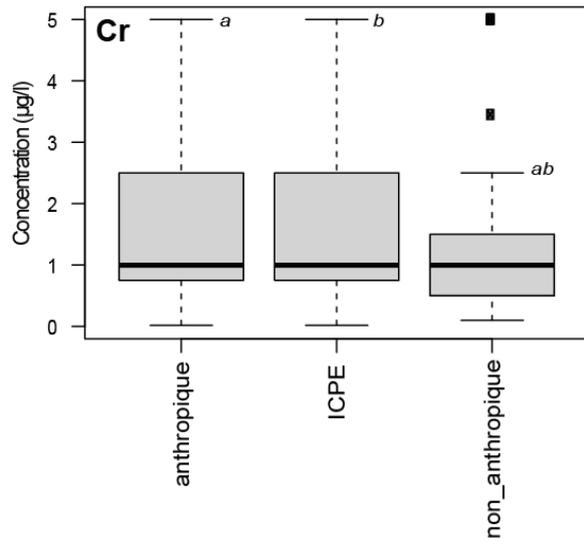
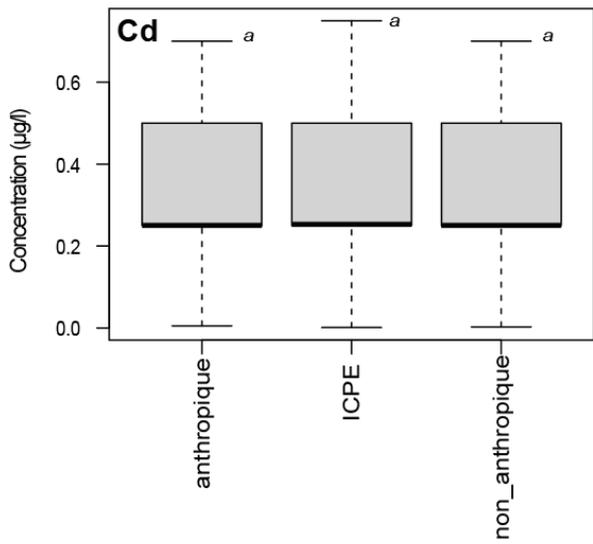
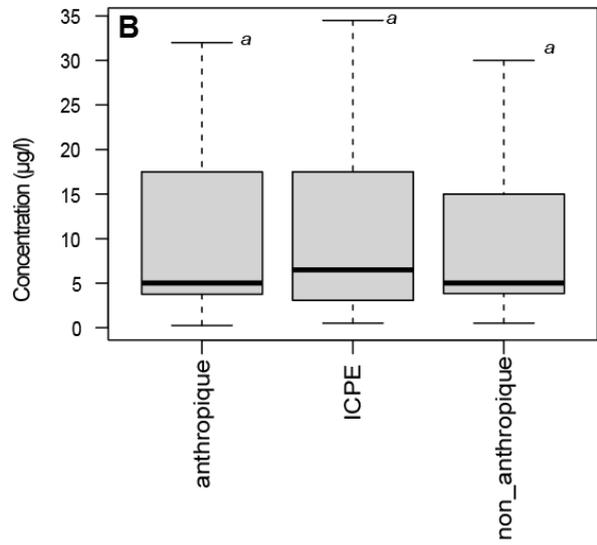
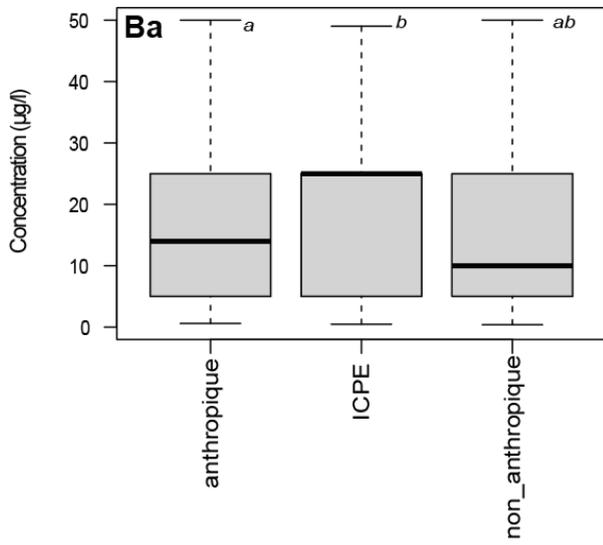
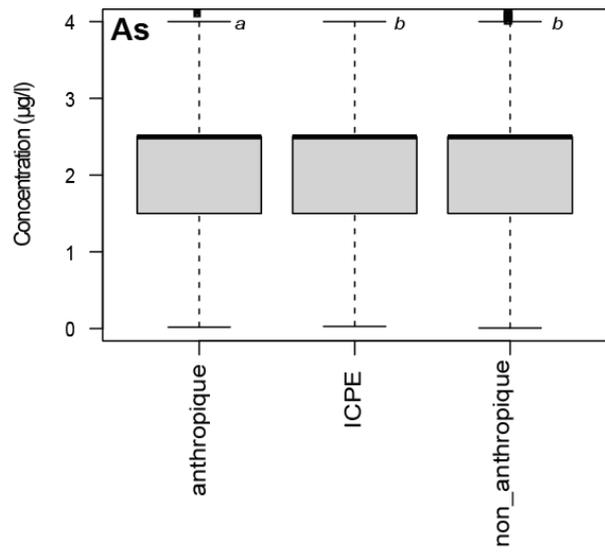
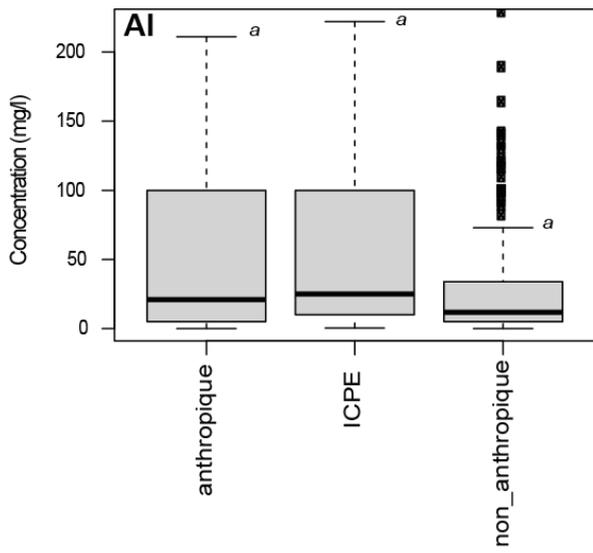
Les résultats obtenus pour le Fe sont également différents de ceux obtenus pour les autres éléments. Ainsi, les concentrations en Fe sont significativement plus élevées dans les points d'eau des catégories « ICPE » et « non anthropique » que dans les points d'eau de la catégorie « anthropique ».

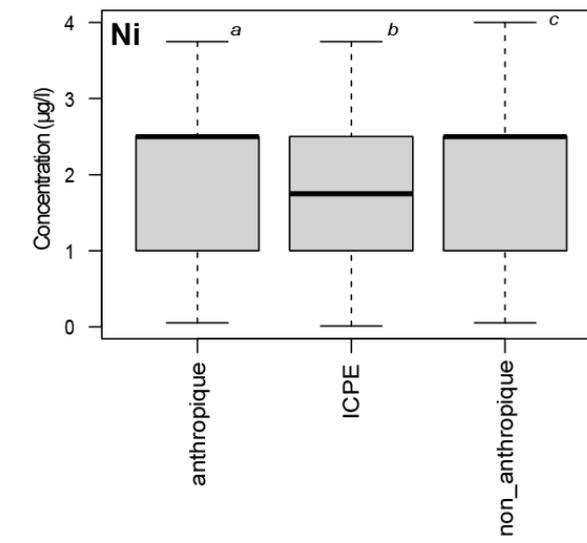
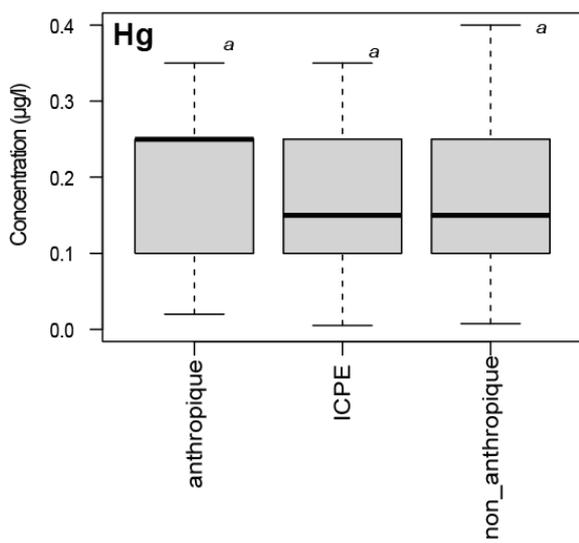
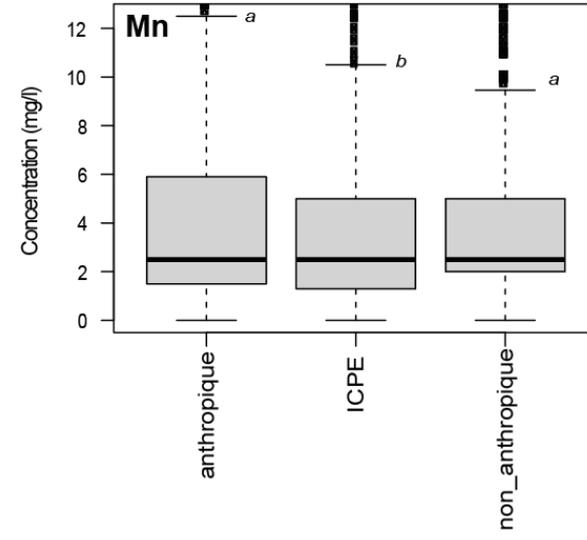
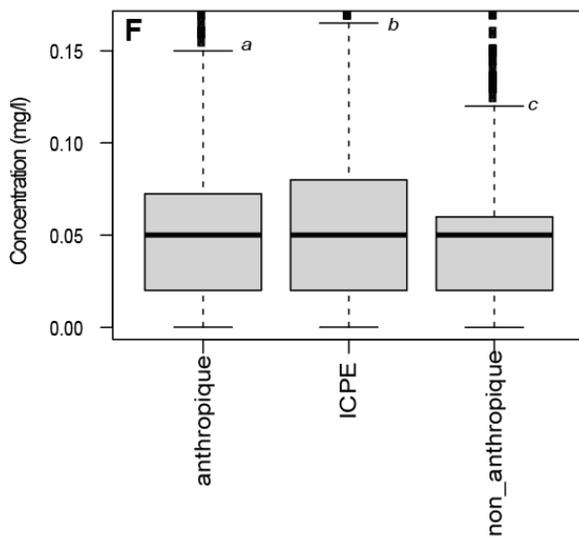
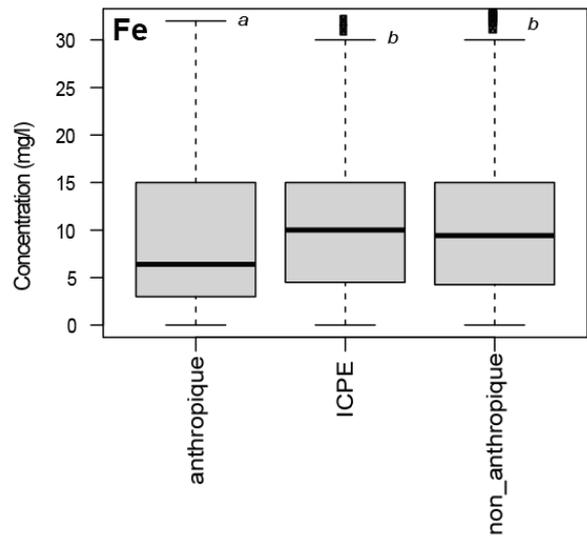
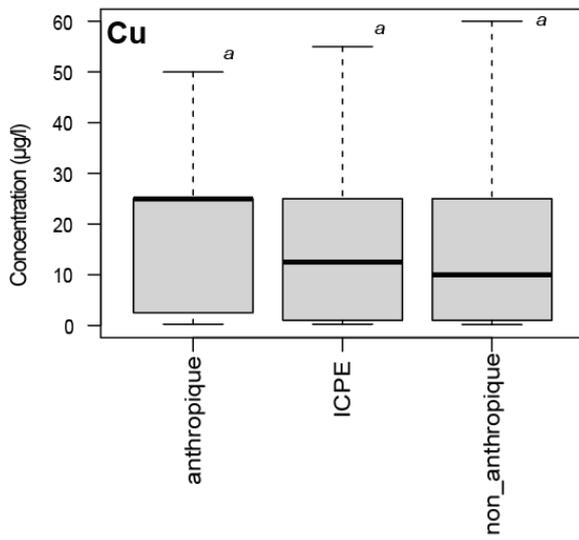
Pour le F et le P_T, les traitements statistiques ont mis en évidence que les concentrations sont plus élevées dans les points d'eau sous influence d'une source anthropique ponctuelle quelle que soit la nature du site présent (ICPE ou autres) comparativement aux points d'eau non influencés.

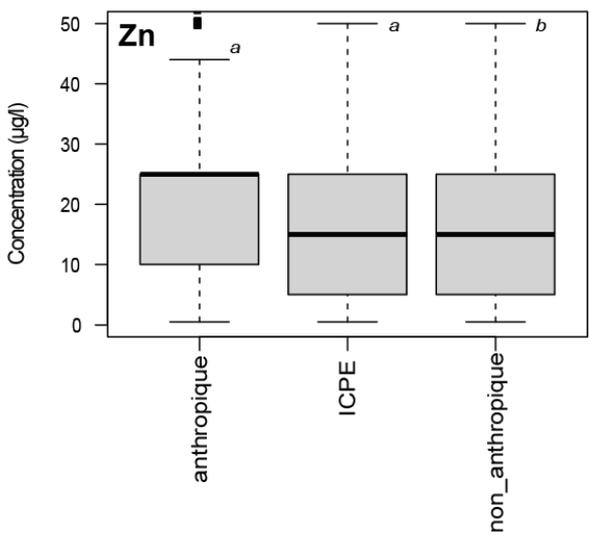
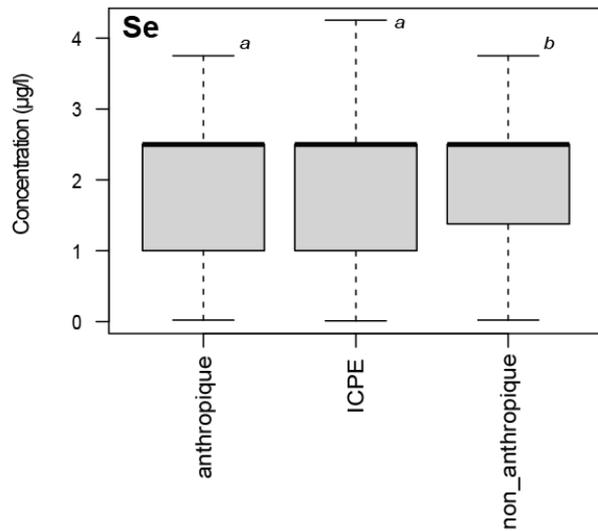
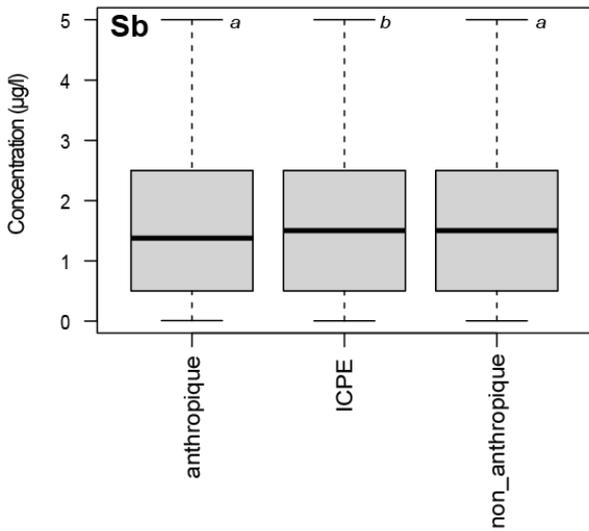
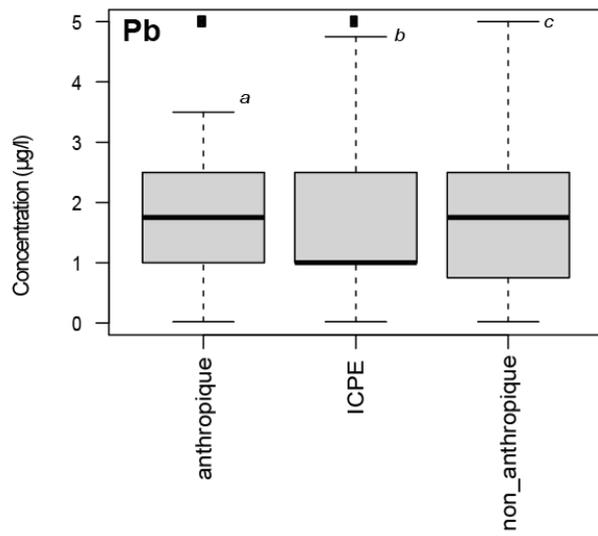
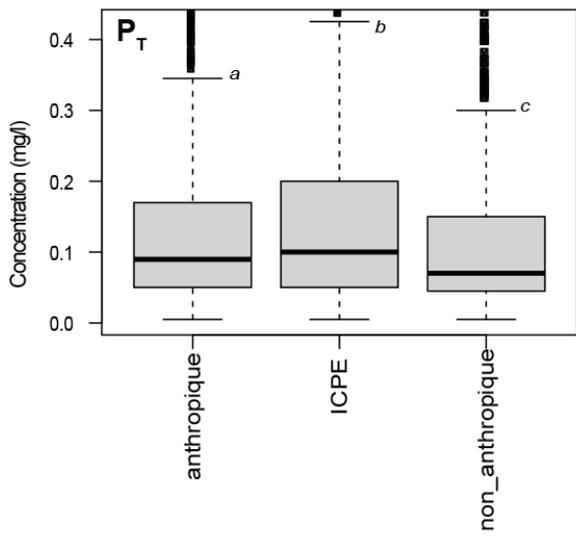
Un comportement identique a été observé pour le Mn, le Ni et le Pb. Pour ces trois éléments, les concentrations dans les points d'eau soumis à l'influence d'au moins un site ICPE sont significativement plus faibles que celles mesurées dans les autres points d'eau.

Dans les points d'eau sous l'influence d'une source de contamination ponctuelle, les concentrations en Se sont significativement plus faibles.

Des résultats identiques ont été obtenus pour les quatre éléments majeurs. Les concentrations en ces quatre éléments sont plus faibles dans les points non influencés par une source de contamination ponctuelle comparativement aux autres points d'eau. Les concentrations sont les plus élevées dans les points d'eau de la catégorie « ICPE ».







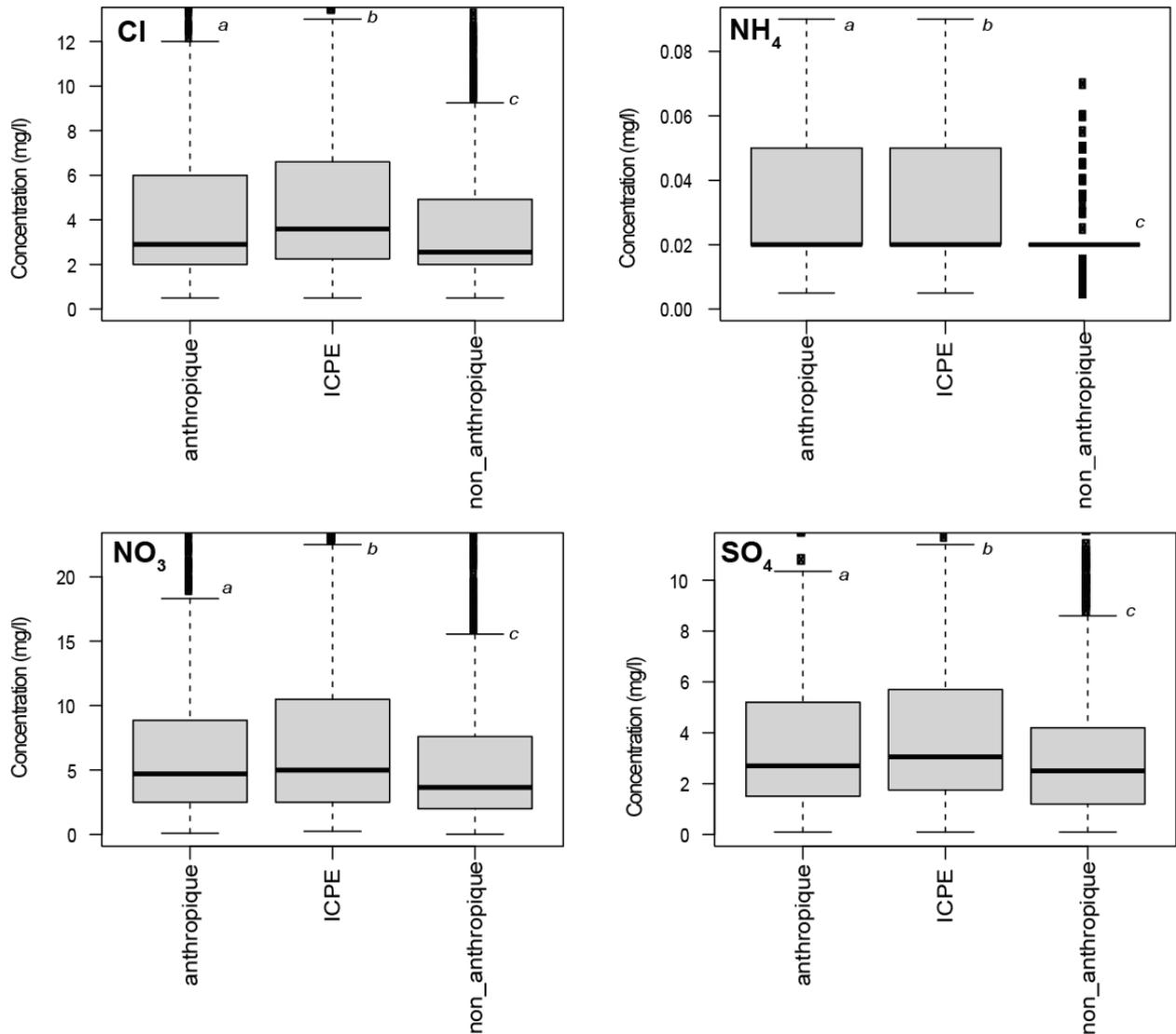


Illustration 58 : Concentrations en éléments majeurs, mineurs et traces selon la présence d'une source de contamination anthropique ponctuelle dans le bassin versant dans le domaine du Massif central. La barre indique la médiane et les carrés correspondent aux mesures supérieures au troisième quartile ou inférieures au premier quartile. Les lettres symbolisent les résultats du test de Kruskal-Wallis puis du test post hoc de Nemenyi (p -value <0.05).

Bassin parisien

L'illustration 59 présente les résultats obtenus pour le domaine du Bassin parisien. Cette illustration synthétise la distribution des concentrations des éléments majeurs, mineurs et traces étudiés dans le présent rapport en fonction de la présence ou non d'une source anthropique ponctuelle. Il a été possible de regrouper certains éléments pour lesquels une différence similaire entre catégorie a été calculée.

Pour trois éléments (Cu, P_T et Sb), les concentrations ont des distributions similaires entre les trois catégories. Pour les autres éléments, au moins une catégorie possède une distribution différente par rapport aux autres. Il a été possible de rassembler les éléments suivant les différences calculées entre catégories.

Des résultats similaires sont obtenus pour l'Al et l'As. Les concentrations de ces deux éléments sont significativement plus faibles dans les points d'eau non influencés par une source de pression anthropique ponctuelle. Ces résultats suggèrent que les points d'eau situés à proximité de sites pouvant agir comme une source de contamination anthropique ponctuelle aient des concentrations en Al et As plus élevées que les autres points d'eau.

Les points d'eau situés à proximité d'au moins un site ICPE ont une concentration en Ba et en B plus faibles que les autres points d'eau. Pour ces deux éléments, les concentrations mesurées dans les points d'eau appartenant à la catégorie « non anthropique » se distribuent sur une gamme plus large que dans le cas des deux autres catégories.

Pour le Fe, le F, le Mn et le Zn, les points d'eau non influencés par une source de pression anthropique ponctuelle ont une concentration significativement plus élevée que les autres points d'eau. De plus, les concentrations dans les points d'eau influencés par au moins un site ICPE sont plus élevées que celles mesurées dans les points d'eau influencés par un site agissant comme une source anthropique ponctuelle hors site ICPE.

Les points d'eau non influencés par une source de pression anthropique ponctuelle ont une concentration en Cr également plus élevée que les autres points d'eau. Toutefois pour cet élément, les concentrations dans les points d'eau influencés par au moins un site ICPE sont plus faibles que celles mesurées dans les points d'eau influencés par un site agissant comme une source anthropique ponctuelle hors site ICPE.

Une différence significative est calculée entre la catégorie « non anthropique » et la catégorie « anthropique » dans le cas du Hg. Les concentrations en Hg dans les points d'eau appartenant à cette dernière catégorie sont en effet plus faibles que pour les deux autres catégories.

Pour le Cd, les concentrations dans la catégorie « non anthropique » sont distribuées sur une gamme significativement plus faible par comparaison avec la catégorie « anthropique », suggérant que les concentrations en Cd sont plus élevées dans les points d'eau non influencés par un site pouvant être une source de contamination ponctuelle.

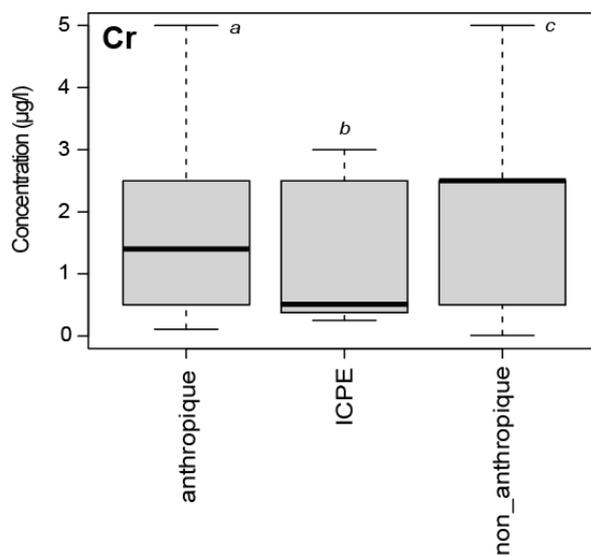
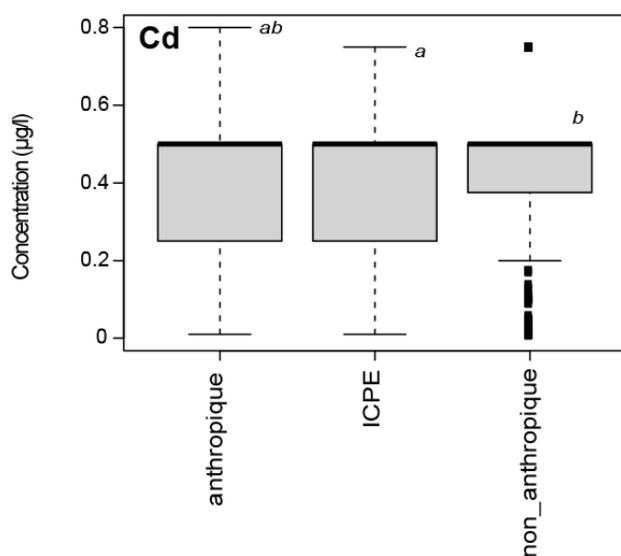
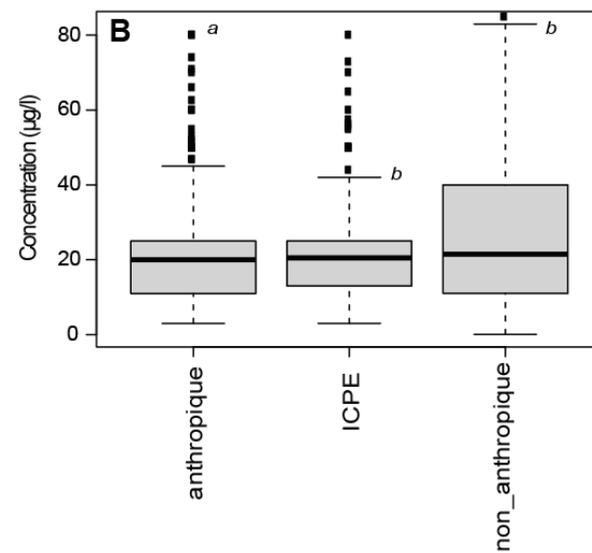
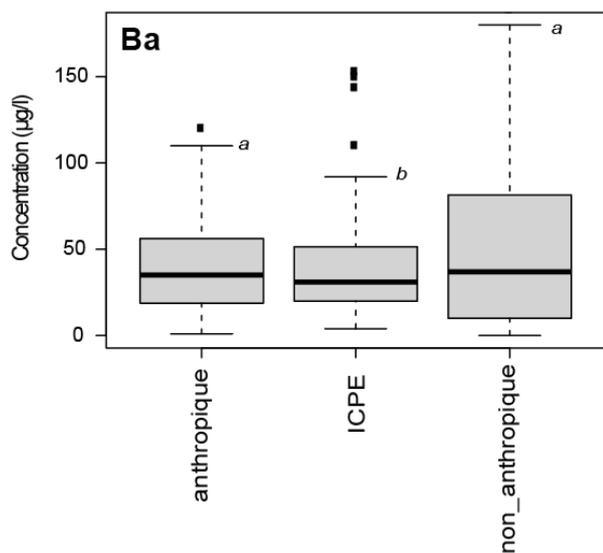
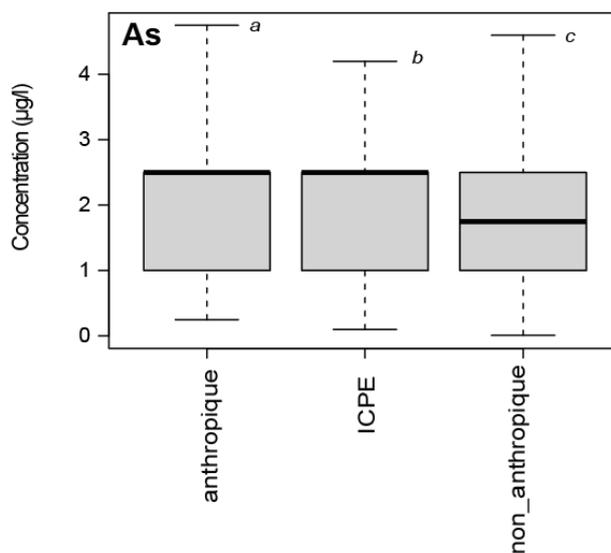
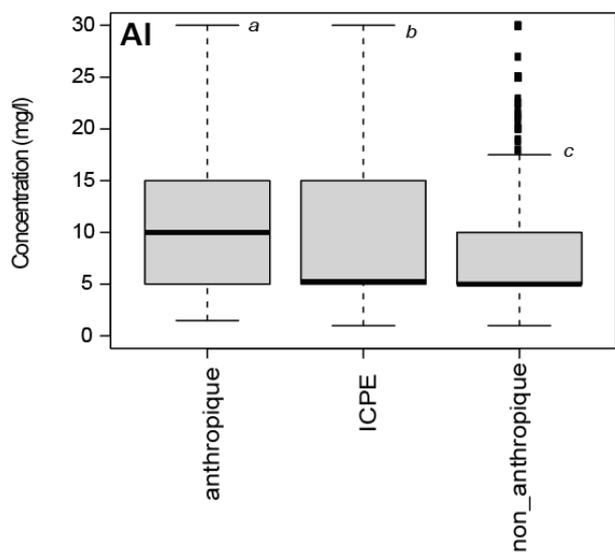
Une distribution particulière des concentrations en Ni est définie pour les catégories « ICPE » et « non anthropique ». La majorité des concentrations en Ni rattachées à ces deux catégories sont égales à la LQ ce qui aboutit à ce que la gamme de distribution des concentrations soit très restreinte. Cette différence de distribution explique que les catégories « ICPE » et « non anthropique » se distinguent significativement de la catégorie « anthropique ».

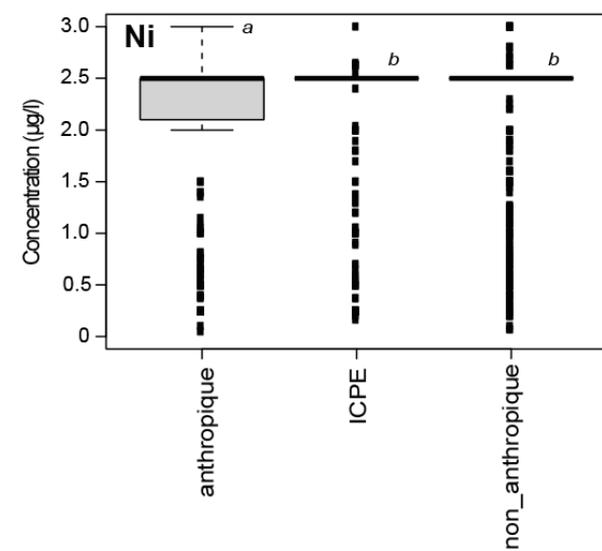
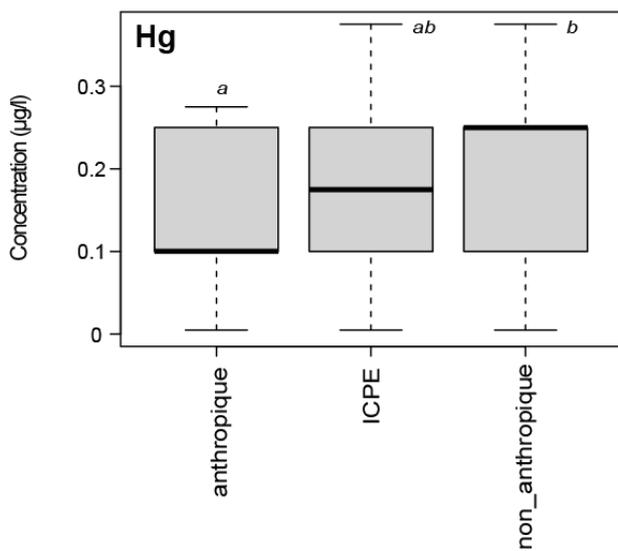
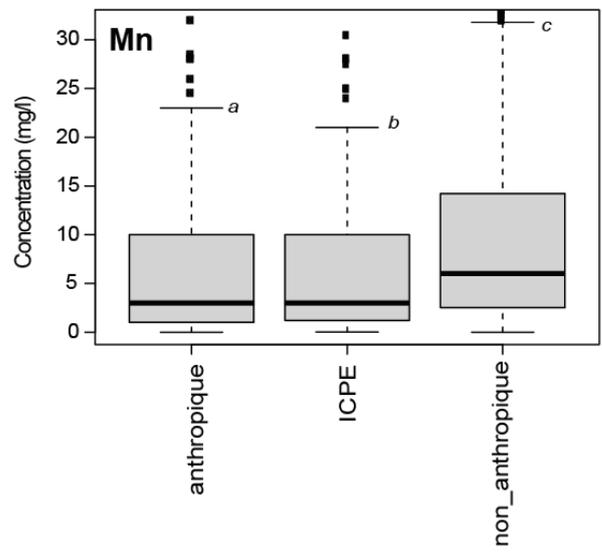
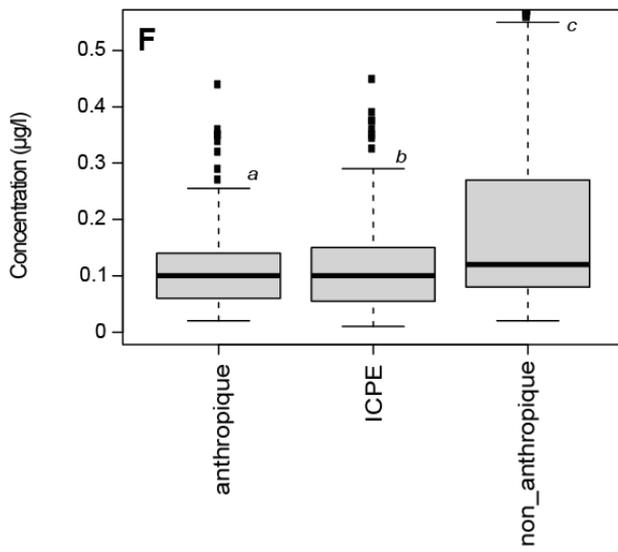
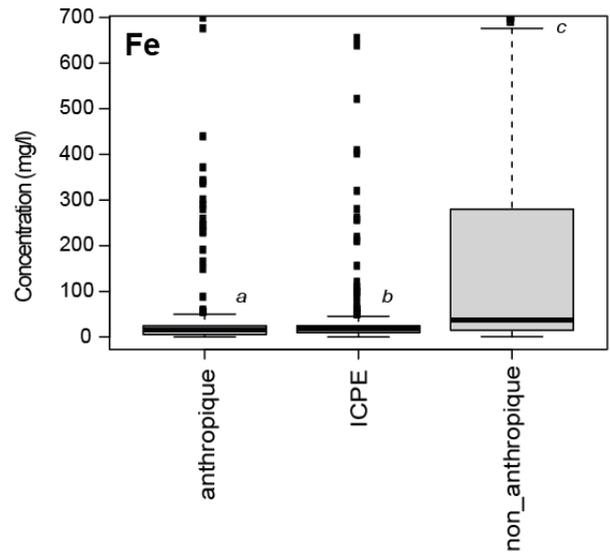
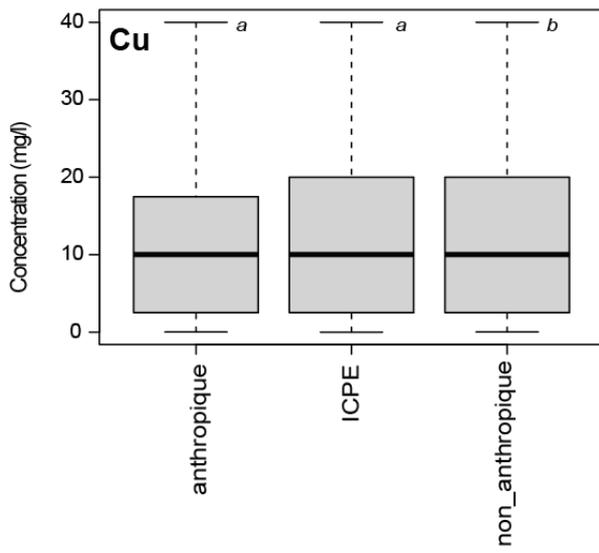
La concentration en Se dans les points d'eau de la catégorie « ICPE » est significativement plus élevée que celle mesurée dans les points d'eau appartenant aux deux autres classes. De plus, la catégorie « non anthropique » est significativement différente de la catégorie « anthropique » indiquant que les concentrations en Se dans les points d'eau influencés par une source de contamination anthropique ponctuelle hors site ICPE sont plus faibles que celles mesurées dans les points d'eau qui ne sont pas influencés par une source de contamination anthropique ponctuelle.

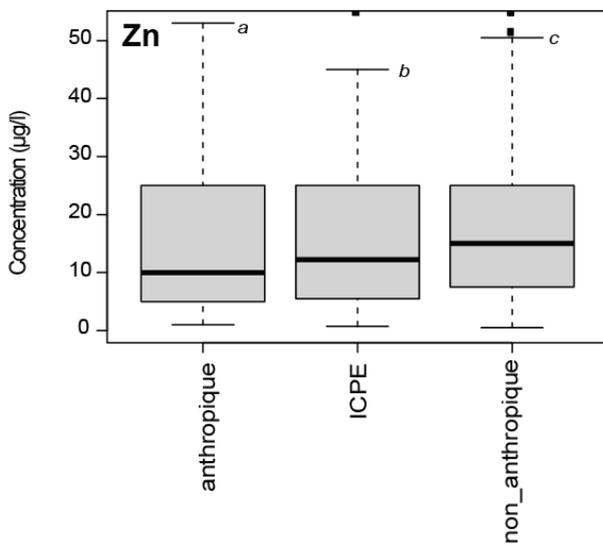
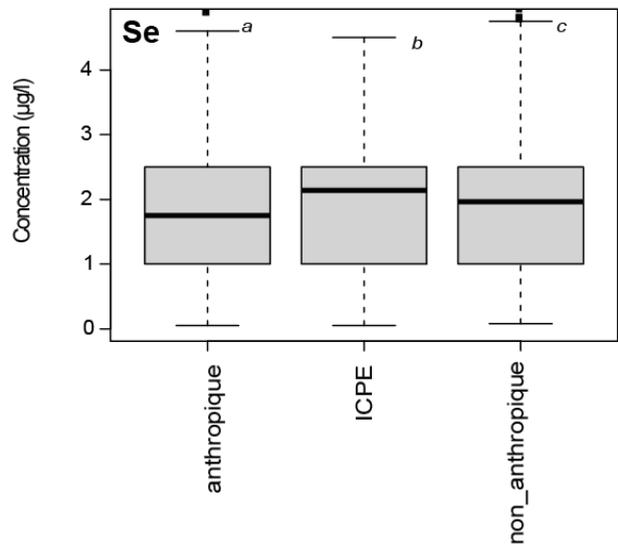
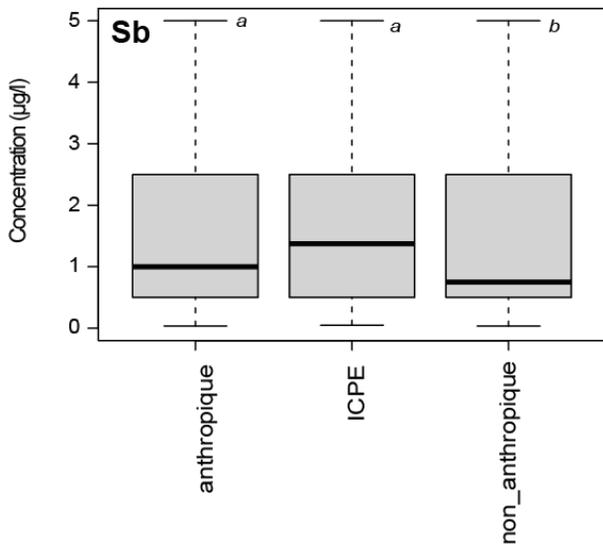
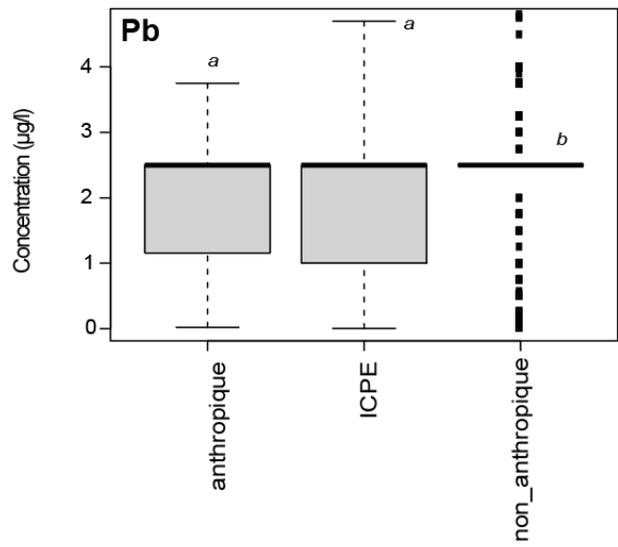
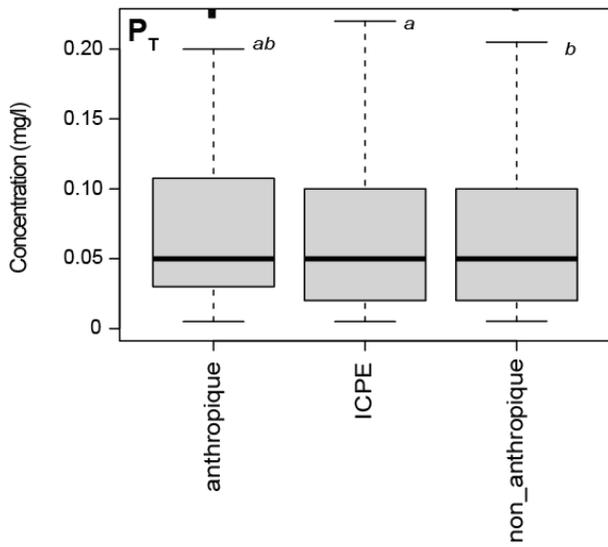
Des résultats identiques ont été obtenus pour le Cl et le SO₄. Ainsi, les concentrations en Cl et en SO₄ sont plus élevées dans les points d'eau situés à proximité d'au moins un site ICPE. Aucune différence n'est calculée entre les catégories « anthropique » et « non anthropique ».

Dans le cas du NO₃, les concentrations dans les points d'eau situés à proximité des sites ICPE sont également plus élevées que dans les autres points d'eau. Toutefois, pour cet élément, les concentrations sont significativement plus élevées dans les points d'eau situés à proximité d'un site référencé dans BASIAS hors site ICPE comparativement aux points d'eau non influencés.

Les points d'eau non influencés ont les concentrations les plus élevées en NH₄ comparativement aux autres points d'eau.







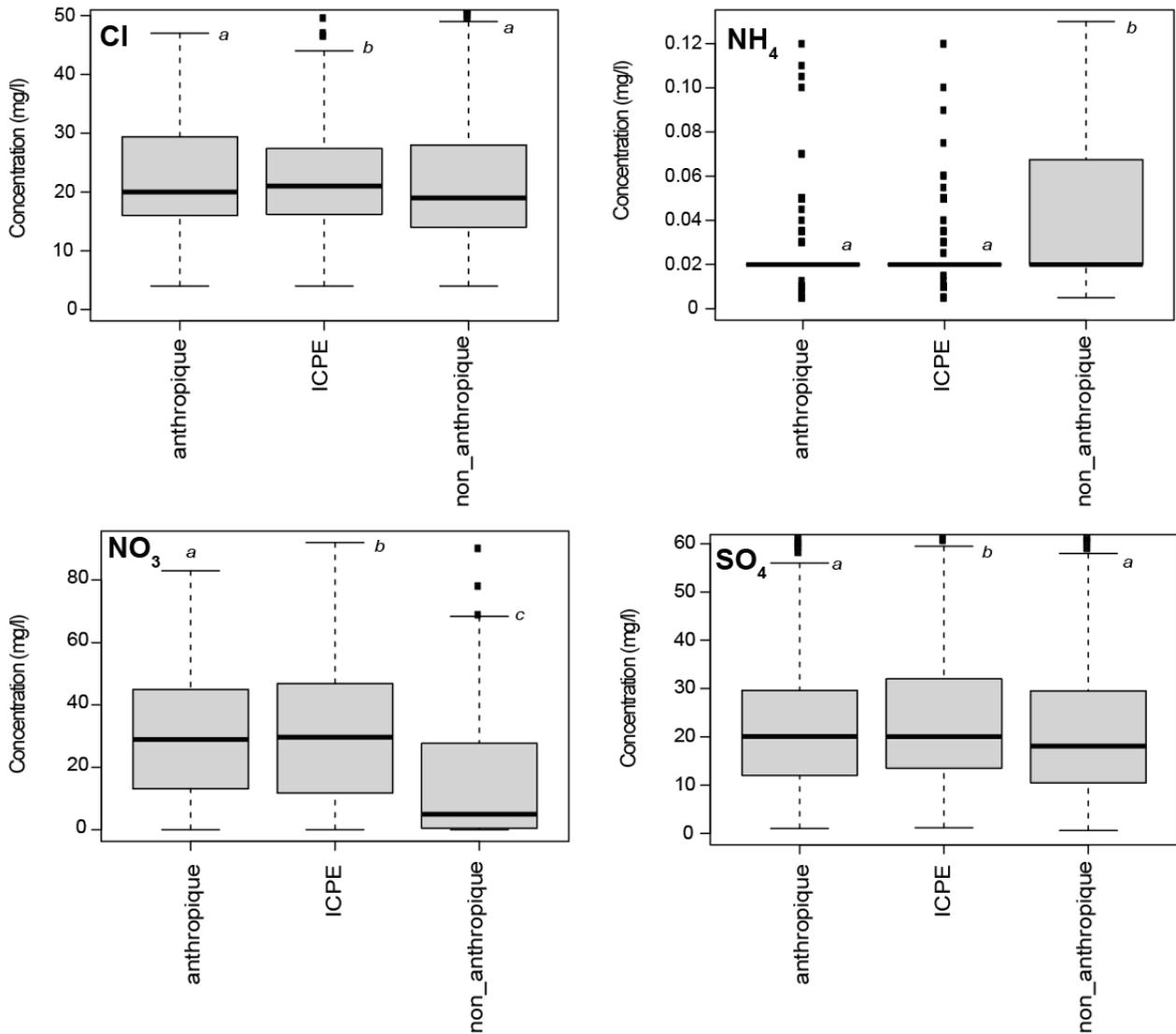


Illustration 59 : Concentrations en éléments majeurs, mineurs et traces selon la présence d'une source de contamination anthropique ponctuelle dans le bassin versant dans le domaine du Bassin parisien. La barre indique la médiane et les carrés correspondent aux mesures supérieures au troisième quartile ou inférieures au premier quartile. Les lettres symbolisent les résultats du test de Kruskal-Wallis puis du test post hoc de Nemenyi (p -value < 0,05).

Massif armoricain

Les résultats obtenus pour le Massif armoricain sont présentés dans l'illustration 60 montrant la variation de la distribution de la concentration en éléments majeurs, mineurs et traces en fonction de la proximité d'une source de contamination ponctuelle.

Le traitement statistique a permis de mettre en évidence qu'il n'y a pas de différence entre les trois catégories « anthropique », « ICPE » et « non anthropique » pour le Cd, le Cr, le Hg, le Ni et le NH₄. Pour les autres éléments, une catégorie diffère significativement d'au moins une autre. Toutefois, ces différences varient suivant les éléments considérés.

Dans le cas de l'Al, du Cu et du Sb, les trois catégories diffèrent significativement les unes des autres. Plus précisément, les concentrations de ces trois éléments sont plus élevées dans les points d'eau non influencés par une activité anthropique pouvant générer une contamination ponctuelle. Au sein des points d'eau situés à proximité d'une source de contamination anthropique ponctuelle, les points d'eau situés à proximité d'un site ICPE ont une concentration en Al, Cu, et Sb plus élevée que les autres points d'eau.

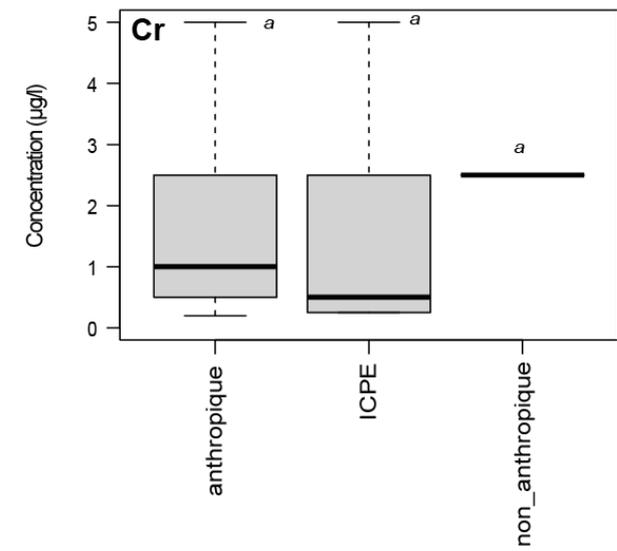
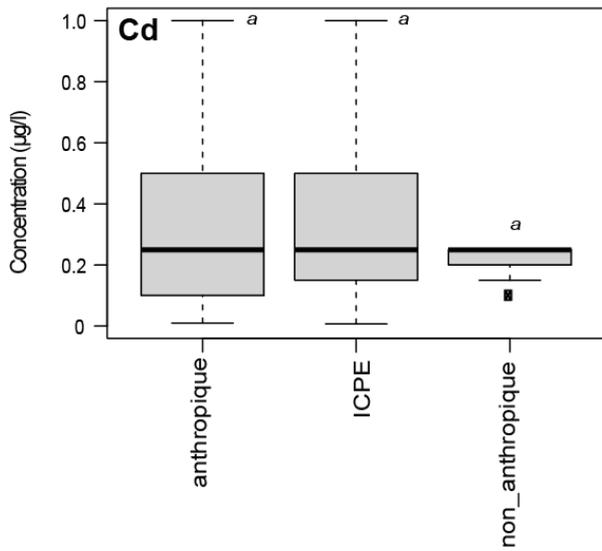
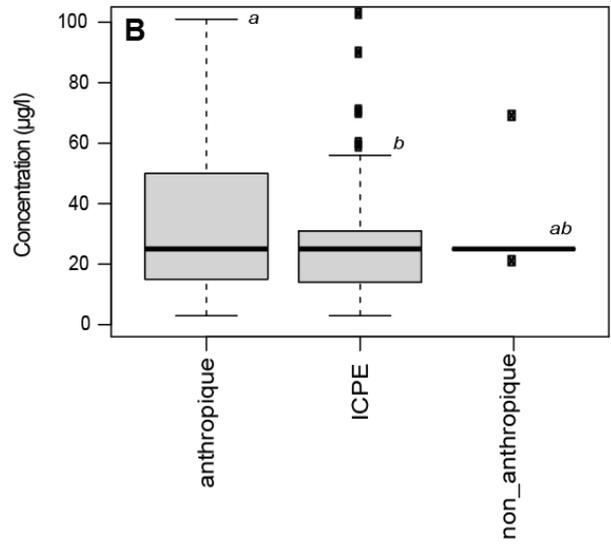
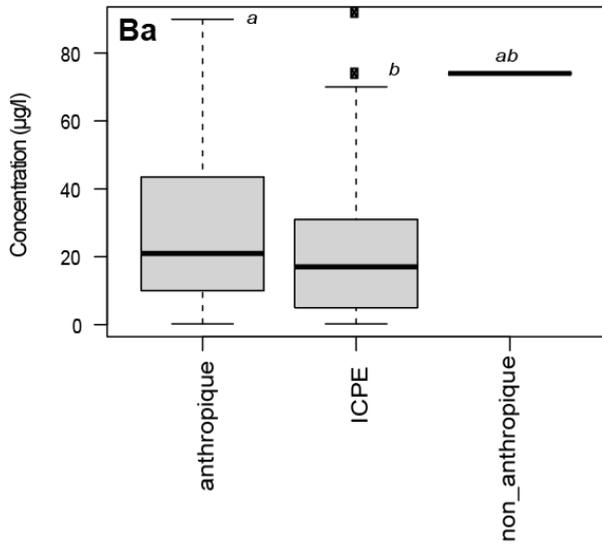
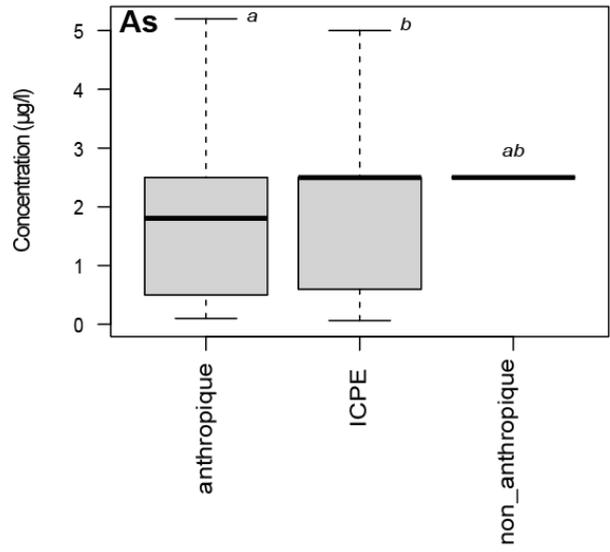
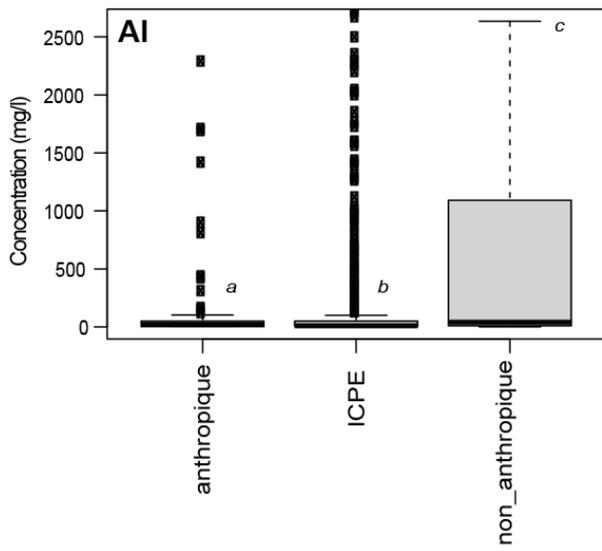
Les concentrations en F, Cl et SO₄ sont également plus élevées dans les points d'eau non influencés par une activité anthropique pouvant générer une contamination ponctuelle. Toutefois, pour ces trois éléments à l'inverse du résultat obtenu pour l'Al, le Cu et le Sb, les concentrations sont plus élevées dans les points d'eau appartenant à la catégorie « anthropique » que dans les points d'eau de la catégorie « ICPE ».

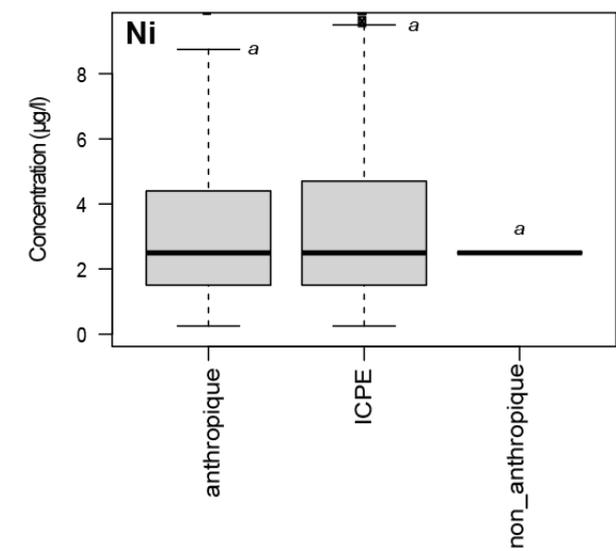
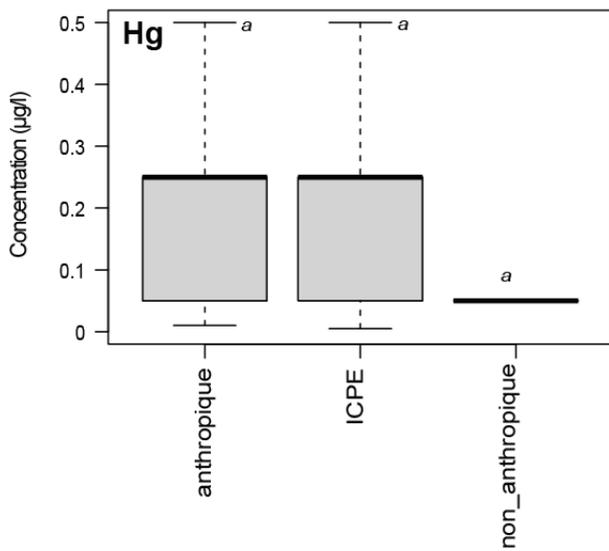
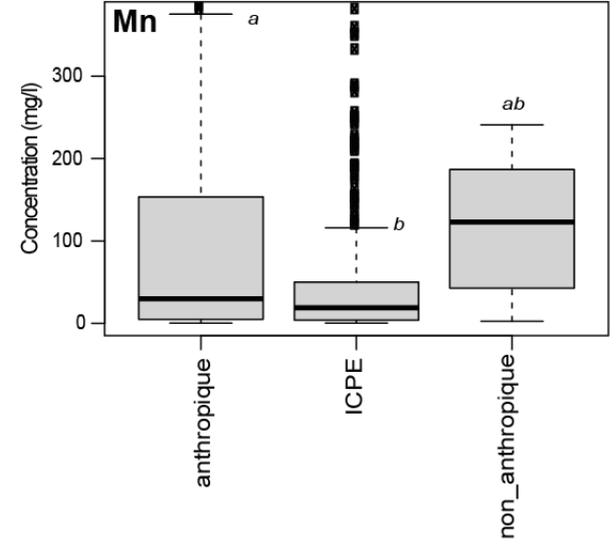
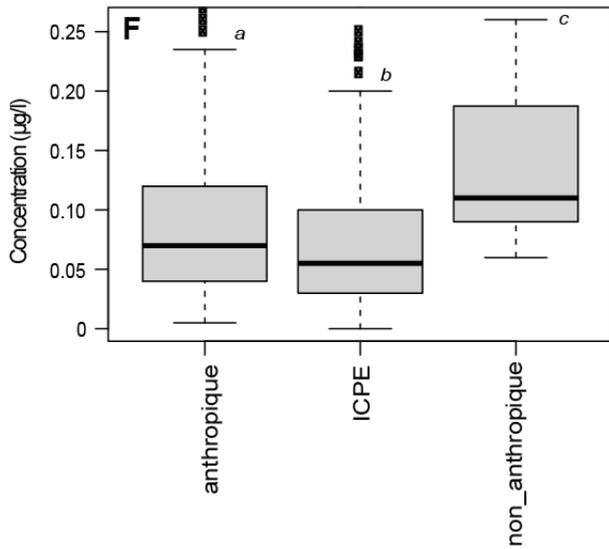
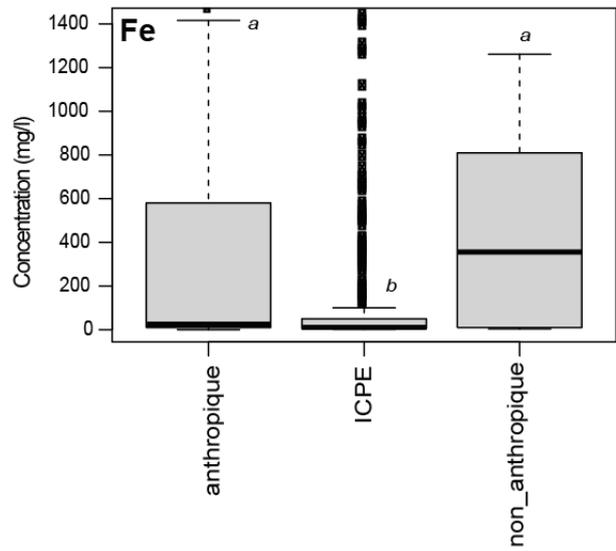
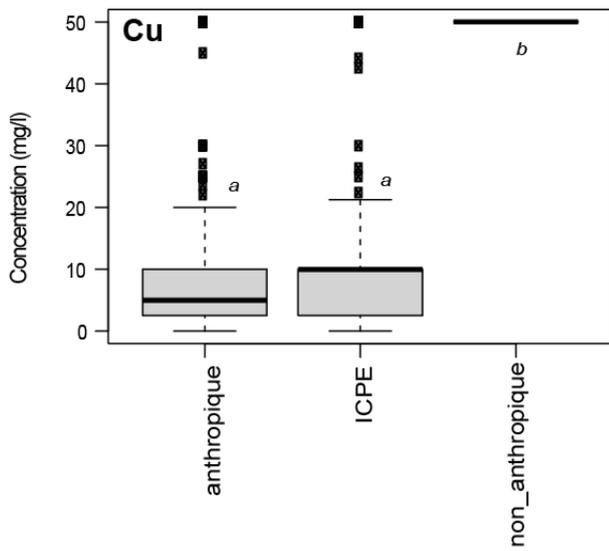
Les points d'eau non influencés par une source de contamination anthropique ponctuelle possèdent également des concentrations plus élevées en Pb, Se et Zn comparativement aux autres points d'eau. Le traitement statistique montre qu'aucune différence n'est détectée entre les points d'eau appartenant à la catégorie « ICPE » et ceux de la catégorie « anthropique » pour ces trois éléments.

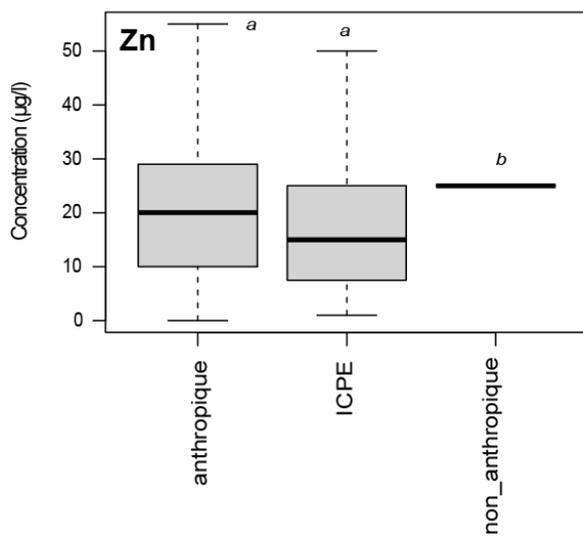
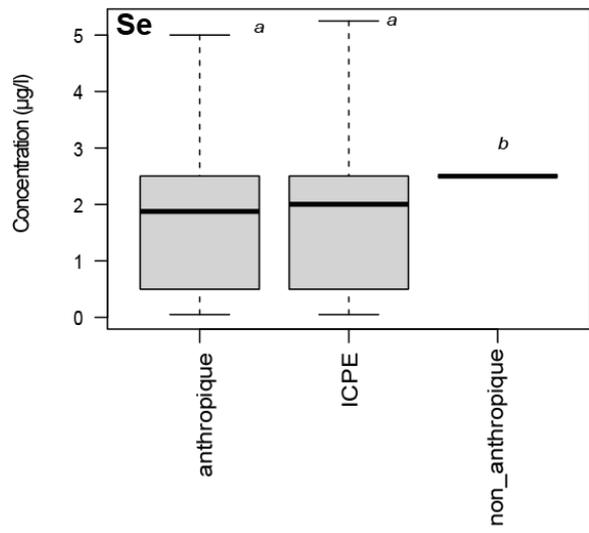
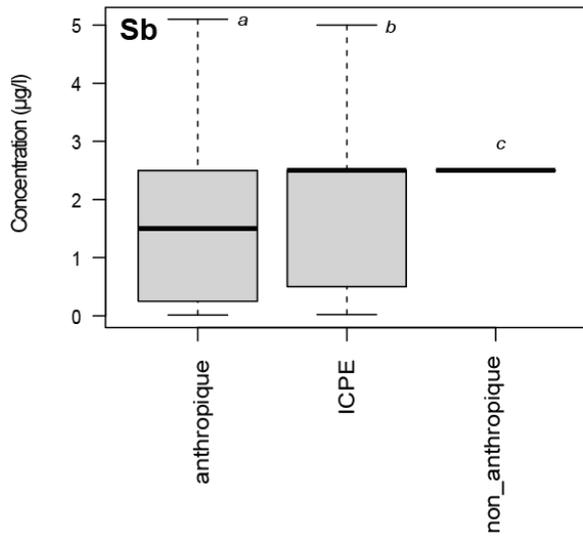
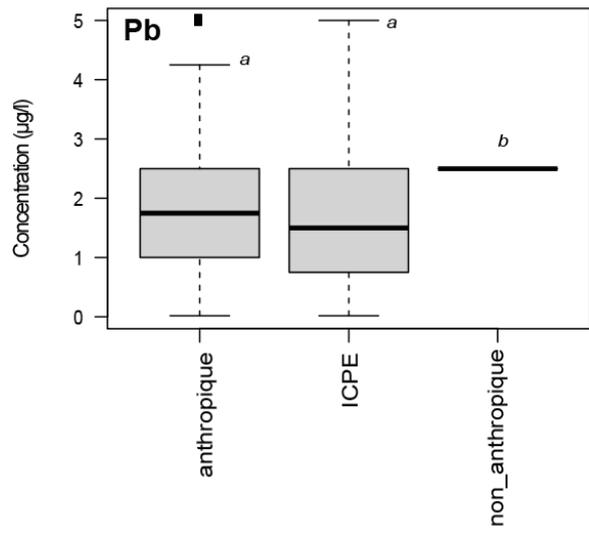
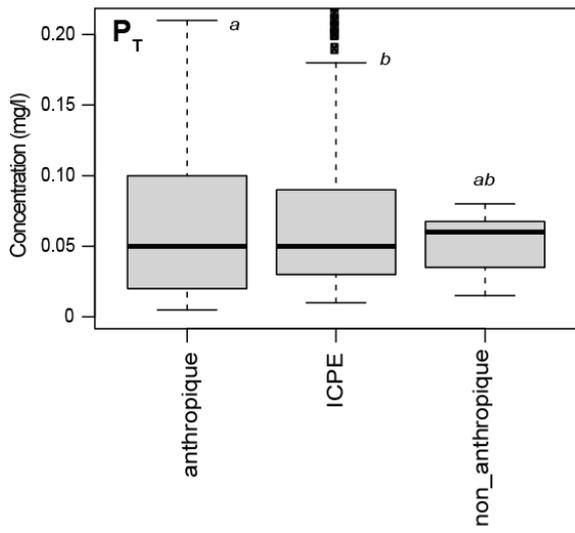
Les concentrations en As et en B sont significativement plus élevées dans la catégorie « ICPE » et la catégorie « anthropique ». La catégorie « non anthropique » ne se distingue pas de ces catégories.

Un résultat inverse est obtenu pour le Ba, le Fe, le Mn et le P_T. Pour ces éléments, les concentrations sont significativement plus élevées dans les points d'eau situés à proximité d'un site ICPE comparativement à celles mesurées dans les points d'eau situés à côté d'une autre source de contamination ponctuelle. Pour ces éléments, les concentrations mesurées dans les points d'eau non influencés par une source de contamination anthropique ponctuelle ne sont pas significativement différentes de celles mesurées dans les points d'eau influencés.

Les points d'eau non influencés par une source de contamination anthropique ponctuelle ainsi que ceux situés à proximité d'un site ICPE ne peuvent être distingués les uns des autres sur la base de la concentration en NO₃. Une différence entre ces points d'eau et ceux appartenant à la catégorie « anthropique » est toutefois observée. Ainsi, les concentrations en NO₃ plus faibles sont mesurées dans les points d'eau situés à proximité d'une source de contamination anthropique ponctuelle, hors site ICPE, comparativement aux autres points d'eau.







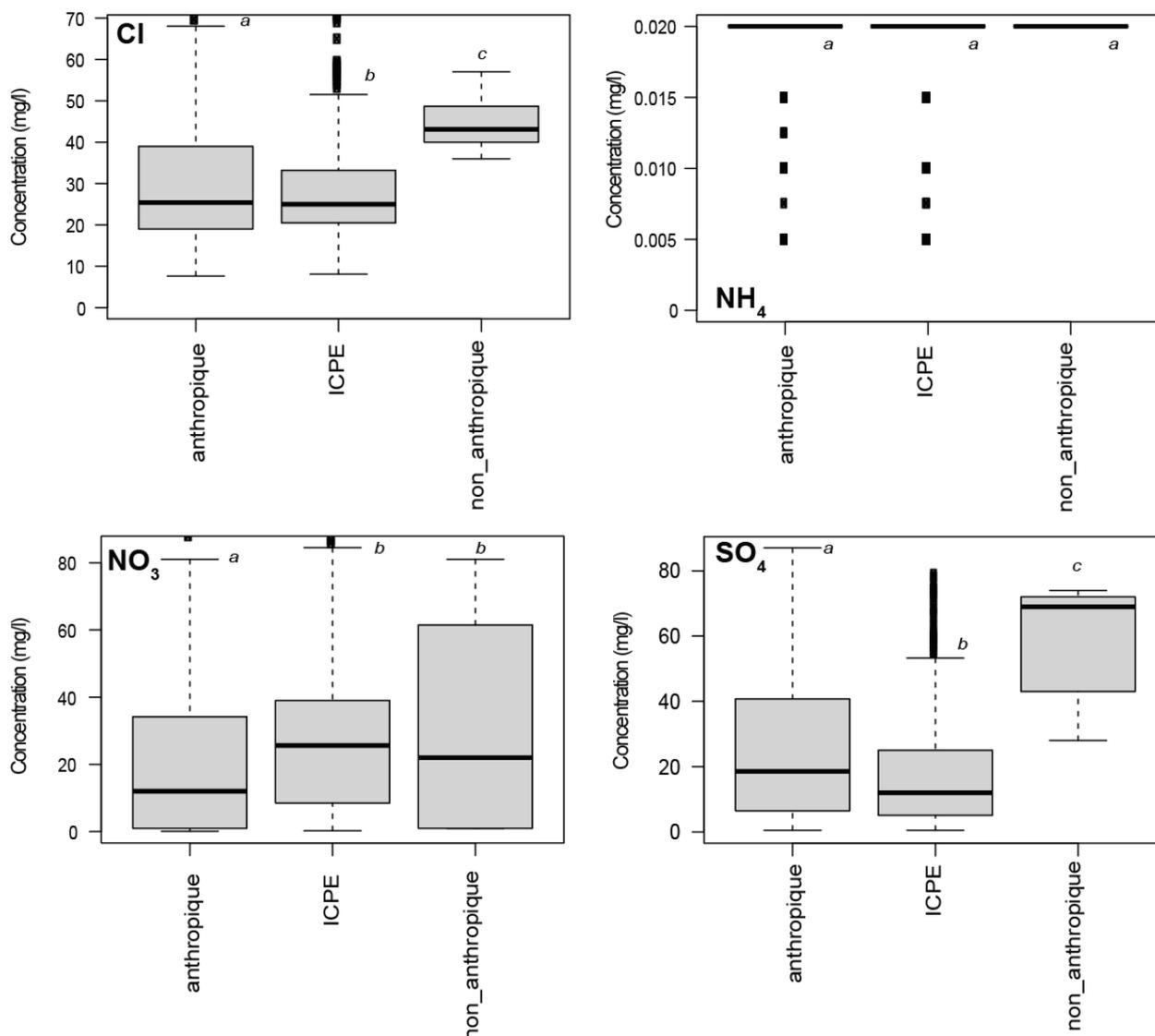


Illustration 60 : Concentrations en éléments majeurs, mineurs et traces selon la présence d'une source de contamination anthropique ponctuelle dans le bassin versant dans le domaine du Massif Armorcain. La barre indique la médiane et les carrés correspondent aux mesures supérieures au troisième quartile ou inférieures au premier quartile. Les lettres symbolisent les résultats du test de Kruskal-Wallis puis du test post hoc de Nemenyi (p -value <0.05).

6.2. DETERMINATION DES ENTITES HYDROGEOCHIMIQUES

La deuxième étape de la tâche dévolue aux traitements statistiques des données a été centrée sur la comparaison de la distribution des concentrations en éléments majeurs, mineurs et traces en fonction des différents contextes lithologiques retenus pour caractériser plus précisément chacun des trois domaines étudiés (Massif central, Bassin parisien et Massif armoricain) et définir les entités hydrogéochimiques de travail.

Dans le cas des domaines Massif central et Massif armoricain, les relevés d'indice minier ont également été utilisés pour trier les données de concentration extraites de la base de données ADES. Ce traitement a eu pour but de déterminer si les concentrations en éléments majeurs,

mineurs et traces sont significativement différentes dans les points d'eau situés dans un contexte lithologique où des roches contenant des quantités significatives de métaux traces ont été détectées.

Chacune de ces sources d'informations a été utilisée pour construire des variables explicatives discrètes permettant d'attribuer une propriété catégorielle aux mesures de concentrations en éléments majeurs, mineurs et traces extraites d'ADES. Puis des traitements statistiques univariés et bivariés hiérarchisés ont été employés pour déterminer si la distribution des concentrations entre ces catégories diffère significativement ou non. Les traitements statistiques ont été réalisés indépendamment pour chacune des variables discrètes. Les résultats obtenus pour chacune de ces variables caractérisant le contexte lithologique est présenté ci-dessous

Cette démarche a servi de base au regroupement des données selon leurs contextes lithologiques pour pouvoir calculer les concentrations de référence tenant compte du fond hydrogéochimique (Chapitre 7).

6.2.1. Lithologie

Afin de distinguer l'influence de la lithologie sur les concentrations en éléments majeurs, mineurs et traces, des traitements statistiques ont été mis en place afin de comparer la distribution des concentrations, pour chaque élément, entre les différents contextes lithologiques au sein d'un même domaine.

Pour les trois domaines utilisés pour diviser le territoire Loire-Bretagne (Massif central, Bassin parisien et Massif armoricain), des variables explicatives discrètes ont été élaborées pour définir le contexte lithologique et combinées avec les données sur les concentrations en éléments majeurs, mineurs et traces extraites de la base de données ADES à l'échelle du point d'eau. Les trois domaines possédant des propriétés lithologiques distinctes, des variables explicatives discrètes décrivant les contextes lithologiques ont été élaborées pour chacun des trois domaines. Pour la création de ces variables, un travail de synthèse de différentes sources d'informations sur la lithologie a été réalisé. Les variables explicatives discrètes élaborées pour les domaines Massif central, Bassin parisien et Massif armoricain sont détaillées ci-après.

Dans le cas du Massif central (Illustration 61), une première variable explicative discrète qui décrit la lithologie simplifiée a été élaborée. Elle a été construite en considérant les 5 systèmes lithologiques suivants : i) le système alluvial, ii) le système sédimentaire, iii) le système de socle (divers socles cristallins d'étendue limitée) et iv) le système de socle régional du Morvan et v) le système volcanique. Dans cette première variable, chaque système correspond à une catégorie. Un test statistique univarié non paramétrique, test de Kruskal-Wallis, a été réalisé pour comparer la distribution des concentrations, pour chaque élément, entre les différents contextes lithologiques définis par cette première variable. L'hypothèse nulle (H_0) du test de Kruskal-Wallis est que, pour un élément donné, la distribution des concentrations ne diffère pas significativement entre les catégories définissant les contextes lithologiques. L'hypothèse alternative (H_1) est que la distribution des concentrations diffère pour au moins une des catégories. Si l'hypothèse alternative est vraie, un test post-hoc de comparaison deux à deux des catégories a été effectué. Ce test prend en compte la correction de Nemenyi.

Dans le cas où l'hypothèse alternative est vraie, la description de chacun des cinq systèmes lithologiques a été raffinée en détaillant les entités lithologiques qui les composent. Les entités lithologiques ont été élaborées soit sur la nature des roches soit sur l'origine de la formation géologique. Au total pour les cinq systèmes lithologiques, il a été possible de définir 18 entités lithologiques (« Alluvial », « Bassin stéphanois », « Emblaves », « Formation superficielles », « Gouzon », « Limagnes », « Plutons », « Roches métamorphiques », « Roches

orthogneissiques », « Formations non définies », « Cantal », « Cezallier », « Deves », « Puys », « Sancy Doré », « Sédiments et Volcanites », « Sioule » et « Velay »). Ces entités ont été rassemblées au sein d'une seconde variable explicative discrète imbriquée dans la première variable explicative discrète. Un test statistique bivarié non paramétrique, test de Kruskal-Wallis hiérarchisé, a été réalisé pour comparer la distribution des concentrations, pour chaque élément, selon les informations fournies par ces deux variables explicatives. L'hypothèse nulle (H_0) du test est que, pour un élément donné, la distribution des concentrations ne diffère pas significativement entre les entités lithologiques présentes au sein d'un système lithologique. L'hypothèse alternative (H_1) est que la distribution des concentrations diffère pour au moins une des entités lithologiques au sein d'un système lithologique. Si l'hypothèse alternative est vraie, un test post-hoc de comparaison deux à deux des entités a été effectué. Ce test prend en compte la correction de Nemenyi.

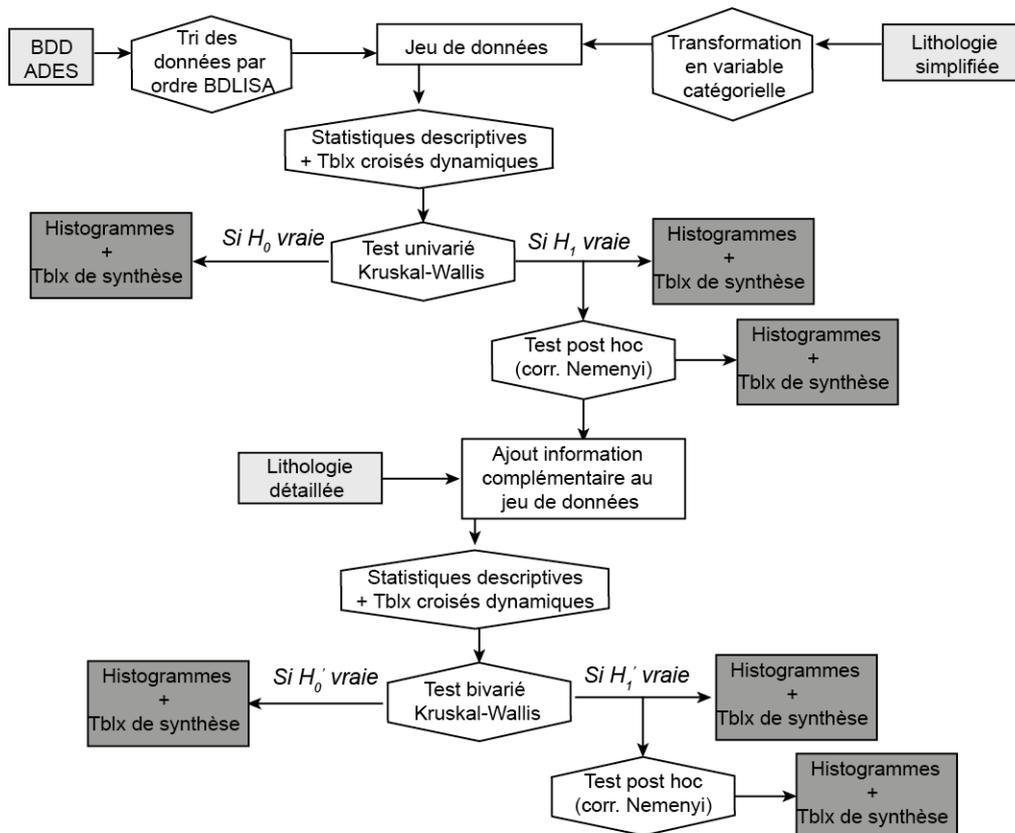


Illustration 61 : Algorithme de traitements statistiques de traitements des données pour identifier l'influence du contexte lithologique sur la concentration en éléments majeurs, mineurs et traces dans le domaine Massif central.

Une approche similaire a été employée pour le domaine Bassin parisien (Illustration 62). La première variable explicative discrète élaborée décrit la lithologie simplifiée du Bassin parisien. Six systèmes lithologiques sont définis : i) le système alluvial, ii) le système carbonaté, iii) le système sédimentaire, iv) le système sédimentaire mixte, v) le système silicaté et vi) le système non défini. Dans cette première variable, chaque système correspond à une catégorie. Un test de Kruskal-Wallis a été réalisé pour comparer la distribution des concentrations, pour chaque élément, entre les différents systèmes lithologiques définies par cette première variable. L'hypothèse nulle (H_0) du test est que, pour un élément donné, la distribution des concentrations ne diffère pas significativement entre les catégories tandis que l'hypothèse alternative (H_1) est que la distribution des concentrations diffère pour au moins une des catégories. Si l'hypothèse

alternative est vraie, un test post-hoc de comparaison deux à deux des catégories a été effectué. Ce test prend en compte la correction de Nemenyi.

Dans le cas où l'hypothèse alternative est vraie, une information complémentaire (les entités BDLISA de niveau 1) a été associée à chacun des systèmes lithologiques. Les entités BDLISA niveau 1 ont été rassemblées au sein d'une seconde variable explicative discrète imbriquée dans la première variable explicative discrète. Ainsi, chaque entité BDLISA niveau 1 constitue une catégorie dans la seconde variable explicative discrète. Pour comparer la distribution des concentrations, pour chaque élément, selon les informations fournies par ces deux variables explicatives, un test de Kruskal-Wallis hiérarchisé a été réalisé. Si la distribution des concentrations ne diffère pas significativement entre les entités BDLISA niveau 1 présentes au sein d'un système lithologique, l'hypothèse nulle (H_0') du test est vraie. Si la distribution des concentrations diffère pour au moins une des entités BDLISA niveau 1 au sein d'un système lithologique, l'hypothèse alternative (H_1') est vraie. Si l'hypothèse alternative est vraie, un test post-hoc de comparaison deux à deux des entités a été effectué. Ce test prend en compte la correction de Nemenyi.

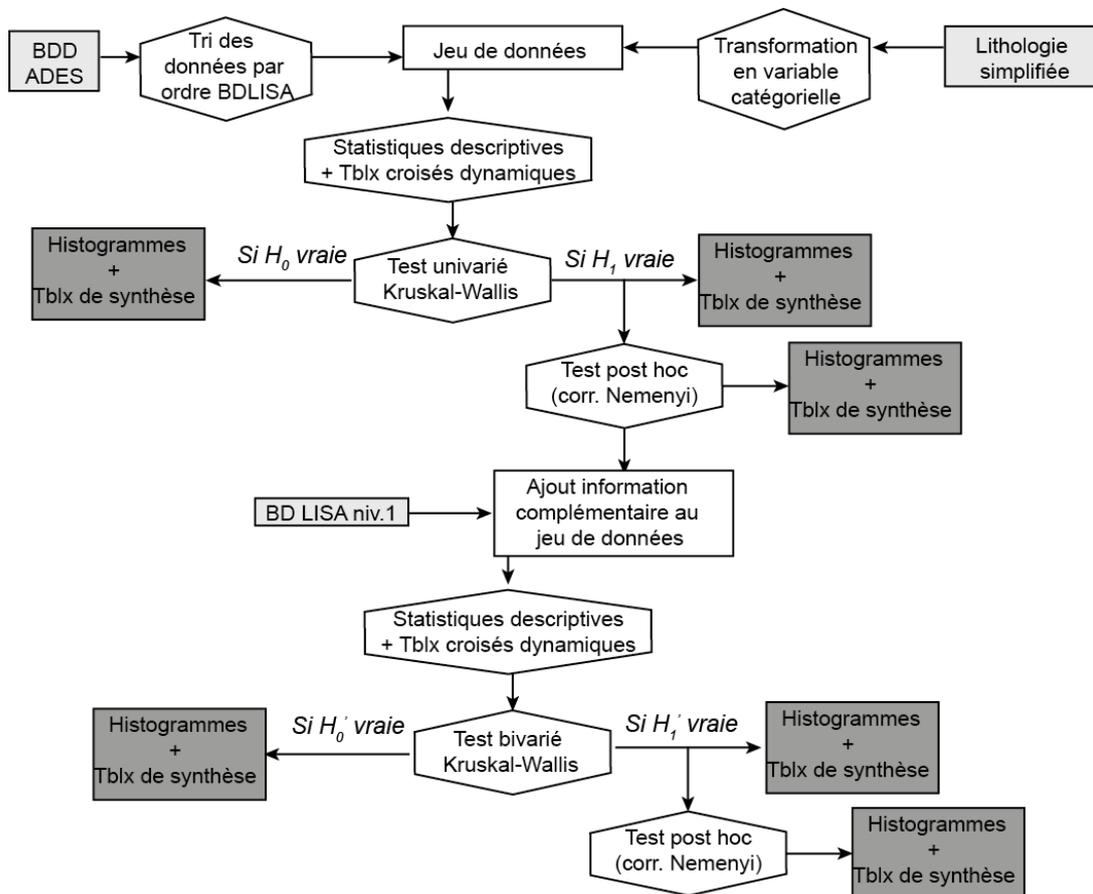


Illustration 62 : Algorithme de traitements statistiques de traitements des données pour identifier l'influence du contexte lithologique sur la concentration en éléments majeurs, mineurs et traces dans le domaine Bassin parisien.

Pour le domaine Massif armoricain, il a été possible d'utiliser directement une seule variable explicative discrète car une information suffisamment synthétique sur la lithologie est disponible (Illustration 63). Le domaine du Massif armoricain a pu être divisé en 9 systèmes lithologiques distincts : systèmes carbonatés, formations superficielles, plutons, plutons cadomiens, plutons, systèmes varisques, roches métamorphiques, roches orthogneissiques, sédiments et volcanites

et socles cadomiens. Chacun de ces systèmes lithologiques constitue une catégorie au sein de la variable explicative discrète.

Un test de Kruskal-Wallis univarié a été réalisé pour comparer la distribution des concentrations, pour chaque élément, entre les différentes catégories de la variable explicative. L'hypothèse nulle (H_0) du test est que, pour un élément donné, la distribution des concentrations ne diffère pas significativement entre les catégories. A l'inverse, l'hypothèse alternative (H_1) est que la distribution des concentrations diffère pour au moins une des catégories. Si l'hypothèse alternative est vraie, un test post-hoc de comparaison deux à deux des catégories a été effectué. Ce test prend en compte la correction de Nemenyi.

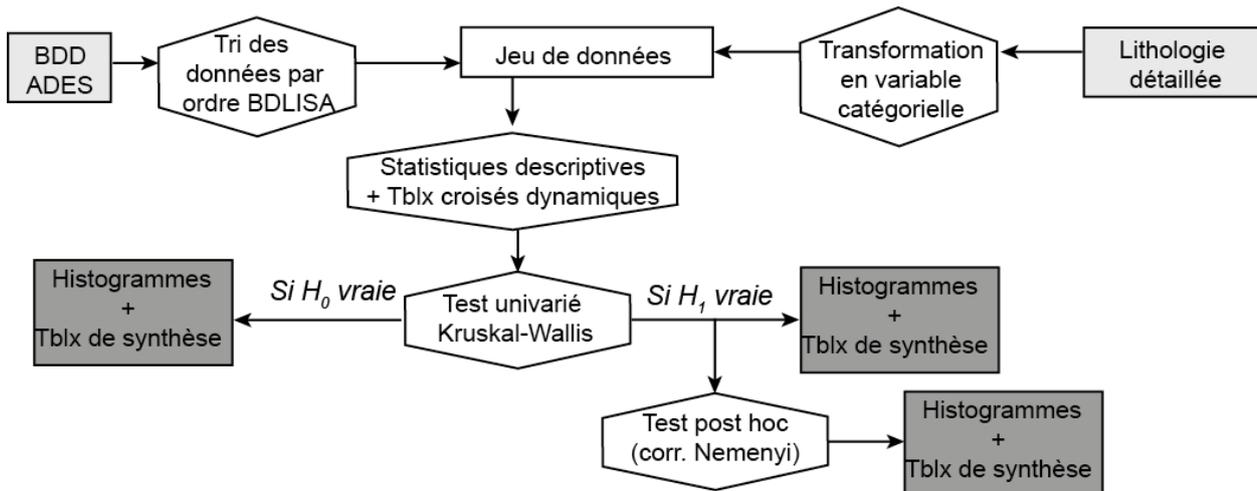


Illustration 63 : Algorithme de traitements statistiques de traitements des données pour identifier l'influence du contexte lithologique sur la concentration en éléments majeurs, mineurs et traces dans le domaine du Massif armoricain.

Les résultats obtenus pour les domaines du Massif central (Illustration 64), du Bassin parisien (Illustration 65) et du Massif armoricain (Illustration 66) sont présentés ci-dessous.

Massif central

Pour l'aluminium, le test post-hoc indique une similitude des distributions statistiques entre les échantillons issus des systèmes alluviaux et volcaniques, tandis que les échantillons des systèmes sédimentaires, de socles ou du socle du Morvan ont une distribution statistique propre à leur lithologie. Dans le système du socle du Morvan, les échantillons se distinguent avec de fortes concentrations médianes (autour de 100 mg/l). La partie haute de la distribution des concentrations en aluminium (percentiles 90) des échantillons des systèmes sédimentaires se distinguent toutefois des autres systèmes lithologiques avec des valeurs plus élevées (> 150 mg/l).

Pour l'arsenic, le test post-hoc indique une similitude des distributions statistiques entre les échantillons issus des systèmes de socles et des systèmes volcaniques, tandis que les échantillons des systèmes sédimentaires, alluviaux ou du socle du Morvan ont une distribution statistique propre à leur lithologie. En dépit de ces différenciations, les concentrations médianes sont relativement identiques avec une valeur autour de 2,5 mg/l influencé par les valeurs de limite de quantification (LQ/2 max retenue = 1 µg/l) qui engendre un écrasement des valeurs fortes des histogrammes de distributions des concentrations. La partie haute de la distribution des concentrations en arsenic (percentiles 75 et 90) des échantillons issus du système du socle du

Morvan se distinguent toutefois avec une variance plus marquée des valeurs fortes (> 3,5 mg/l) en comparaison des autres systèmes lithologiques.

Pour le baryum, le test Post-hoc indique de multiples similitudes des distributions statistiques de différents systèmes lithologiques comme (1) entre les échantillons issus des systèmes alluviaux, volcaniques et du socle du Morvan, (2) entre les échantillons des systèmes sédimentaires et de socles ou encore (3) entre les échantillons issus des systèmes sédimentaires, volcaniques et du socle du Morvan. En dépit de ces similitudes, les systèmes alluviaux et sédimentaires présentent, pour la partie haute de la distribution des concentrations en baryum (percentiles 75 et 90) plus élevées (> 65 µg/l) que les autres systèmes lithologiques.

Pour le bore, le test Post-hoc indique de multiples similitudes (totales ou partielles) des distributions statistiques de différents systèmes lithologiques comme (1) entre les échantillons issus des systèmes sédimentaires et volcaniques, ou (2) entre les échantillons des systèmes volcaniques et de socles. Les échantillons issus des systèmes alluviaux et du socle du Morvan ont une distribution statistique propre à leur lithologie. Les échantillons issus du système du socle du Morvan se différencient par de fortes concentrations (médiane > 20 µg/l) en dépit d'une faible variance de la partie haute de la distribution des concentrations. Les systèmes alluviaux et sédimentaires se distinguent également par de fortes concentrations déterminées pour de la partie haute de la distribution des concentrations (percentile 75 > 25 µg/l et percentile 90 > 45 µg/l).

Pour le cadmium et le chrome, le test Post-hoc indique une similitude des distributions statistiques entre les échantillons issus des systèmes alluviaux et sédimentaires, ainsi qu'une similitude entre les échantillons issus des systèmes volcaniques et de socle. Les échantillons issus du système du socle du Morvan se différencient par de fortes valeurs de concentrations médianes (Cd : 0,5 µg/l ; Cr : 2,5 µg/l) et une faible variance de la distribution des concentrations en cadmium (percentiles 10 et 90 égaux aux médianes) induit par un faible nombre d'échantillons disponibles. Les valeurs de percentiles 75 correspondent à la valeur de LQ/2max retenue pour le traitement des données. Cela suggère que les distributions des concentrations en cadmium et chrome sont sensiblement influencées par les limites de quantification au sein de chacun des systèmes lithologiques.

Pour le cuivre, le test Post-hoc indique une similitude des distributions statistiques entre les échantillons issus des systèmes alluviaux, volcaniques et des échantillons issus du système du socle du Morvan. Les échantillons issus des systèmes sédimentaires et de socle ont une distribution statistique propre à leur lithologie. Les concentrations médianes s'articulent autour de deux ordres de grandeurs avec une valeur autour de 2 µg/l dans les systèmes sédimentaires, volcaniques et de socle et une valeur autour de 10 µg/l dans les systèmes alluviaux et du socle du Morvan. Cette tendance, combinée au plafonnement des valeurs de percentile 75 à 25 µg/l dans 4 des 5 systèmes lithologiques illustre l'influence des valeurs de limite de quantification (LQ/2 max retenue=10 µg/l) sur la distribution des concentrations en cuivre.

Pour le fer, le test Post-hoc indique une similitude des distributions statistiques entre les échantillons issus des systèmes sédimentaires et de socles, tandis que ceux issus des systèmes alluviaux, volcaniques et de socles ont une distribution statistique propre à leur lithologie. Les échantillons des systèmes alluviaux et du socle du Morvan présentent une concentration médiane relativement (> 15 mg/l) plus élevée en comparaison des trois autres systèmes lithologiques.

Pour le fluor, le test Post-hoc indique une similitude des distributions statistiques entre les échantillons issus des systèmes sédimentaires, volcaniques et de socle, tandis que ceux issus des systèmes alluviaux et du socle du Morvan ont une distribution statistique propre à leur lithologie. Bien que faibles, les échantillons des systèmes alluviaux se différencient des autres

systèmes lithologiques par des concentrations plus élevées (médiane > 0,10 µg/l) que les autres systèmes lithologiques.

Pour le manganèse, le test Post-hoc indique que chacun des cinq systèmes ont une distribution statistique propre à leur lithologie. Toutefois, les échantillons des systèmes alluviaux et du socle du Morvan se différencient des autres systèmes lithologiques par de plus fortes concentrations (médianes : 10 mg/l).

Pour le mercure, le test Post-hoc indique que les distributions statistiques des échantillons des systèmes sédimentaires, volcaniques, de socle et du socle du Morvan sont statistiquement identiques. Seule la distribution des échantillons issus des systèmes alluviaux se différencie des distributions des autres types lithologiques, sans présenter de concentrations sensiblement plus fortes à celles déterminées dans les systèmes sédimentaires (médiane : 0,25 µg/l). Le plafonnement des valeurs de percentile 75 à 0,25 µg/l des 5 systèmes lithologiques étudiés illustre l'influence des valeurs de limite de quantification (LQ/2 max retenue = 0,5 µg/l) sur la distribution des concentrations en mercure.

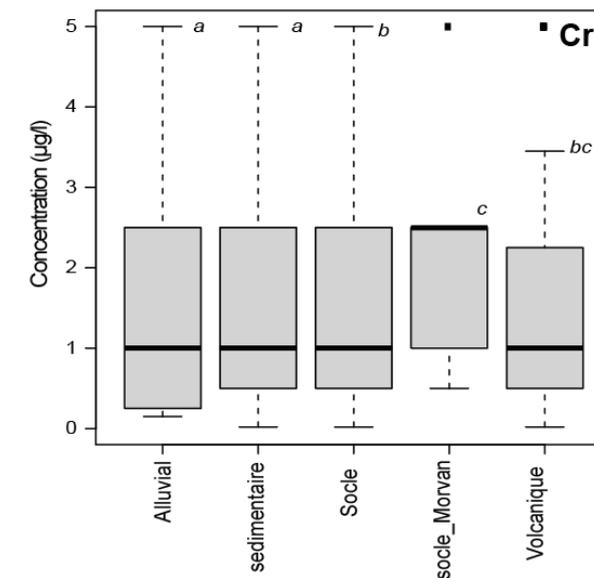
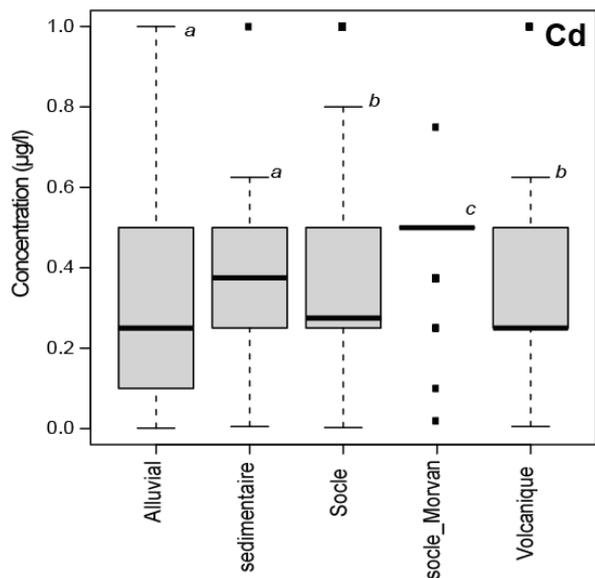
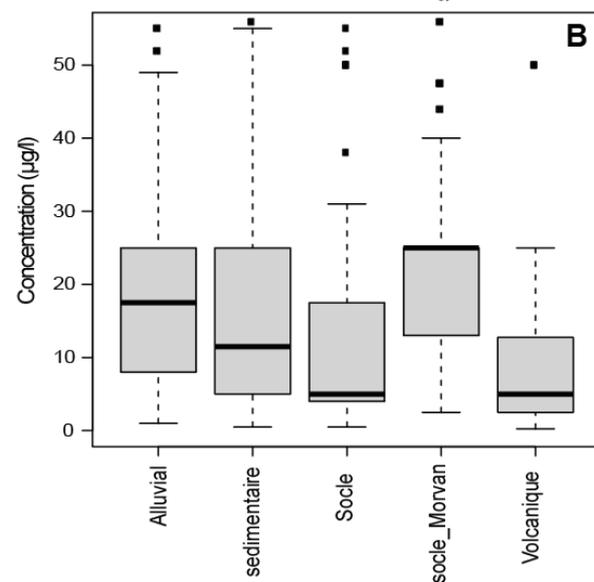
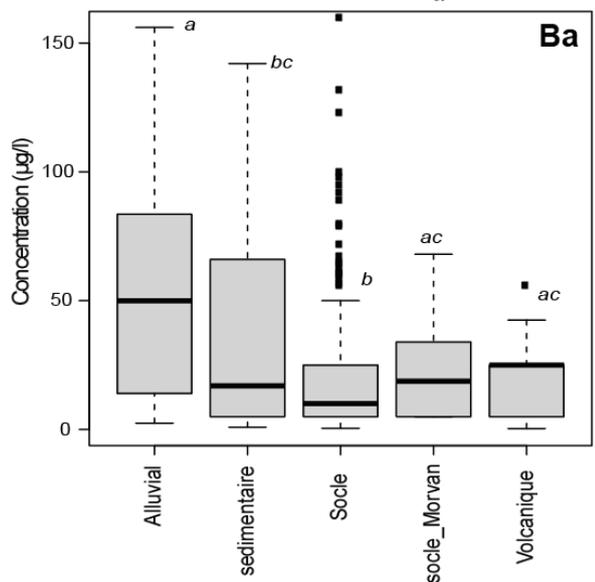
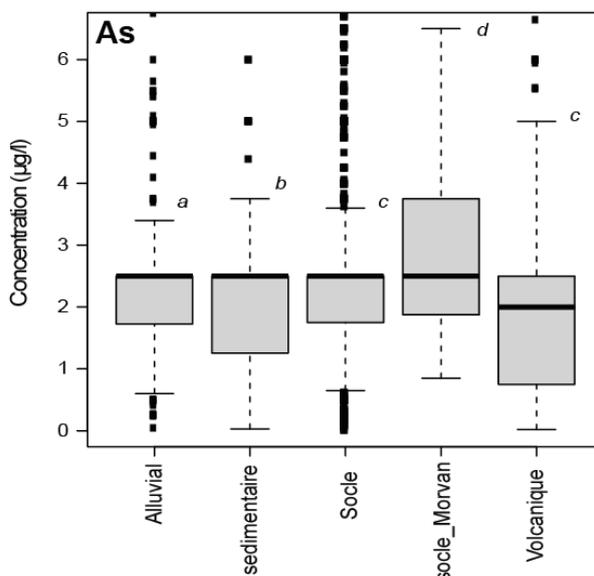
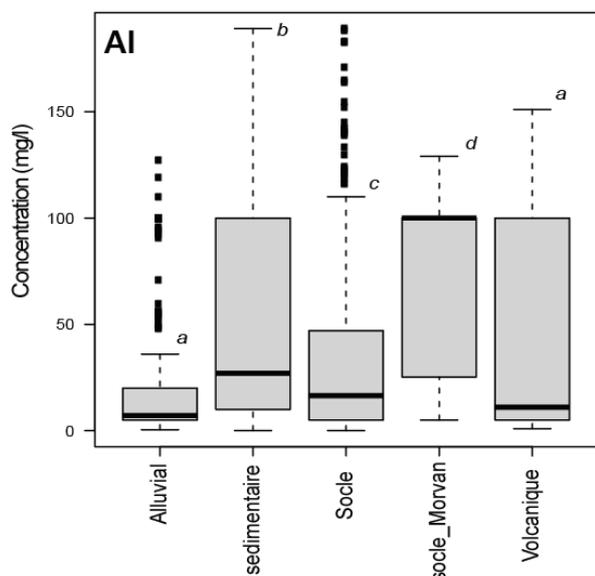
Pour le nickel, le test Post-hoc indique que les distributions statistiques des échantillons des systèmes alluviaux et sédimentaires sont statistiquement identiques, tandis que les échantillons des systèmes volcaniques, de socle ou du socle du Morvan présentent une distribution statistique propre à leur lithologie. Aucune lithologie ne se distingue par des concentrations en nickel sensiblement plus élevées. Le plafonnement des valeurs de percentile 75 à 2,5 µg/l des 5 systèmes lithologiques illustre l'influence des valeurs de limite de quantification (LQ/2 max retenue = 2 µg/l) sur la distribution des concentrations en nickel.

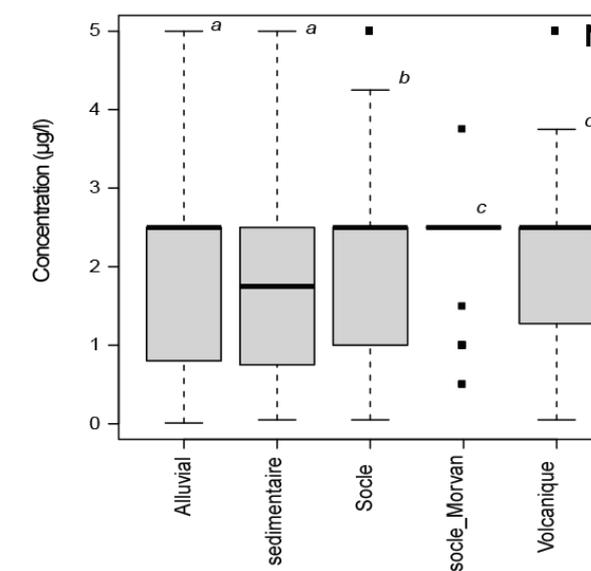
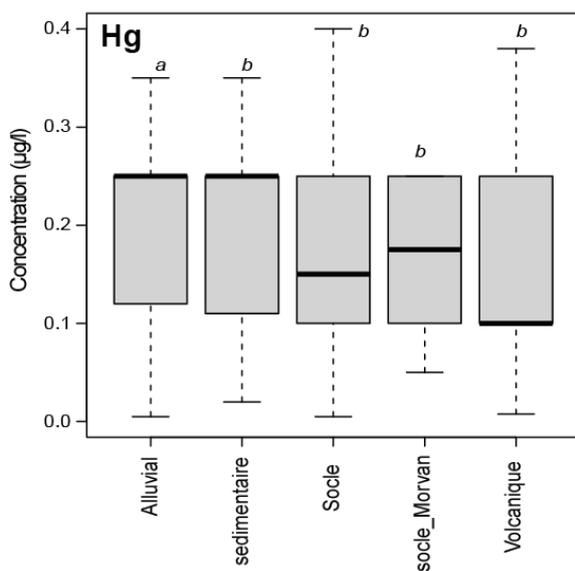
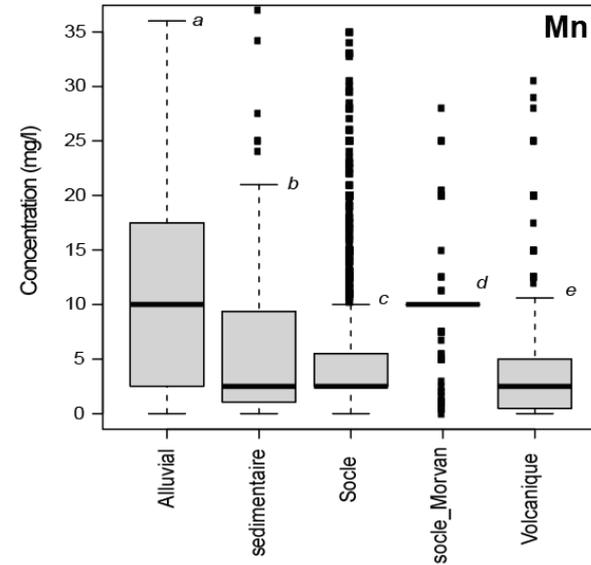
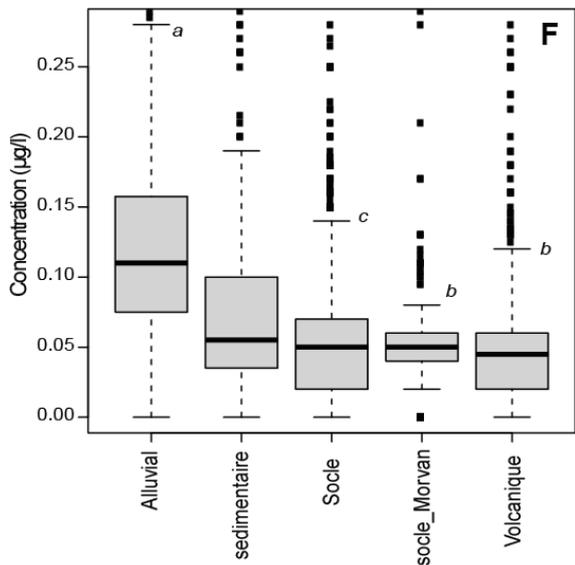
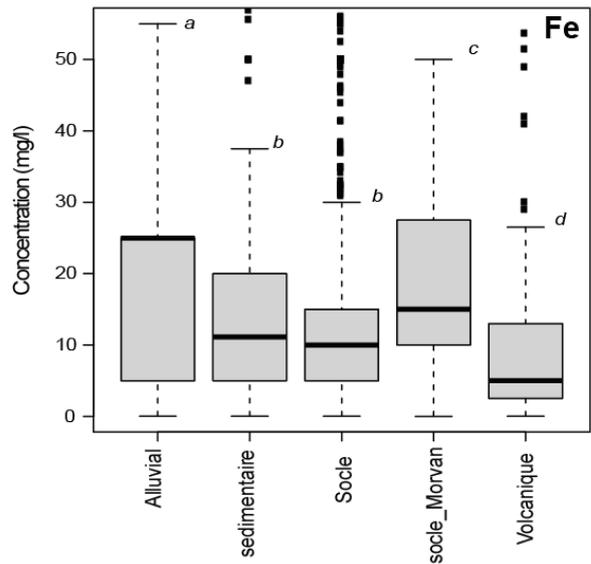
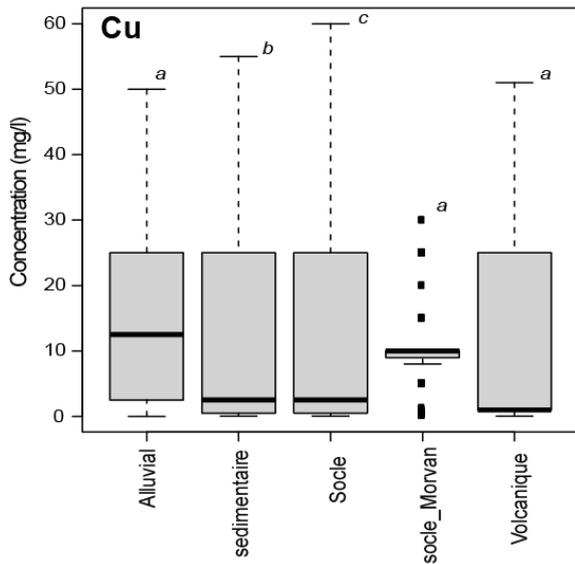
Pour le phosphore total, le test Post-hoc indique que les systèmes sédimentaires et ceux des systèmes alluviaux et de socle présentent des similitudes (totales ou partielles) en termes de distribution statistique des échantillons. Les échantillons des systèmes volcaniques, du socle du Morvan, en plus de présenter une distribution statistique propre à leur lithologie, se distinguent également des autres lithologies par des concentrations en phosphate modérément plus élevées pour la médiane (> 0,15 µg/l) et sensiblement plus élevées pour la partie haute de la distribution des concentrations en phosphore (percentiles 75 et 90 > 0,3 µg/l).

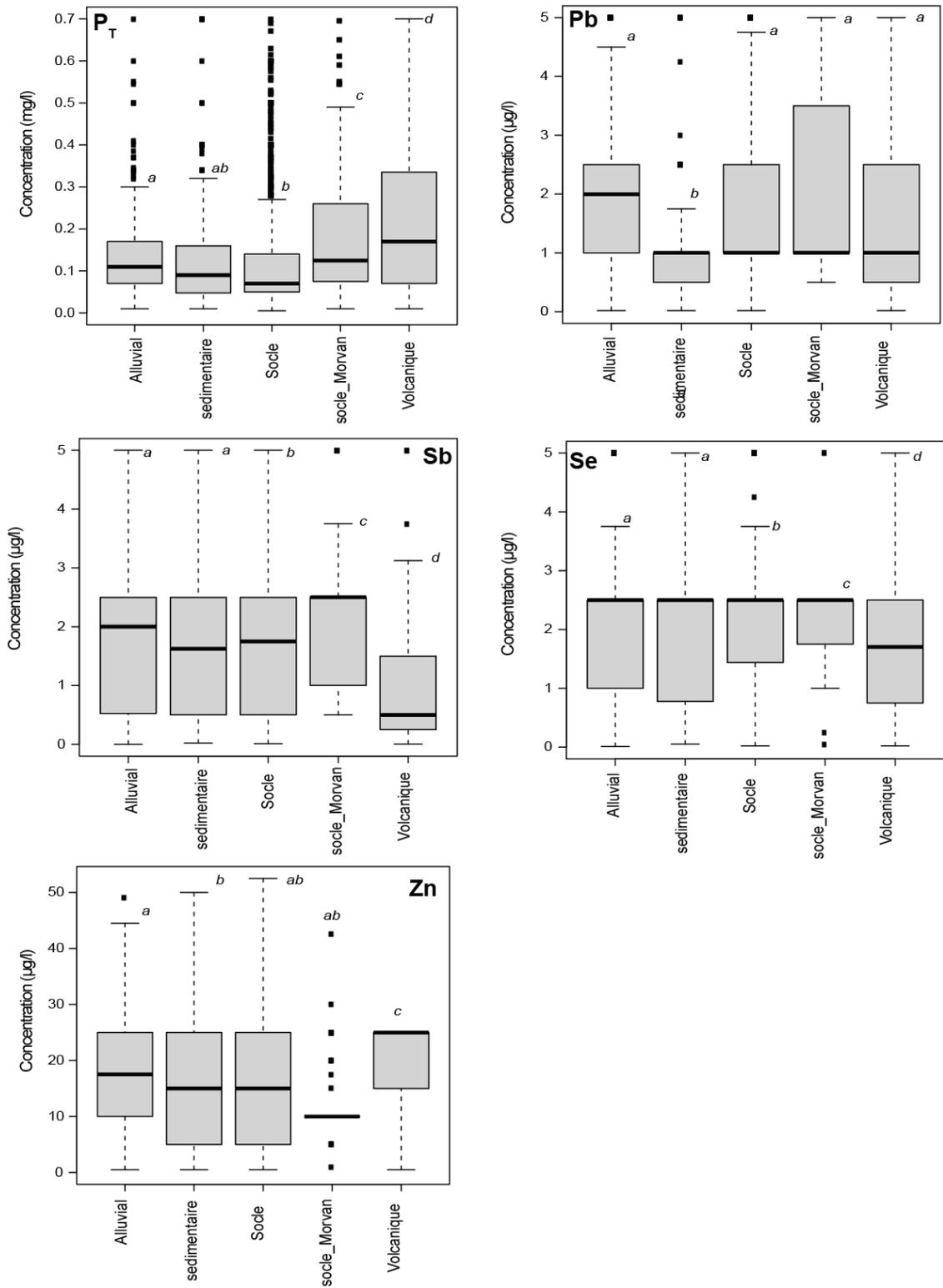
Pour le plomb, à l'exception des systèmes sédimentaires, le test Post-hoc indique que les distributions des échantillons des systèmes alluviaux, volcaniques, de socle, et du socle du Morvan sont statistiquement identiques. Les échantillons des systèmes sédimentaires présentent des concentrations généralement plus faibles (percentile 75 < 1 µg/l) que les autres lithologies. Toutefois, les concentrations médianes, majoritairement fixes (1 µg/l) indépendamment des systèmes lithologiques, ainsi que le plafonnement des valeurs de percentile 75 à 2,5 µg/l de 3 des 5 systèmes lithologiques illustre l'influence des valeurs de limite de quantification (LQ/2 max retenue = 0,5 µg/l) sur la distribution des concentrations en plomb.

Pour l'antimoine et le sélénium, le test Post-hoc indique que les distributions des échantillons des systèmes alluviaux, et sédimentaires sont statistiquement similaires, tandis que les échantillons des systèmes sédimentaires, de socle ou du socle du Morvan ont une distribution statistique propre à leur lithologie. Les concentrations en antimoine sont généralement plus élevées dans le système du socle du Morvan (médiane > 2 µg/l). Les concentrations en antimoine et sélénium sont généralement plus faibles dans les systèmes volcaniques (médiane Sb < 1 µg/l ; médiane Se < 2 µg/l). Le plafonnement des valeurs de percentile 75 à 2,5 µg/l d'au moins 4 des 5 systèmes lithologiques illustre l'influence des valeurs de limite de quantification (LQ/2 max retenue : Sb = 0,25 µg/l, Se = 0,5 µg/l) sur la distribution des concentrations en antimoine et sélénium.

Pour le zinc, le test Post-hoc indique des similitudes (totales ou partielles) entre les différents systèmes lithologiques en termes de distributions statistiques des échantillons, comme (1) entre les échantillons au sein des systèmes alluviaux, volcaniques et du socle du Morvan, (2) entre les échantillons au sein des systèmes sédimentaires, volcaniques et du socle du Morvan. Seuls les échantillons des systèmes volcaniques se différencient en terme de distribution, étant statistiquement différente de celle des autres systèmes lithologiques, et en terme de concentrations avec des valeurs généralement plus élevées (médiane = 25 µg/l). Le plafonnement des valeurs de percentile 75 à 25 µg/l de 4 des 5 systèmes lithologiques illustre l'influence des valeurs de limite de quantification (LQ/2 max retenue = 0,25 µg/l) sur la distribution des concentrations en zinc.







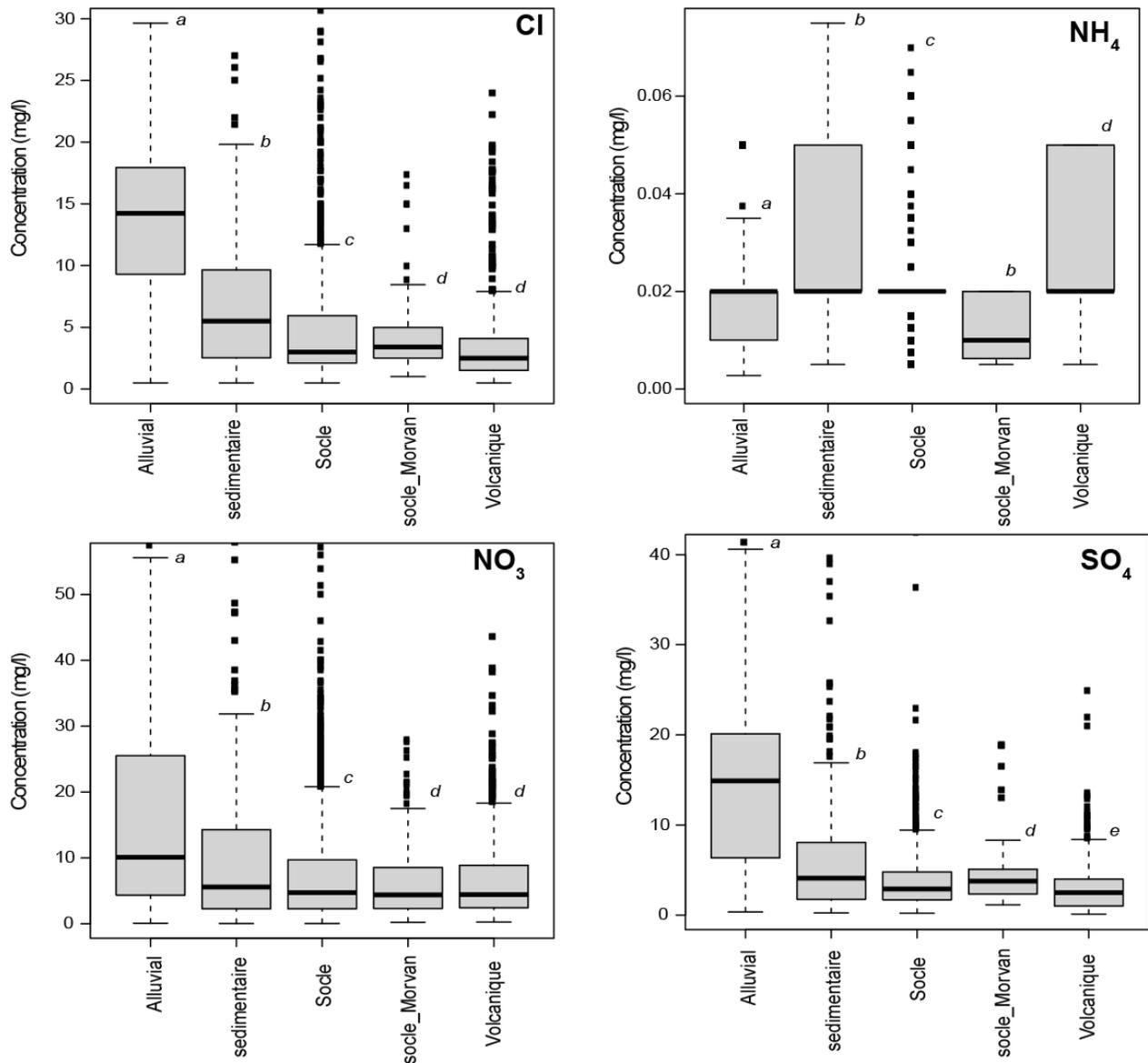


Illustration 64 : Concentrations en éléments majeurs, mineurs et traces en fonction d'une lithologie simplifiée dans le domaine du Massif central. La barre indique la médiane et les carrés correspondent aux mesures supérieures au troisième quartile ou inférieures au premier quartile. Les lettres symbolisent les résultats du test de Kruskal-Wallis puis du test post hoc de Nemenyi (p -value < 0.05).

Pris dans leur ensemble, les résultats des distributions statistiques des concentrations de chacun des 21 éléments dissous, combinés au test Post-hoc, pour chacun des systèmes lithologiques mettent en évidence que les échantillons issus des systèmes alluviaux, volcaniques et du socle du Morvan se distinguent significativement des autres systèmes pour les éléments spécifiés. Toutefois en définissant le comportement d'un système lithologique (pour un élément donné) comme significativement différent lorsque ce dernier se distingue par (1) une distribution statistique des concentrations propre à la lithologie et (2) de fortes concentrations (comparativement), il est possible d'identifier que :

- le système du socle du Morvan se distingue des autres systèmes lithologiques par de fortes concentrations en aluminium, bore, phosphate, antimoine, ainsi que par des concentrations modérément plus élevées en arsenic

- les systèmes alluviaux se distinguent des autres systèmes lithologiques par de fortes concentrations en fer et fluor ainsi que par des concentrations modérément plus élevées en baryum et bore
- les systèmes volcaniques se distinguent des autres systèmes lithologiques par de fortes concentrations en phosphore
- les systèmes sédimentaires se distinguent des autres systèmes lithologiques par des concentrations modérément élevées en aluminium

Il est donc recommandé de traiter de manière indépendante les concentrations des éléments dissous au sein de ces quatre systèmes lithologiques pour la détermination des valeurs de références des éléments dissous à l'échelle des masses d'eau.

Le test post-hoc appliqué à chaque élément exclut toutefois l'hypothèse d'un possible regroupement multiélément de manière systématique entre deux ou plusieurs systèmes lithologiques au sein du bassin. De plus, les multiples similitudes (intra éléments) des distributions statistiques entre les systèmes lithologiques dénotent une grande variabilité au sein de certains systèmes lithologiques présentant un très grand nombre d'échantillons, comme pour les systèmes de socle et volcaniques. Cette forte variabilité peut masquer de possibles différences statistiques au sein d'un système lithologique. Afin de remédier à ces possibles biais, une analyse intra-lithologie est nécessaire au sein de ces systèmes. Cette vérification permet de s'assurer de la validité du regroupement des entités BDLISA niveau 1 par système lithologique.

Pour les systèmes de socle, ces derniers regroupent 6 sous-groupes lithologiques au sein du domaine du Massif central: (1) les formations superficielles, ainsi que les systèmes (2) plutonique, (3) métamorphique, (4) orthogneissique, (5) sédimentaires & volcaniques et (6) à lithologie non définie. Le test Post-hoc, appliqué à chacun des 6 sous-groupes lithologiques, indique des similitudes (totales ou partielles) entre les différents sous-groupes lithologiques en termes de distributions statistiques des échantillons pour la plupart des éléments étudiés (Annexe 3). Seul le système plutonique se différencie statistiquement en termes de distributions pour les concentrations en cuivre et en plomb, bien que les concentrations ne soient pas sensiblement plus élevées qu'au sein des autres sous-groupes lithologiques. De manière générale, le sous-groupe lithologique des systèmes sédimentaires & volcaniques se distinguent (de manière non significative) des autres groupes par des concentrations médianes et de percentiles 75 plus élevées. Toutefois, il est important de noter que la distribution des concentrations au sein de ce sous-groupe est issue d'un jeu d'échantillons plus réduit, ce qui induit une distribution plus étirée sur les histogrammes pour de nombreux éléments. Ce cas précis illustre la robustesse des résultats du test statistique pour la différenciation ou le groupement des sous-groupes lithologiques. Le test Post-hoc valide donc, de manière générale, le regroupement de chacun des sous-groupes lithologiques au sein d'un seul groupe caractérisant les systèmes de socle du domaine du Massif central.

Pour les systèmes volcaniques, ces derniers regroupent 8 sous-groupes régionaux correspondant chacun à un Mont, un massif, une chaîne de Puys ou vallée issue de l'histoire volcanique de la chaîne du Massif central, correspondant (1) au Mont Cantal, (2) au Massif du Cézallier, (3) au Massif du Devès, (4) à la chaîne des Puys, (5) au massif du Sancy & au Mont dore, (6) à la vallée de la Sioule, (7) aux Monts du Velay et (8) aux systèmes sédimentaires et volcaniques non définis. Le test Post-hoc, appliqué à chacun des 8 sous-groupes régionaux, indique des similitudes (totales ou partielles) entre les différents sous-groupes régionaux en termes de distributions statistiques des concentrations de la plupart des éléments étudiés, incluant le phosphore. Seuls les échantillons issus de la chaîne des Puys se différencient statistiquement en termes de distributions des échantillons pour les concentrations en fluor, qui sont sensiblement plus élevées en comparaison des autres sous-groupes lithologiques. Il est

donc recommandé de traiter les échantillons issus de la Chaîne des Puy de manière indépendante et donc de les exclure du calcul pour la détermination de concentrations de référence en fluor au sein des systèmes volcaniques dans le bassin du Massif central.

Au sein des autres systèmes lithologiques, aucun des sous-groupes ne se distingue significativement par une distribution des concentrations en un élément donné au sein des systèmes alluviaux et sédimentaires d'après le test Post-hoc. Pour le système du socle du Morvan, regroupant les sous-groupes de roches (1) plutoniques, (2) métamorphiques, (3) sédimentaires & volcaniques, les tests post-hoc indiquent une distribution des concentrations propres aux roches plutoniques pour de nombreux éléments (As, Cd, Cr, Mn, Hg, Ni and Zn) et propres aux roches sédimentaires volcaniques pour quelques éléments (Cr, F, Hg and P). Toutefois, les concentrations de la plupart des éléments concernés restent faible (influence des limites de quantification) ou dans la gamme de concentrations des autres sous-groupes, à l'exception du phosphore dans les roches plutoniques et du fluor dans les roches sédimentaires & volcaniques. Il est donc recommandé de traiter de manière indépendante les échantillons issus des roches plutoniques pour le phosphate et les échantillons issus des roches sédimentaires et volcaniques pour le fluor, et donc de les exclure du calcul pour la détermination des concentrations de référence en phosphore et en fluor au sein du système du Massif du Morvan.

Bassin parisien

Pour l'aluminium, le test Post-hoc indique une similitude des distributions statistiques entre les échantillons issus des systèmes alluviaux, sédimentaire mixtes et à la lithologie non définie, ainsi qu'entre les échantillons issus des systèmes carbonatés et silicatés. Seul, les systèmes définis comme sédimentaires (au sens large) présentent une distribution statistique propre. Au sein du bassin de Paris, aucun des systèmes lithologiques ne se distingue par des concentrations en aluminium sensiblement plus élevées (médiane < 10 mg/l). La partie haute de la distribution des concentrations en aluminium (percentiles 90) des échantillons des systèmes lithologiques au sein du bassin de Paris reste bien inférieure (percentile 90 < 40 mg/l) aux concentrations extrêmes référencées au sein du bassin du Massif central.

Pour l'arsenic, le test Post-hoc indique de multiples similitudes des distributions statistiques de différents systèmes comme entre les échantillons issus des systèmes alluviaux et carbonatés, ou encore entre les échantillons des systèmes silicatés et les systèmes sédimentaires mixtes ou à la lithologie non définie. Les échantillons au sein des systèmes à la lithologie non définie présentent une distribution statistiquement non différenciable des cinq autres types lithologiques. Les concentrations médianes sont comparables avec des valeurs autour de 2 µg/l. Le plafonnement des valeurs de percentile 75 à 2,5 µg/l de chacun des 6 systèmes lithologiques illustre l'influence des valeurs de limite de quantification (LQ/2 max retenue = 1 µg/l) sur la distribution des concentrations en arsenic.

Pour le baryum, le test Post-hoc indique une similitude des distributions statistiques de différents systèmes lithologiques comme (1) entre les échantillons issus des systèmes alluviaux, carbonatés, sédimentaires au sens large et les systèmes à la lithologie non définie, ou (2) entre les échantillons des systèmes silicatés et sédimentaires mixtes, ou (3) encore entre les échantillons issus des systèmes alluviaux et sédimentaires mixtes. En dépit de ces similitudes, les systèmes sédimentaires (au sens large) et à lithologie non définie présentent, pour la partie haute de la distribution des concentrations en baryum (percentiles 75 et 90) des valeurs plus élevées (> 150 µg/l) que les autres systèmes lithologiques.

Pour le bore, le test Post-hoc indique des similitudes (totales ou partielles) des distributions statistiques entre les échantillons issus des systèmes alluviaux, carbonatés, sédimentaires (au

sens large), sédimentaires mixtes et à la lithologie non définie. Seuls les échantillons issus des systèmes silicatés présentent à la fois une distribution statistique propre à leur lithologie et une partie haute de la distribution des concentrations en bore sensiblement plus élevées (percentiles 75 et 90 > 75 µg/l) que les autres systèmes lithologiques. Le plafonnement des valeurs de percentile 75 à 25 µg/l de 4 des 6 systèmes lithologiques illustre l'influence des valeurs de la limite de quantification (LQ/2 max retenue = 2 µg/l) sur la distribution des concentrations en bore.

Pour le cadmium, le test Post-hoc indique une similitude des distributions statistiques entre les échantillons issus des systèmes alluviaux et carbonatés, ainsi qu'une similitude entre les échantillons issus des systèmes sédimentaires mixtes, sédimentaires (au sens large), et à la lithologie non définie. Seuls, les échantillons issus des systèmes silicatés présentent une distribution statistiquement non différenciable des cinq autres types lithologiques. Bien que les concentrations médianes de chacun des systèmes lithologiques soient toutes identiques (0,5 µg/l), les échantillons issus des systèmes alluviaux se différencient par une variance plus marquée de la répartition de la partie haute de la distribution des concentrations en cadmium (percentiles 75 et 90 > 0,75 µg/l). Le plafonnement des valeurs de percentile 75 à 0,5 µg/l de 5 des 6 systèmes lithologiques illustre l'influence des valeurs de limite de quantification (LQ/2 max retenue = 0,5 µg/l) sur la distribution des concentrations en cadmium.

Pour le chrome, le test Post-hoc indique des similitudes (totales ou partielles) des distributions statistiques entre les échantillons issus des systèmes carbonatés, sédimentaires mixtes et alluviaux, ainsi qu'une similitude entre les échantillons issus des systèmes silicatés et à lithologie non définie. Les concentrations médianes s'articulent autour de deux ordres de grandeurs avec une valeur autour de 0,5 µg/l dans les systèmes alluviaux, sédimentaires mixtes et sédimentaires (au sens large) et une valeur de 2,5 µg/l dans les systèmes carbonatés, silicatés et à lithologie non définie. Seuls les systèmes carbonatés et silicatés présentent des valeurs de percentile 90 supérieures aux valeurs de leurs médianes avec des concentrations comprises entre 3,8 et 5 µg/l. Le plafonnement des valeurs de percentile 75 à 2,5 µg/l de 4 des 6 systèmes lithologiques illustre l'influence des valeurs de limite de quantification (LQ/2 max retenue = 2 µg/l) sur la distribution des concentrations en chrome.

Pour le cuivre, le test Post-hoc indique une similitude des distributions statistiques entre les échantillons issus des systèmes carbonatés et alluviaux, ainsi que des similitudes (totales ou partielles) entre les échantillons issus des systèmes silicatés, sédimentaires mixtes, sédimentaires (au sens large) et à lithologie non définie. Les concentrations en Cu sont modérément plus élevées pour la partie haute de la distribution dans les systèmes sédimentaires (au sens large) et à lithologie non définie (percentile 75 > 20 µg/l ; percentile 90 > 45 µg/l).

Pour le fer, le test Post-hoc indique une similitude des distributions statistiques entre les échantillons issus des systèmes silicatés et à lithologie non définie, ainsi que des similitudes (totales ou partielles) entre les échantillons issus des systèmes carbonatés, sédimentaires (au sens large) et sédimentaires mixtes. Seuls les échantillons issus des systèmes alluviaux ont une distribution statistique propre à leur lithologie. Les systèmes silicatés et à lithologie non définie se différencient des autres systèmes lithologiques par de plus fortes concentrations aussi bien pour les valeurs médianes (> 75 mg/l) que pour les valeurs de percentiles 75 (> 350 mg/l) et 90 (> 800 mg/l).

Pour le fluor, le test Post-hoc indique des similitudes (totales ou partielles) des distributions statistiques entre les échantillons issus des systèmes silicatés, sédimentaires mixtes et à la lithologie non définie, tandis que les échantillons issus des systèmes alluviaux, carbonatés et sédimentaires (au sens large) ont une distribution statistique propre à leur lithologie. Les valeurs médianes des concentrations en F sont relativement similaires (autour de 0,1 µg/l), les systèmes

silicatés et à lithologie non définie présentent des valeurs plus élevées pour la partie haute de la distribution des concentrations en fluor (percentiles 75 et 90 > 2,5 µg/l).

Pour le manganèse, le test Post-hoc indique des similitudes (totales ou partielles) des distributions statistiques entre les échantillons issus des systèmes carbonatés, sédimentaires mixtes, sédimentaires (au sens large) et alluviaux, tandis que les échantillons issus des systèmes silicatés et à lithologie non définie ont une distribution statistique propre à leur lithologie ou groupe. Les systèmes alluviaux se différencient par des concentrations significativement plus élevée que les autres systèmes lithologiques, avec des valeurs percentiles 75 (> 70 mg/l) et percentiles 90 (> 175 mg/l) sensiblement hautes.

Pour le mercure, le test Post-hoc indique que chacun des systèmes pris en compte présentent des similitudes en termes de distribution statistique des échantillons avec un ou plusieurs autres systèmes définis. Ainsi, les systèmes à la lithologie non définie présentent uniquement des distributions statistiques identiques aux systèmes sédimentaires (au sens large), tandis que les systèmes alluviaux, carbonatés, silicatés, sédimentaire mixtes et sédimentaire (au sens large) présentent tous des similitudes dans leur distribution statistique. Les concentrations médianes s'articulent autour de deux valeurs, 0,175 µg/l dans les systèmes sédimentaires mixtes et sédimentaires (au sens large) et 0,25 µg/l dans les systèmes alluviaux, carbonatés, silicatés et à la lithologie non définie. Le plafonnement des valeurs de percentile 75 à 0,25 µg/l de chacun des 6 systèmes lithologiques illustre l'influence des valeurs de limite de quantification (LQ/2 max retenue = 0,5 µg/l) sur la distribution des concentrations en mercure.

Pour le nickel, que chacun des systèmes pris en compte présentent des similitudes en termes de distribution statistique des échantillons avec un ou plusieurs autres systèmes. Seul les systèmes alluviaux et carbonatés présentent des distributions statistiquement différentes des autres. Les concentrations médianes sont identiques pour tous les systèmes lithologiques définis. Le plafonnement des valeurs de percentile 75 à 2,5 µg/l de chacun des 6 systèmes lithologiques illustre l'influence des valeurs de limite de quantification (LQ/2 max retenue = 2 µg/l) sur la distribution des concentrations en nickel.

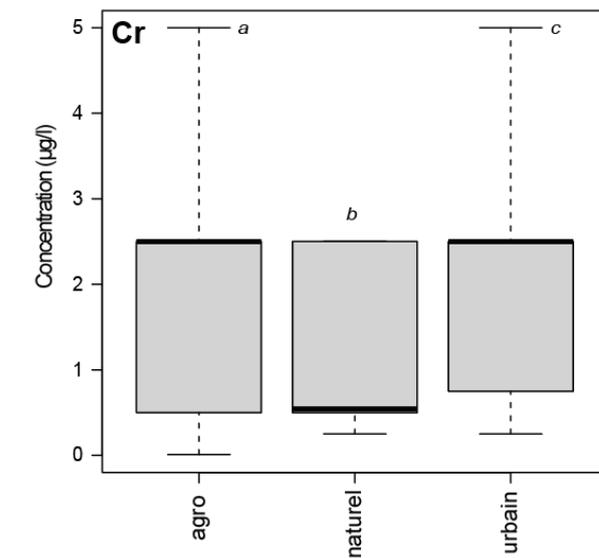
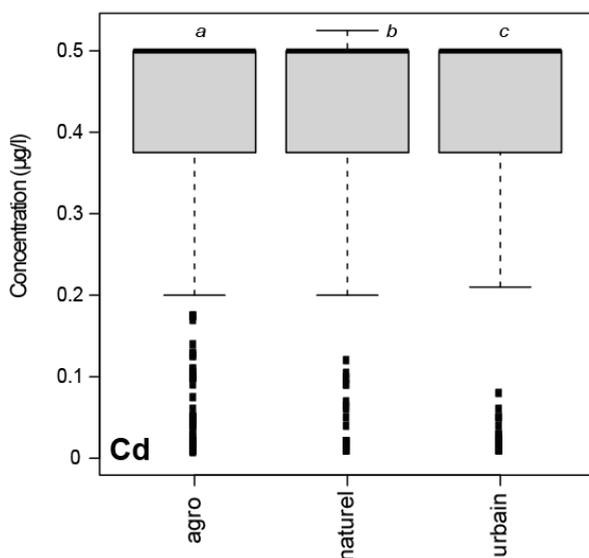
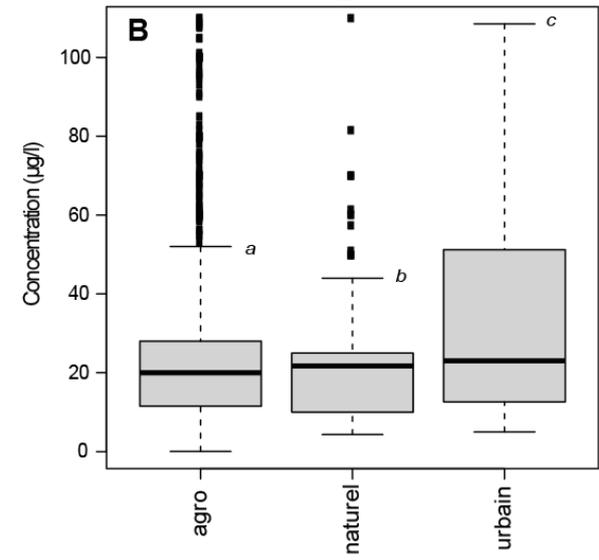
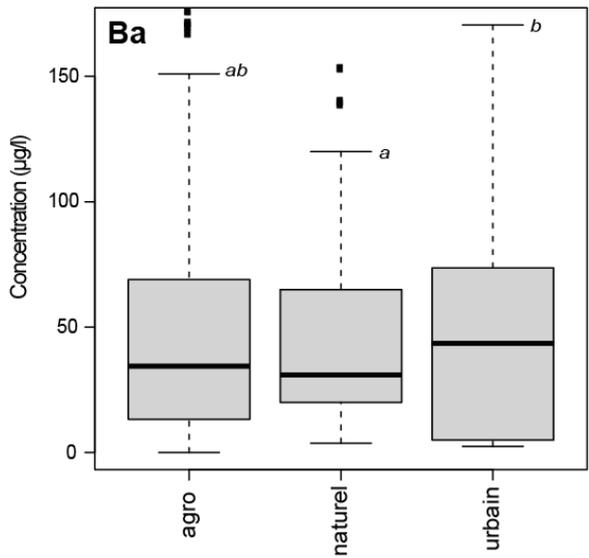
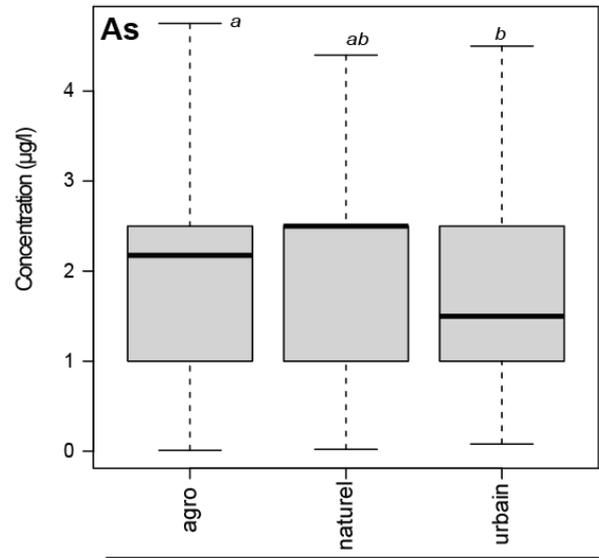
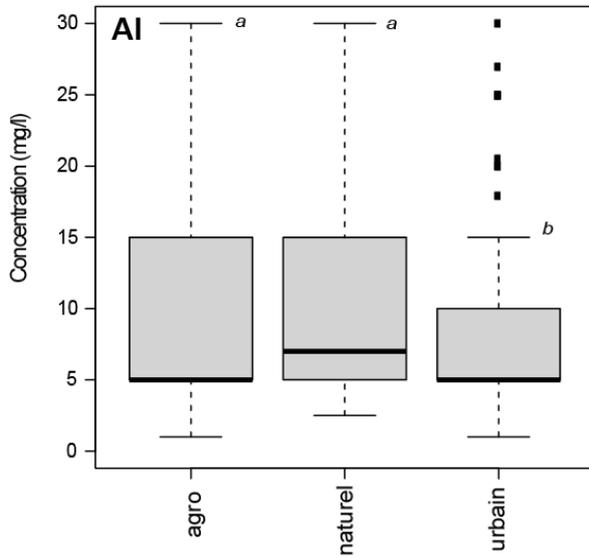
Pour le phosphore total, le test Post-hoc indique des similitudes (totales ou partielles) des distributions statistiques entre les échantillons issus des systèmes alluviaux, silicatés, sédimentaires mixtes et à lithologie non définie. Les échantillons des systèmes carbonatés et sédimentaires (au sens large) présentent une distribution statistique propre à leur lithologie. Les concentrations en phosphore sont sensiblement identiques pour chacun des systèmes lithologiques définis avec des valeurs médianes autour de 0,05 mg/l. Le plafonnement des valeurs de percentile 75 à 0,10 µg/l de 5 des 6 systèmes lithologiques étudiés illustre l'influence des valeurs de limite de quantification sur la distribution des concentrations en phosphore.

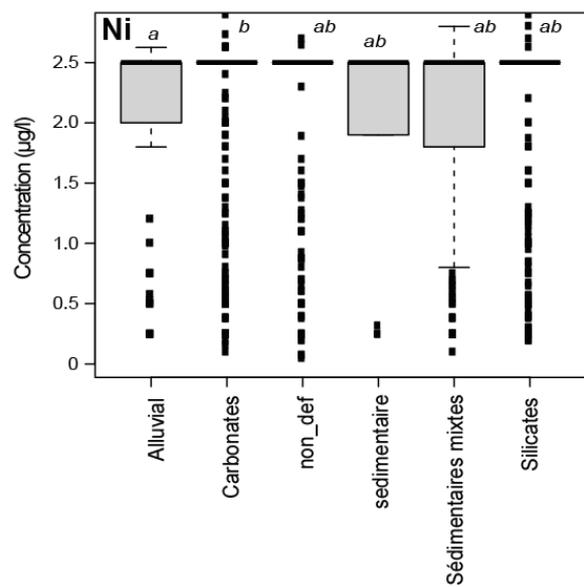
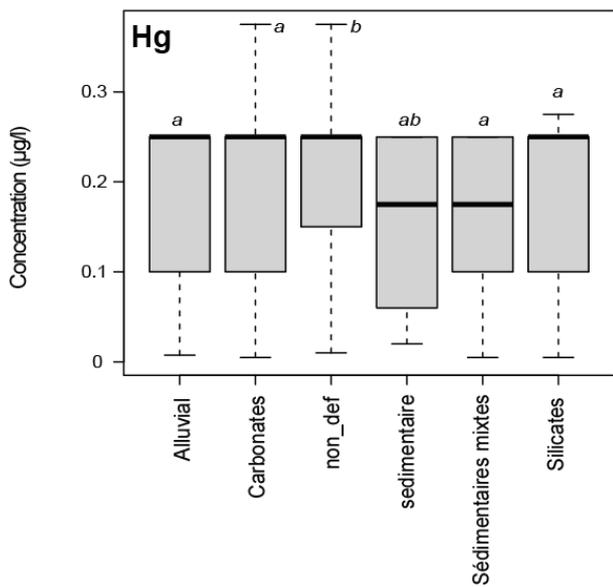
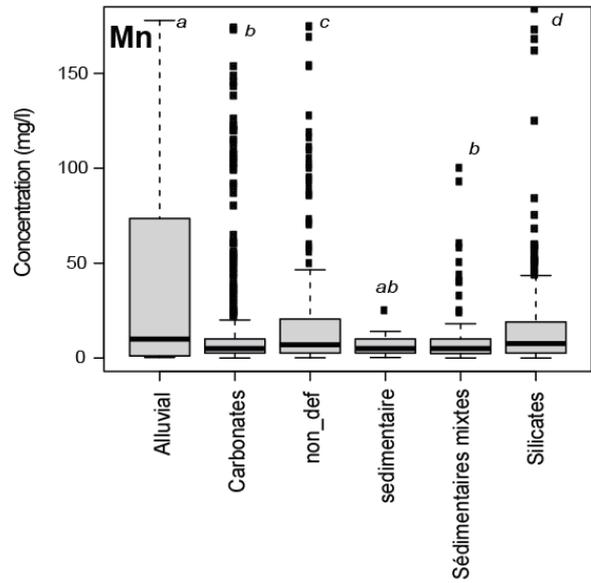
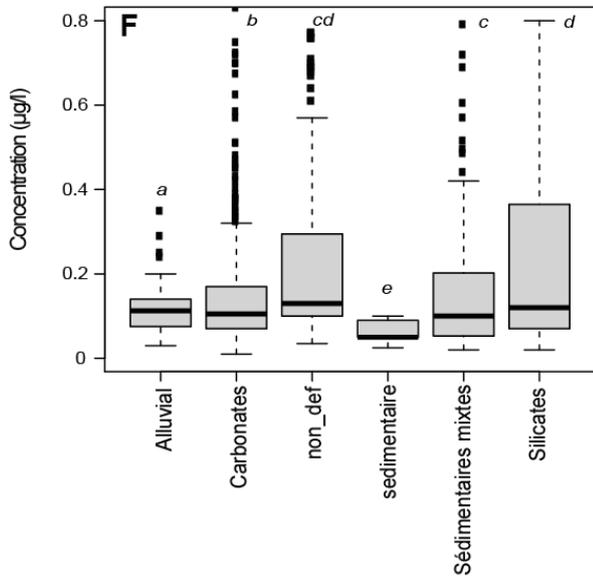
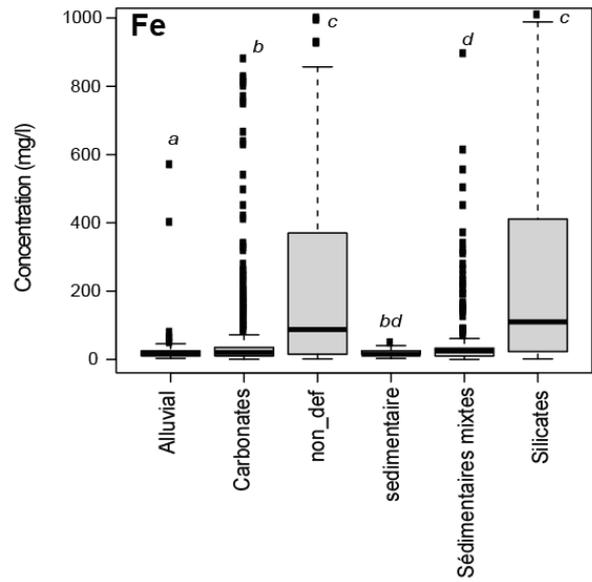
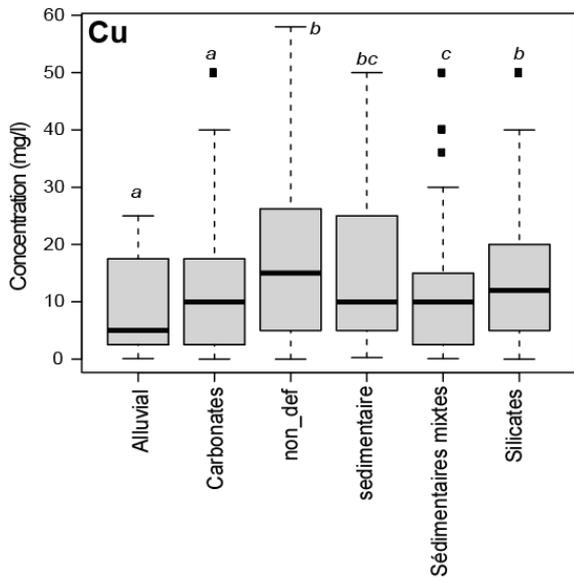
Pour le plomb, le test Post-hoc indique une similitude des distributions statistiques entre les échantillons issus des systèmes sédimentaires mixtes et à lithologie non définie, ainsi que des similitudes (totales ou partielles) entre les échantillons issus des systèmes alluviaux, carbonatés et sédimentaires (au sens large). Seuls les échantillons issus des systèmes silicatés ont une distribution statistique propre à leur lithologie. A l'exception des systèmes sédimentaires (au sens large), tous les autres systèmes lithologiques définis présentent des concentrations médianes de 2,5 µg/l. Les systèmes sédimentaires mixtes et à lithologie non définie se différencient toutefois des autres systèmes par une partie haute de la distribution des concentrations en plomb (percentile 75) avec des valeurs supérieures à 3 µg/l. Le plafonnement des valeurs de percentile 75 à 2,5 µg/l de 4 des 6 systèmes lithologiques illustre l'influence des valeurs de limite de quantification (LQ/2 max retenue = 0,5 µg/l) sur la distribution des concentrations en plomb.

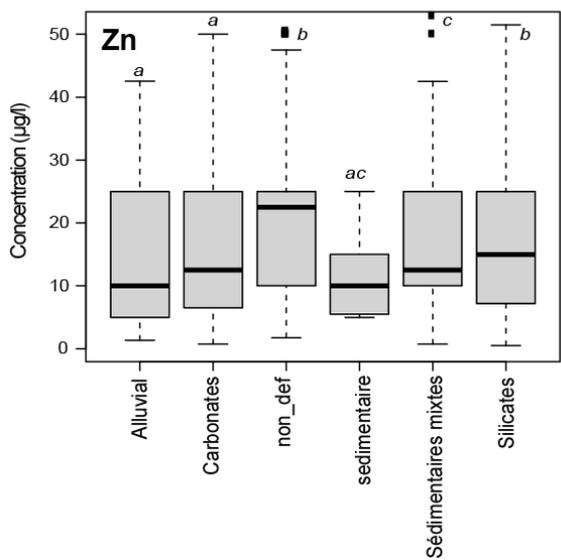
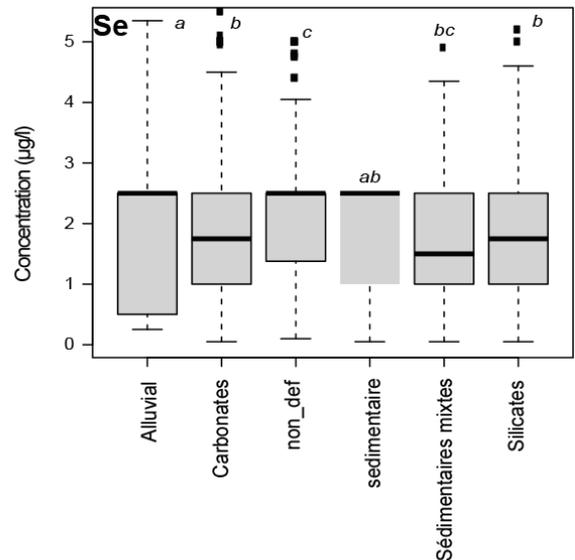
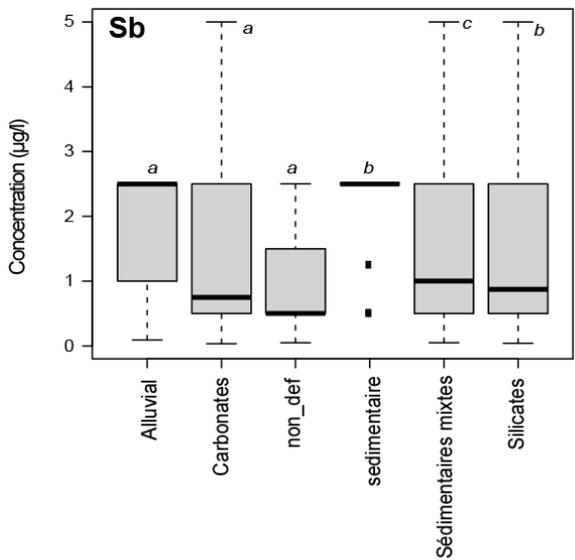
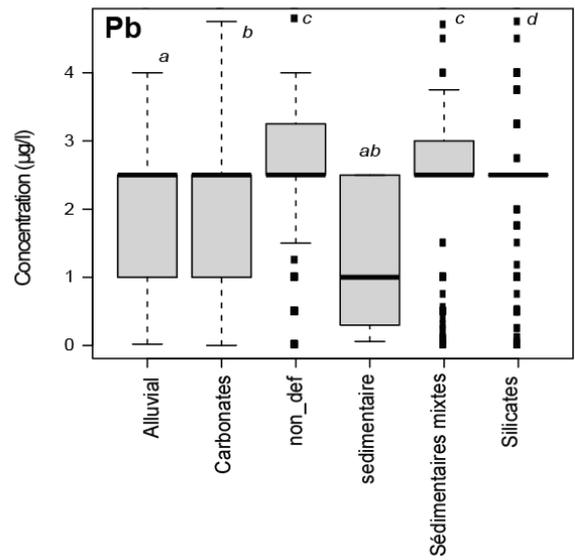
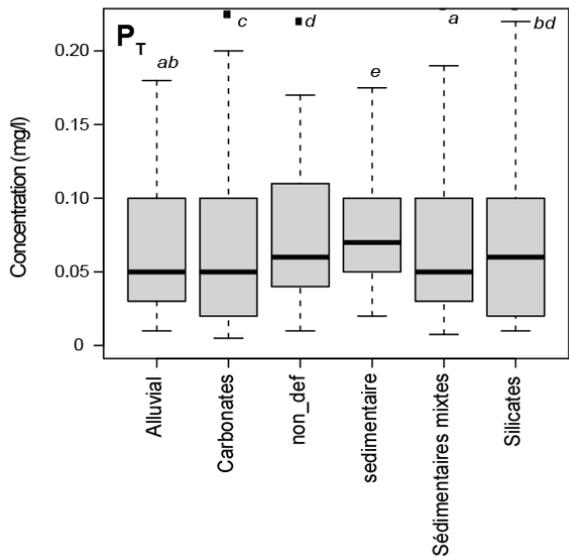
Pour l'antimoine, le test Post-hoc indique que les distributions des échantillons des systèmes alluviaux, carbonatés et à lithologie non définie sont statistiquement similaires, tandis que les échantillons des systèmes silicatés, sédimentaires (au sens large) et sédimentaires mixtes ont une distribution statistique propre à leur lithologie ou groupe. Les concentrations médianes s'articulent autour de deux valeurs, autour de 1 µg/l dans les systèmes sédimentaires carbonatés, silicatés, sédimentaires mixtes et à lithologie non définie et 2,5 µg/l dans les systèmes alluviaux et sédimentaires (au sens large). Les systèmes carbonatés, silicatés et sédimentaires mixtes présentent également tous des valeurs identiques de percentile 75 (2,5 µg/l) et percentiles 90 (5 µg/l). Le plafonnement des valeurs de percentile 75 à 2,5 µg/l de 5 des 6 systèmes lithologiques illustre l'influence des valeurs de limite de quantification (LQ/2 max retenue = 0,25 µg/l) sur la distribution des concentrations en antimoine.

Pour le sélénium, le test Post-hoc indique que chacun des systèmes pris en compte présentent des similitudes en termes de distribution statistique des échantillons avec un ou plusieurs autres systèmes définis. Ainsi, les systèmes à la lithologie non définie présentent uniquement des distributions statistiques identiques aux systèmes sédimentaires mixtes tandis que les systèmes alluviaux présentent uniquement des distributions statistiques identiques aux systèmes sédimentaires (au sens large). Les systèmes carbonatés, silicatés, sédimentaires mixtes et sédimentaires (au sens large) présentent tous des similitudes dans leur distribution statistique. Les concentrations médianes s'articulent autour de deux valeurs, autour de 1,5 µg/l dans les systèmes sédimentaires carbonatés, silicatés, sédimentaires mixtes et à lithologie non définie et 2.5 µg/l dans les systèmes alluviaux, sédimentaires (au sens large) et à lithologie non définie. A l'exception des systèmes sédimentaires (au sens large), la partie haute de la distribution des concentrations en sélénium (percentiles 75 et 90) sont sensiblement similaires entre les systèmes lithologiques. Le plafonnement des valeurs de percentile 75 à 2,5 µg/l de chacun des 6 systèmes lithologiques illustre l'influence des valeurs de limite de quantification (LQ/2 max retenue = 0,5 µg/l) sur la distribution des concentrations en sélénium.

Pour le zinc, le test Post-hoc indique des similitudes (totales ou partielles) entre les différents systèmes lithologiques en termes de distributions statistiques des échantillons, comme entre les échantillons au sein des systèmes alluviaux, carbonatés et sédimentaires (au sens large), entre les systèmes sédimentaires (au sens large) et sédimentaires mixtes, ou encore entre les systèmes silicatés et à lithologie non définie. Les échantillons issus des systèmes à lithologie non définie se différencient en terme de concentrations avec des valeurs médianes généralement plus élevées (> 20 µg/l). Le plafonnement des valeurs de percentile 75 à 25 µg/l de 5 des 6 systèmes lithologiques illustre l'influence des valeurs de limite de quantification (LQ/2 max retenue = 2 µg/l) sur la distribution des concentrations en zinc.







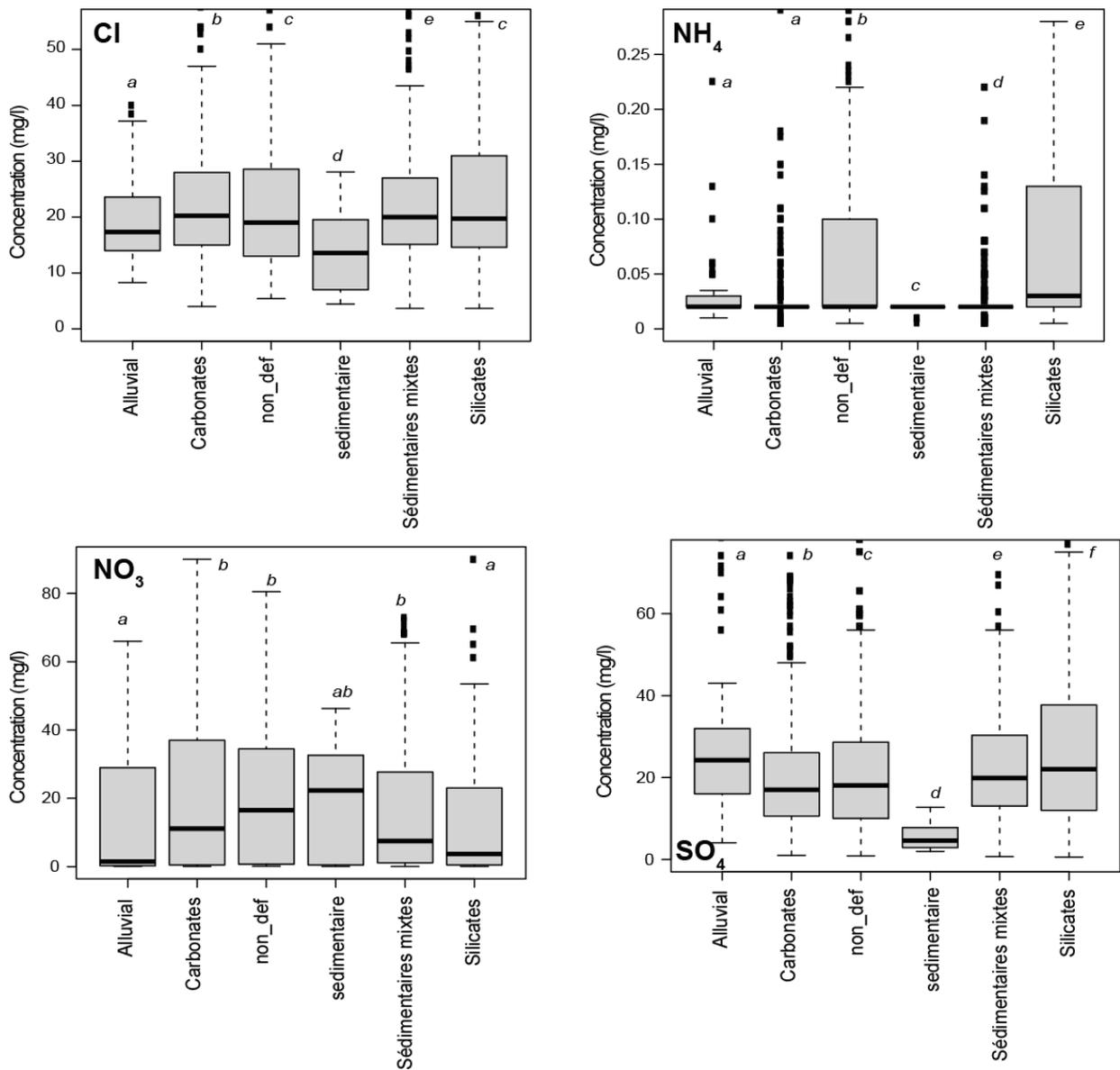


Illustration 65 : Concentrations en éléments majeurs, mineurs et traces en fonction d'une lithologie simplifiée dans le domaine du Bassin parisien. La barre indique la médiane et les carrés correspondent aux mesures supérieures au troisième quartile ou inférieures au premier quartile. Les lettres symbolisent les résultats du test de Kruskal-Wallis puis du test post hoc de Nemenyi (p -value < 0.05).

Pris dans leur ensemble, les résultats des distributions statistiques des concentrations de chacun des 21 éléments dissous, combinés au test Post-hoc, pour chacun des systèmes lithologiques mettent en évidence que les distributions des échantillons issus des systèmes silicatés (B, Mn, Pb et Sb), carbonatés (F et P), alluviaux (Fe et F), sédimentaires mixtes (F et Sb) et sédimentaires (Al, F, Mn, P et Sb) se distinguent significativement des autres systèmes pour un certain nombre d'éléments. Toutefois en définissant que le comportement d'un système lithologique (pour un élément donné) est significativement différent, ce dernier se distingue par (1) une distribution statistique des concentrations propre à la lithologie et (2) de fortes concentrations (comparés aux autres systèmes lithologiques du bassin), seuls les systèmes silicatés se distinguent (essentiellement) pour le fluor. Il est donc recommandé de traiter de manière indépendante les

concentrations en fluor au sein des systèmes silicatés et donc d'exclure les systèmes silicatés du calcul pour la détermination des concentrations de référence à l'échelle du bassin de Paris.

Le nombre limité de systèmes lithologiques identifiés comme significativement différents au sein du bassin de Paris résulte de l'influence des nombreuses valeurs inférieures aux limites de détection (corrigées par des valeurs de LQ/2) composant les distributions des concentrations de plusieurs éléments traces (As, B, Cd, Cr, Hg, Ni, P, Pb, Sb, Se, Zn). Cela résulte également des très fortes variabilités de concentrations pour des éléments comme le Fe ou Mn, comme illustré par les systèmes carbonatés et les systèmes non définis pour les concentrations en fer, ainsi que par la présence de nombreuses valeurs extrêmes au sein de la distribution, comme illustré par les systèmes carbonatés et sédimentaires mixtes pour les concentrations en fer. Ces fortes variabilités peuvent masquer de possibles différences statistiques au sein d'un système lithologique. Afin de remédier à ces possibles biais, une analyse intra-lithologie est nécessaire au sein de ces systèmes.

Au sein du bassin de Paris, les systèmes lithologiques sont composés de sous-groupes identifiés par un numéro d'entité de masse d'eau issue de la classification BDLISA. Le test Post-hoc appliqué à chacune des entités composant les systèmes lithologiques permet d'identifier :

- au sein des systèmes alluviaux, une distribution propre aux alluvions de la vallée de la Seine amont (entité BDLISA 928) des concentrations en baryum, qui sont comparativement supérieures aux autres entités du système
- au sein des systèmes carbonatés, une distribution propre au marno-calcaire du Jurassique moyen à sup. du bassin Aquitain (entité 356) pour les concentrations en aluminium comparativement supérieures aux autres entités du système, ainsi qu'une distribution propre au Jurassique inf. du Jurassique inf. du bassin parisien et de ses bordures (entité 141) pour les concentrations en bore ainsi qu'en fluor comparativement supérieures aux autres entités du système
- aucun élément ne se distingue à la fois par de fortes concentrations et une distribution propre à une entité particulière au sein des systèmes sédimentaires, sédimentaires mixtes et à lithologie non définie.

Il est donc recommandé de traiter les échantillons issus de l'entité 928 de manière indépendante pour définir les concentrations de référence en baryum et donc de les exclure du calcul pour la détermination de concentrations de référence au sein des systèmes alluviaux du bassin de Paris. De même, il est suggéré de traiter les échantillons issus de l'entité 356 et de l'entité 141 de manière indépendante pour définir les concentrations de référence en baryum, en bore et fluor, respectivement. Il est donc recommandé d'exclure l'entité 356 pour la détermination de concentrations de référence en baryum, et l'entité 141 pour la détermination de concentrations de référence en bore et fluor au sein des systèmes carbonatés du bassin de Paris.

Massif armoricain

Pour l'aluminium, le test Post-hoc indique une similitude des distributions statistiques entre les échantillons issus des systèmes des formations superficielles, sédimentaires & volcaniques, du socle cadomien et du domaine cadomien. Les systèmes métamorphiques et du domaine Varisque ne présentent aucune similitude dans la distribution statistique de leurs échantillons avec les autres systèmes lithologiques définis, à l'exception des systèmes orthogneissiques pour lesquels une distribution statistiquement non différentiable apparaît pour chacun des 8 autres systèmes lithologiques (Illustration 66).

Pour l'arsenic, le test Post-hoc indique des similitudes (totales ou partielles) des distributions statistiques entre les échantillons issus des systèmes des formations superficielles,

sédimentaires & volcaniques, plutoniques, orthogneissiques, de socle cadomien, métamorphique et du domaine varisque. Seuls les échantillons issus des systèmes carbonatés et du domaine cadomien présentent une distribution statistique propre à leur lithologie.

Pour baryum, le test Post-hoc indique les distributions des échantillons des systèmes des formations superficielles et celles du système du domaine Varisque sont statistiquement différentes. Toutefois, les systèmes des formations superficielles et du système du domaine varisque présentent individuellement des similitudes avec chacun des autres systèmes lithologiques définis, à l'exception des systèmes orthogneissiques et plutoniques pour lesquels les données de concentrations en baryum ne sont pas disponibles.

Pour le bore, le test Post-hoc indique que les distributions des échantillons des systèmes des formations superficielles, du domaine cadomien, sédimentaires & volcaniques sont statistiquement différents les uns des autres. Une similitude des distributions statistiques existe (1) entre les échantillons issus des systèmes de formations superficielles, carbonatés, plutoniques et du socle cadomien, (2) entre les échantillons issus des systèmes du domaine cadomien, carbonatés et plutoniques, (3) entre les échantillons issus des systèmes sédimentaires & volcanique, carbonatés, plutoniques et de socle cadomien, ou encore (4) entre les échantillons issus des systèmes métamorphiques, plutonique et du domaine Varisque. Les données de concentrations en bore pour les systèmes orthogneissiques ne sont pas disponibles.

Pour le cadmium, le test Post-hoc indique des similitudes (totales ou partielles) entre les différents systèmes lithologiques en termes de distributions statistiques des échantillons, à l'exception des systèmes des formations superficielles, du domaine cadomien et du domaine varisque sont statistiquement différents les uns des autres. De manière plus générale, aucun système lithologique ne présente une distribution des concentrations en cadmium propre à sa lithologie.

Pour le chrome, le test Post-hoc indique des similitudes (totales ou partielles) entre les différents systèmes lithologiques en termes de distributions statistiques des échantillons, à l'exception des systèmes sédimentaires & volcaniques qui sont statistiquement différents des systèmes carbonatés et du domaine cadomien. Toutefois, aucun système lithologique ne présente une distribution des concentrations en chrome propre à sa lithologie.

Pour le cuivre, le test Post-hoc indique des similitudes (totales ou partielles) entre les différents systèmes lithologiques en termes de distributions statistiques des échantillons, à l'exception des systèmes des formations superficielles qui sont statistiquement différents des systèmes du domaine cadomien, eux même différents des systèmes sédimentaires & volcaniques et du socle cadomien. De manière plus générale, aucun système lithologique ne présente une distribution des concentrations en cuivre propre à sa lithologie.

Pour le fer, le test Post-hoc indique une similitude des distributions statistiques entre les échantillons issus des systèmes carbonatés et plutoniques, entre les échantillons issus des systèmes des formations superficielles, et du domaine cadomien, ainsi qu'entre les échantillons issus des systèmes du domaine varisque, du socle cadomien, et les systèmes sédimentaires & volcanites. Les échantillons issus des systèmes orthogneissiques présentent une distribution des concentrations significativement identiques à chacun des 3 groupes de systèmes énumérés ainsi qu'avec les échantillons issus des systèmes métamorphiques.

Pour le fluor, le test Post-hoc indique des similitudes (totales ou partielles) entre les différents systèmes lithologiques en termes de distributions statistiques des échantillons, à l'exception des systèmes des formations superficielles qui sont statistiquement différents des systèmes du domaine varisque, eux-mêmes différents des systèmes du socle cadomien. De manière plus

générale, aucun système lithologique ne présente une distribution des concentrations en fluor propre à sa lithologie.

Pour le manganèse, le test Post-hoc indique des similitudes (totales ou partielles) des distributions statistiques entre les échantillons issus des différents systèmes lithologiques, à l'exception des échantillons issus des systèmes carbonatés présentent une distribution statistique propre à leur lithologie.

Pour le mercure, le test Post-hoc indique des similitudes (totales ou partielles) entre les différents systèmes lithologiques en termes de distributions statistiques des échantillons, à l'exception des systèmes des formations superficielles qui sont statistiquement différent des systèmes sédimentaires & volcaniques. De manière plus générale, aucun système lithologique ne présente une distribution des concentrations en mercure propre à sa lithologie.

Pour le nickel, le test Post-hoc indique que les distributions des échantillons des systèmes du domaine cadomien/des formations superficielles, du domaine varisque, des systèmes métamorphiques, carbonatés et sédimentaires & volcaniques sont statistiquement différent les uns des autres. Les systèmes plutoniques, orthogneissiques et de socle cadomien présentent des similitudes (totales ou partielles) avec les autres systèmes lithologiques dans la distribution des concentrations en nickel. De manière plus générale, aucun système lithologique ne présente une distribution des concentrations en nickel propre à sa lithologie.

Pour le phosphore total, le test Post-hoc indique des similitudes (totales ou partielles) des distributions statistiques entre les échantillons issus des différents systèmes lithologiques, à l'exception des échantillons issus des systèmes carbonatés présentent une distribution statistique propre à leur lithologie.

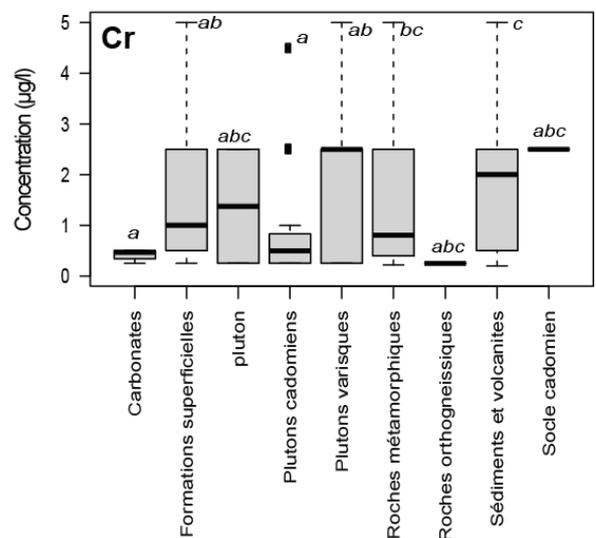
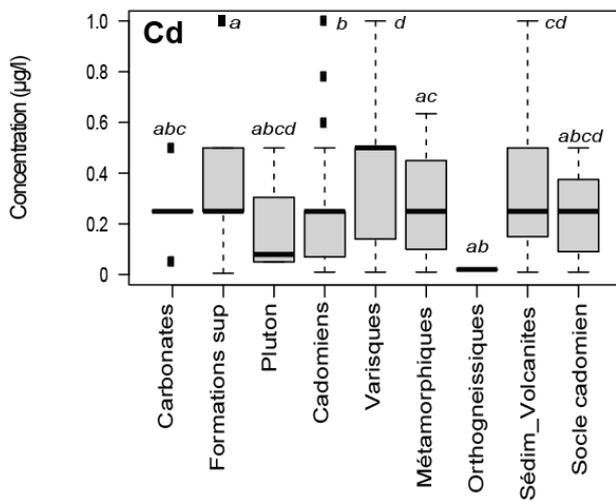
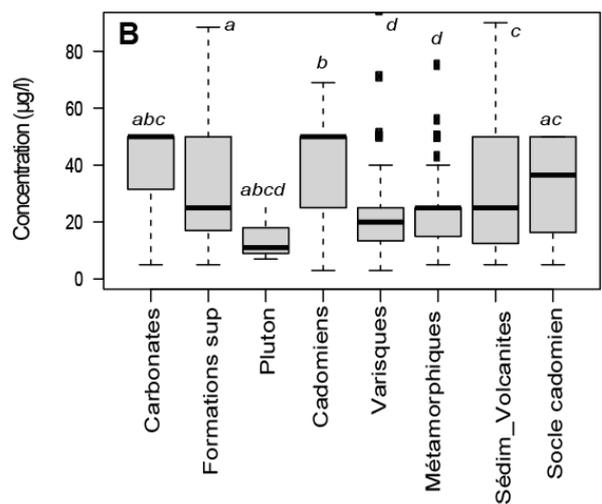
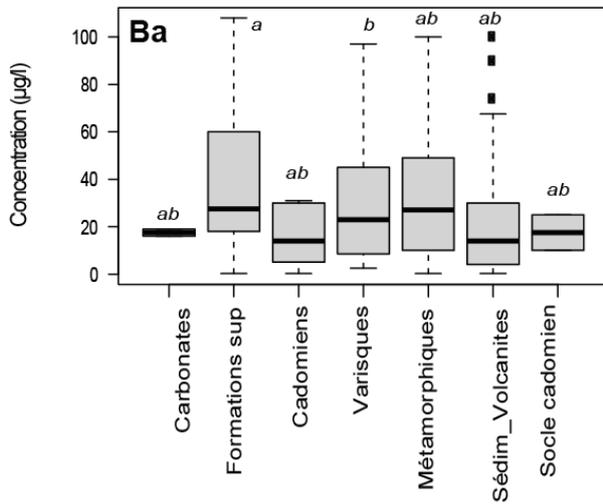
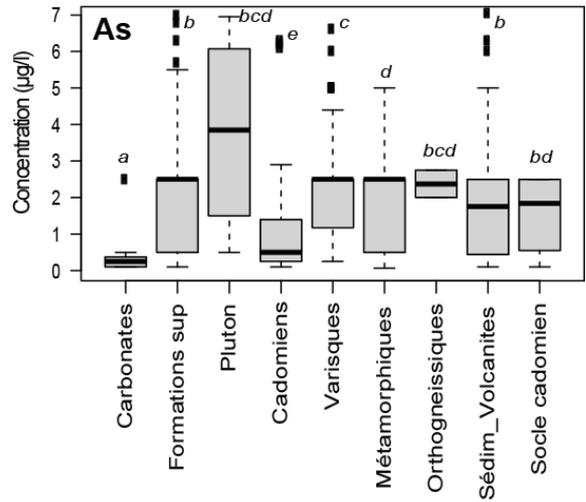
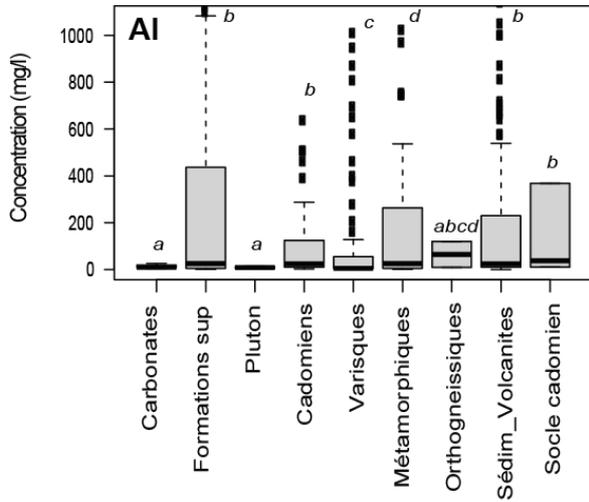
Pour le plomb, le test Post-hoc indique des similitudes (totales ou partielles) entre les différents systèmes lithologiques en termes de distributions statistiques des échantillons. Aucun système lithologique ne présente donc une distribution des concentrations en plomb propre à sa lithologie.

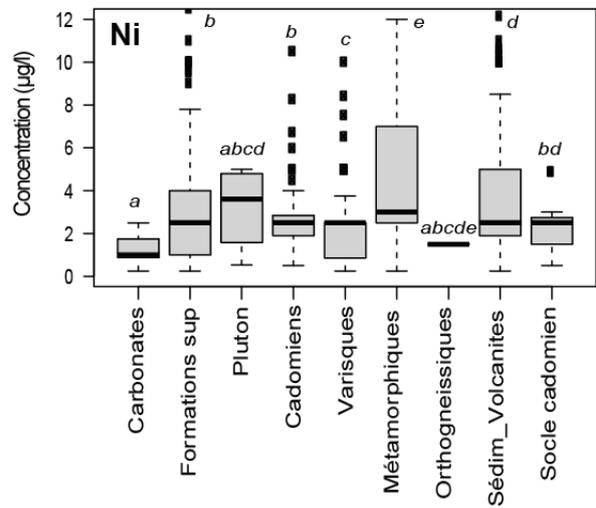
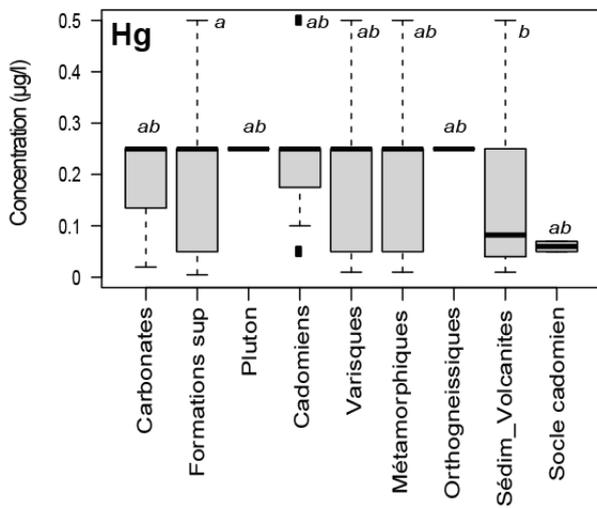
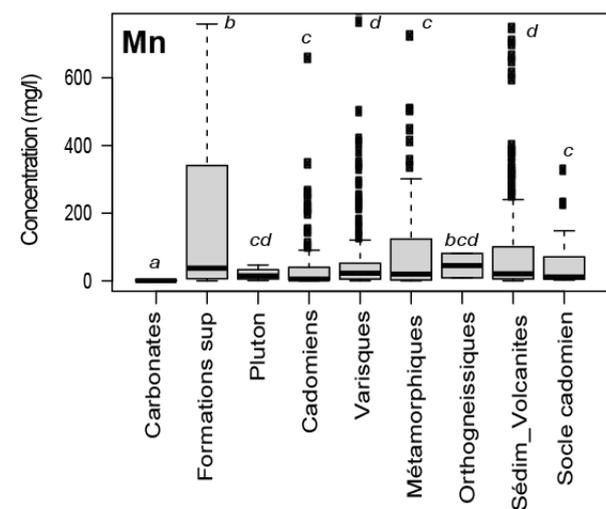
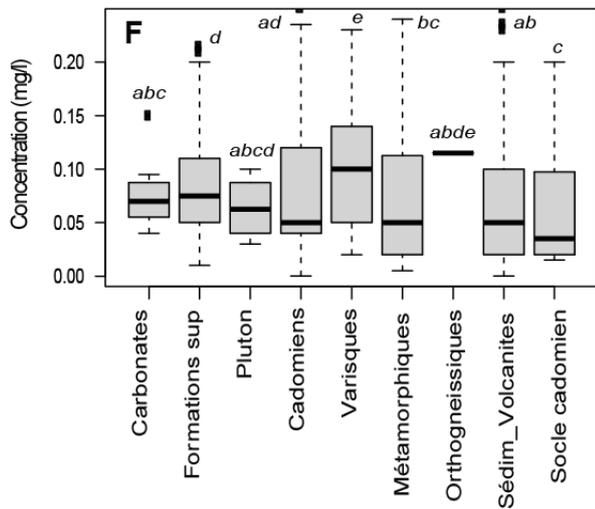
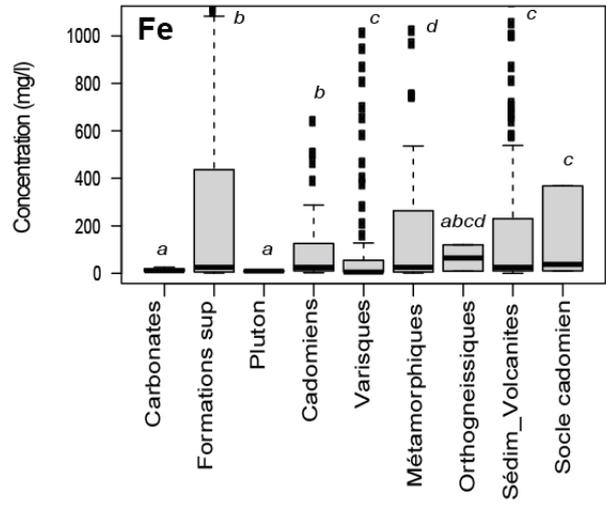
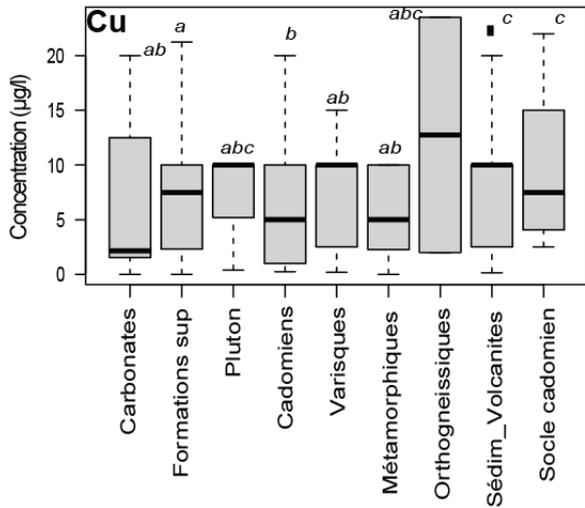
Pour l'antimoine, le test Post-hoc indique que les distributions des échantillons des systèmes du domaine varisque/métamorphiques, des systèmes carbonatés et sédimentaires & volcaniques sont statistiquement différent les uns des autres. Les systèmes des formations superficielles, du domaine cadomien, du socle cadomien, et des systèmes plutoniques présentent des similitudes (totales ou partielles) avec les autres systèmes lithologiques dans la distribution des concentrations en antimoine. Les systèmes orthogneissiques ne disposent pas de suffisamment de données de concentrations en antimoine. De manière plus générale, aucun système lithologique ne présente une distribution des concentrations en antimoine propre à sa lithologie.

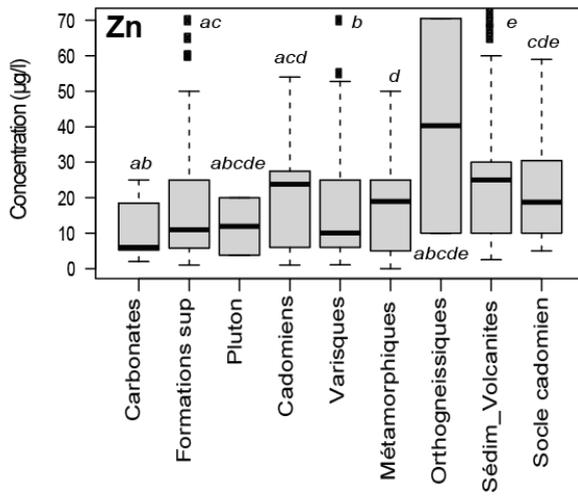
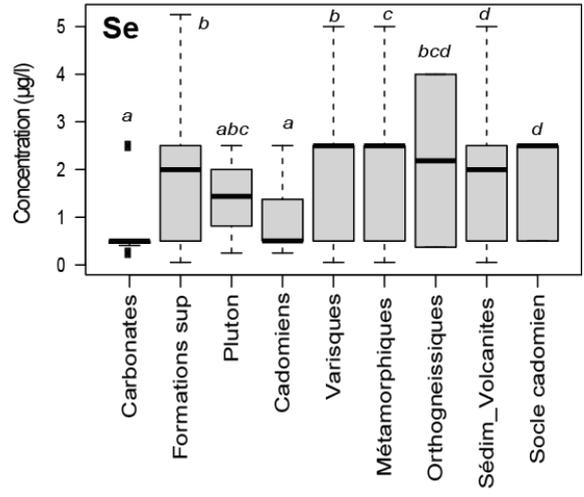
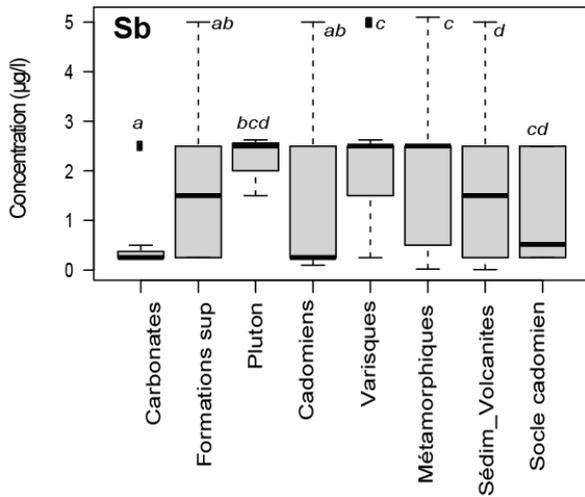
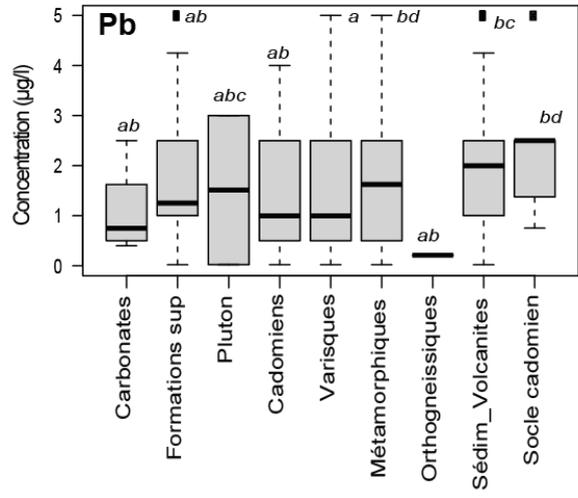
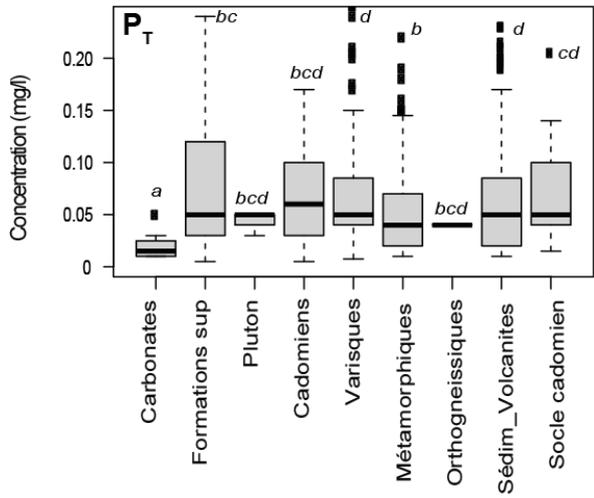
Pour le sélénium, le test Post-hoc indique que les distributions des échantillons des systèmes carbonatés/du domaine cadomien, des systèmes des formations superficielles/du domaine varisque, des systèmes métamorphiques et des systèmes sédimentaires & volcaniques/de socle cadomien sont statistiquement différentes les unes des autres. Les systèmes plutoniques et orthogneissiques présentent des similitudes (totales ou partielles) avec les autres systèmes lithologiques dans la distribution des concentrations en sélénium. De manière plus générale, aucun système lithologique ne présente une distribution des concentrations en sélénium propre à sa lithologie.

Pour le zinc, le test Post-hoc indique que les distributions des échantillons des systèmes du domaine varisque, des systèmes métamorphiques et des systèmes sédimentaires & volcaniques sont statistiquement différent les uns des autres. Les systèmes carbonatés, plutoniques, orthogneissiques, du domaine cadomien, du socle cadomien et des formations superficielles

présentent des similitudes (totales ou partielles) avec les autres systèmes lithologiques dans la distribution des concentrations en zinc. De manière plus générale, aucun système lithologique ne présente une distribution des concentrations en zinc propre à sa lithologie.







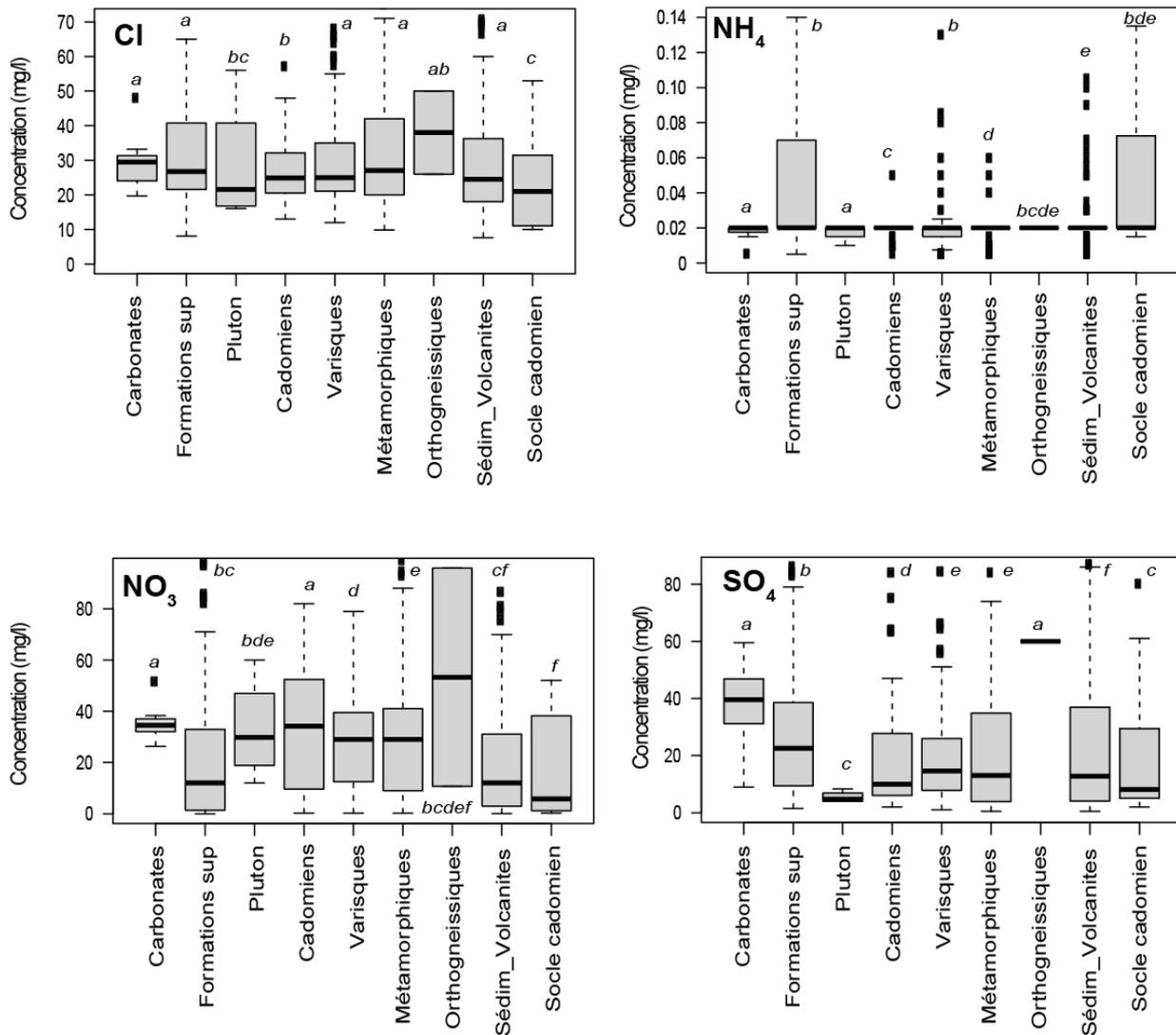


Illustration 66 : Concentrations en éléments majeurs, mineurs et traces en fonction d'une lithologie simplifiée dans le domaine du Massif armoricain. La barre indique la médiane et les carrés correspondent aux mesures supérieures au troisième quartile ou inférieures au premier quartile. Les lettres symbolisent les résultats du test de Kruskal-Wallis puis du test post hoc de Nemenyi (p -value < 0,05).

Pris dans leur ensemble, les résultats des distributions statistiques des concentrations de chacun des 21 éléments dissous, combinés au test Post-hoc, pour chacun des systèmes lithologiques mettent en évidence que les distributions des échantillons issus des systèmes carbonatés (As, Mn, P), orthogneissique (Al) et du domaine cadomien (As) se distinguent significativement des autres systèmes pour les éléments spécifiés. Toutefois en définissant le comportement d'un système lithologique (pour un élément donné) comme significativement différent lorsque ce dernier se distingue par (1) une distribution statistique des concentrations propre à la lithologie et (2) de fortes concentrations (comparativement), seuls les systèmes orthogneissiques se distinguent des autres systèmes lithologiques par de fortes concentrations en aluminium. Il est donc recommandé de traiter de manière indépendante les concentrations de référence des concentrations en aluminium au sein des systèmes orthogneissiques lors de la détermination des concentrations de référence en aluminium au sein des masses d'eau du Massif armoricain.

Le nombre limité de systèmes lithologiques identifiés comme significativement différent au sein du Massif armoricain résulte en partie de l'influence des nombreuses valeurs inférieures aux

limites de détection (corrigées par des valeurs de LQ/2) composant les distributions des concentrations de nombreux éléments traces (B, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Sb, Se). Cela résulte également des très fortes variabilités de concentration pour des éléments comme l'Al, le Fe ou le Mn, comme illustré par les systèmes des formations superficielles, ainsi que par la présence de nombreuses valeurs extrêmes au sein de la distribution, comme illustré par ou les systèmes métamorphiques et sédimentaires & volcaniques. Ces fortes variabilités peuvent masquer de possibles différences statistiques au sein d'un système lithologique.

6.2.2. Indice minier

L'hypothèse de la présence d'une lithologie particulière favorisant un fond hydrogéochimique différent a également été étudiée en comparant la distribution des concentrations entre les points d'eau situés dans un bassin versant où des roches contenant une quantité significative de métaux traces sont présentes et les autres points d'eau. Pour ce faire, un test statistique univarié non paramétrique (test de Kruskal-Wallis) a été employé. Ainsi, les données sur la concentration en éléments majeurs, mineurs et traces ont été extraites de la base de données ADES et combinées avec une variable explicative discrète indiquant la concentration moyenne en métaux traces dans le bassin versant auquel sont rattachés les points d'eau. Sur la base des mesures utilisables, cette approche statistique n'a été appliquée que sur les domaines du Massif central et du Massif armoricain.

La variable explicative discrète a été élaborée sur la base des informations disponibles sur l'inventaire minier du territoire métropolitain. Plus précisément, ces travaux ont permis de calculer une concentration moyenne en quelques éléments traces dont le Pb, l'As, le Cu et le Zn selon un découpage lithologique. Ces résultats ont été projetés sur le territoire Loire-Bretagne subdivisé en bassins versants comme indiqués au chapitre 2.1.4. Il a ainsi été possible d'attribuer à chaque bassin versant une concentration pour les différents éléments traces suivis. Ensuite, les bassins versants où une concentration élevée en au moins un élément trace est mesurée ont été rassemblés au sein d'une catégorie dénommée « indice » et les autres bassins versants au sein d'une catégorie dénommée « non défini ». Dans le cas de l'As, du Cu, du Pb et du Zn, il a été possible de subdiviser la catégorie « indice » en deux sous-catégories en distinguant les bassins versants où l'élément trace lui-même est détecté de ceux où un autre élément trace est présent. Ainsi, il a été possible de considérer les catégories suivantes « As_s », « Cu_s », « Pb_s » et « Zn_s », en plus des deux premières, pour les analyses statistiques réalisées sur l'As, le Cu, le Pb et le Zn, respectivement. Pour ces analyses statistiques, la catégorie « indice » a été conservée pour désigner les bassins versant ayant une concentration élevée en un élément trace autre que celui sur lequel l'étude statistique est réalisée.

Un test de Kruskal-Wallis univarié a été réalisé pour comparer la distribution des concentrations, pour chaque élément, entre les différentes catégories de la variable explicative. L'hypothèse nulle (H_0) du test est que, pour un élément donné, la distribution des concentrations ne diffère pas significativement entre les catégories. A l'inverse, l'hypothèse alternative (H_1) est que la distribution des concentrations diffère pour au moins une des catégories. Si l'hypothèse alternative est vraie, un test post-hoc de comparaison deux à deux des catégories a été effectué. Ce test post hoc est basé sur la correction de Nemenyi (Illustration 67).

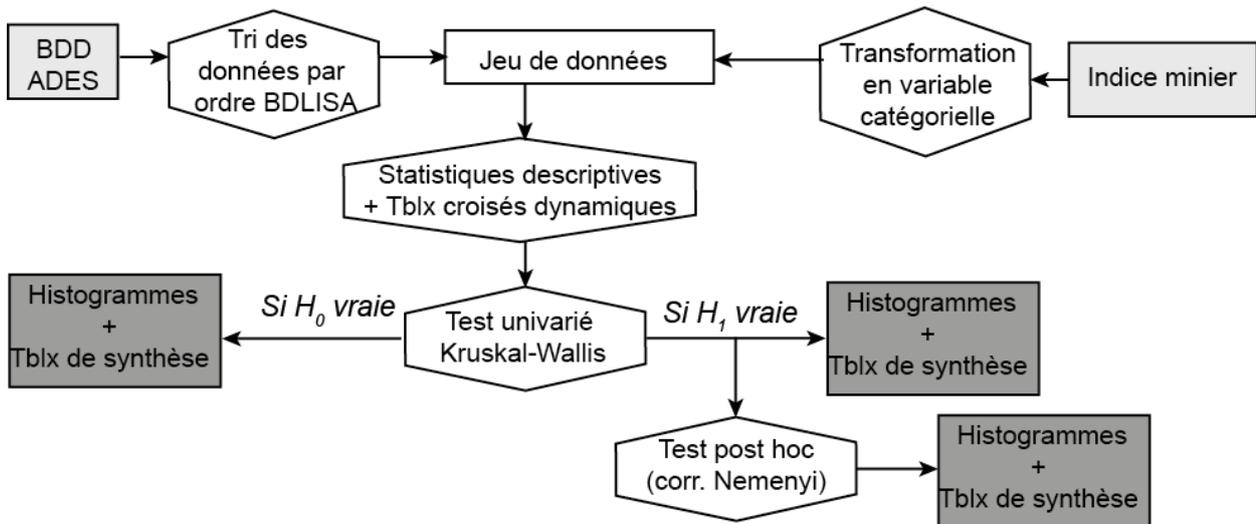


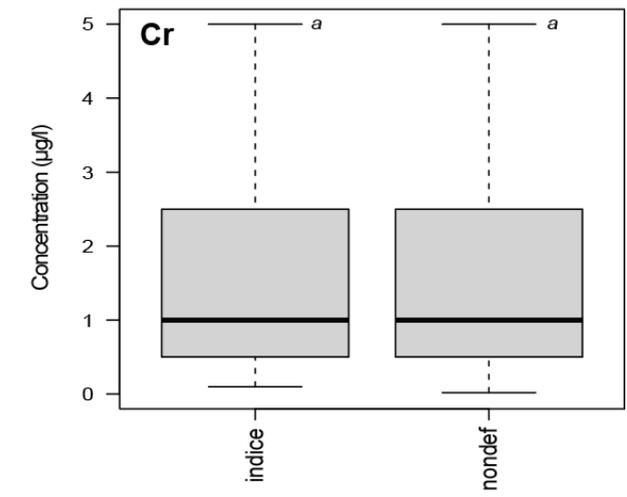
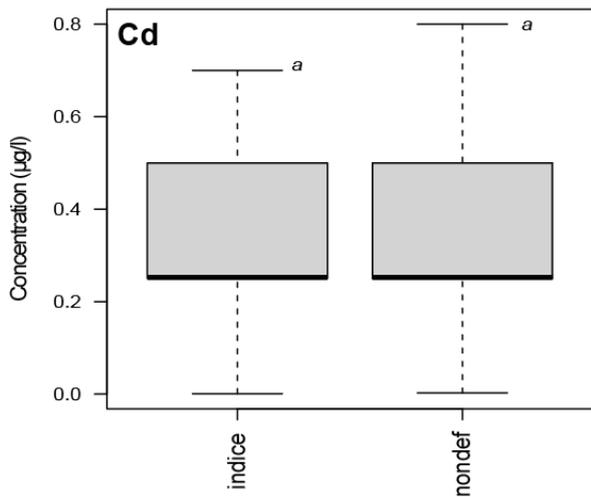
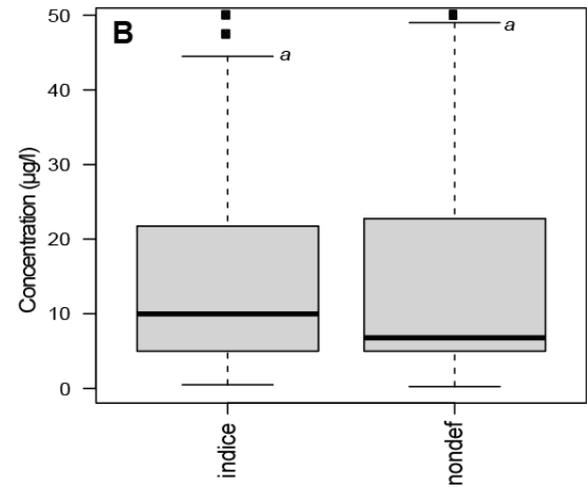
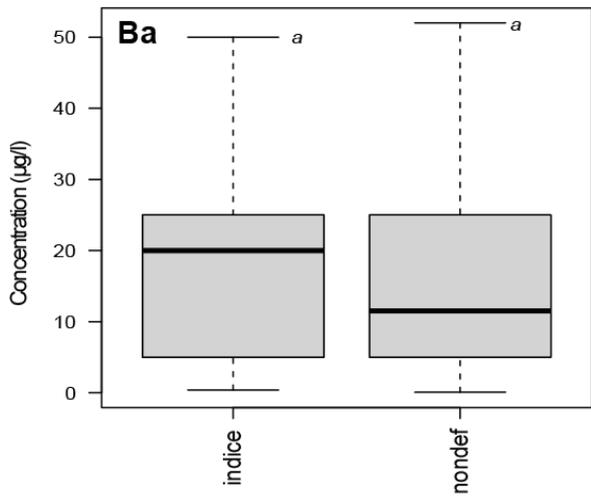
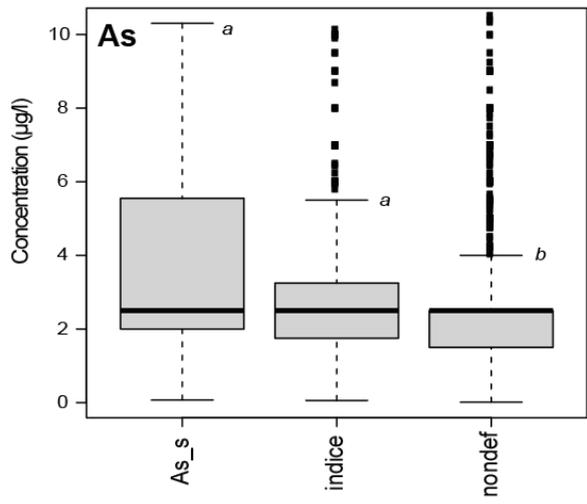
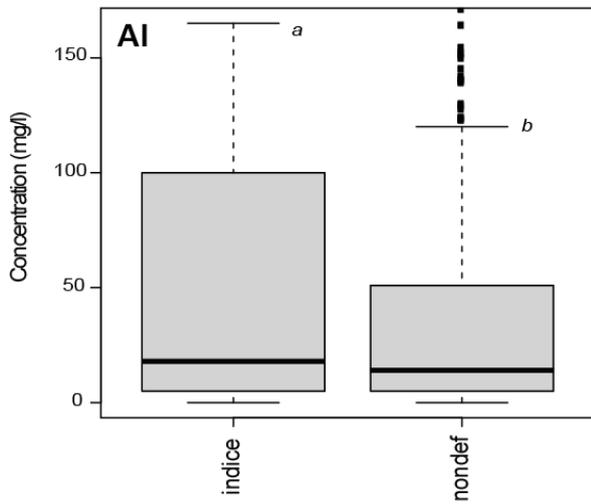
Illustration 67 : Algorithme de traitements statistiques des données pour identifier l'influence de la présence d'un indice minier au sein du bassin versant sur la concentration en éléments majeurs, mineurs et traces

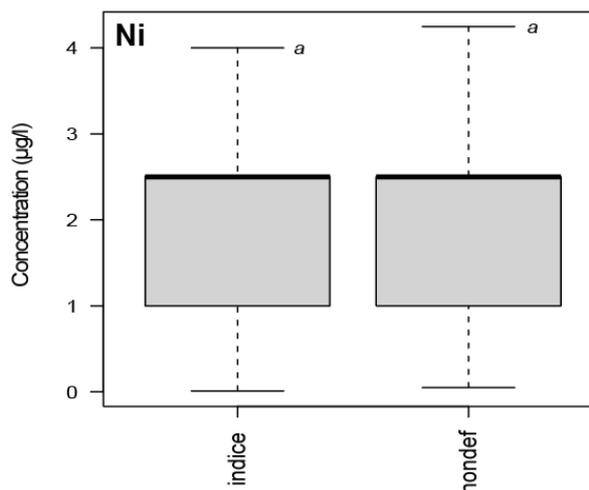
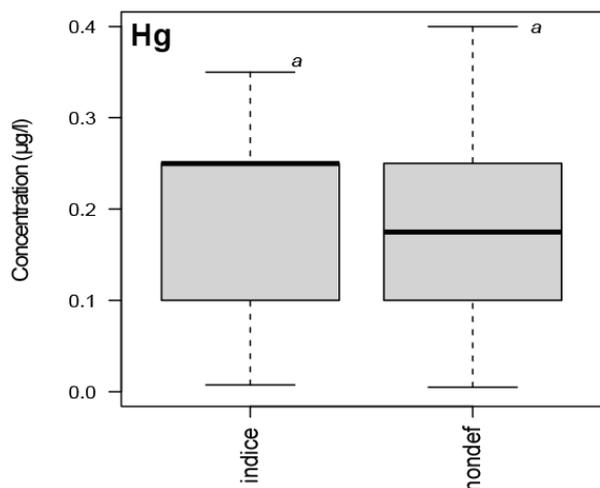
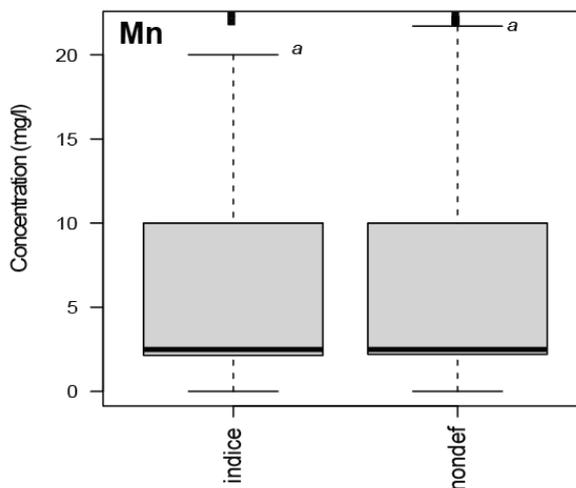
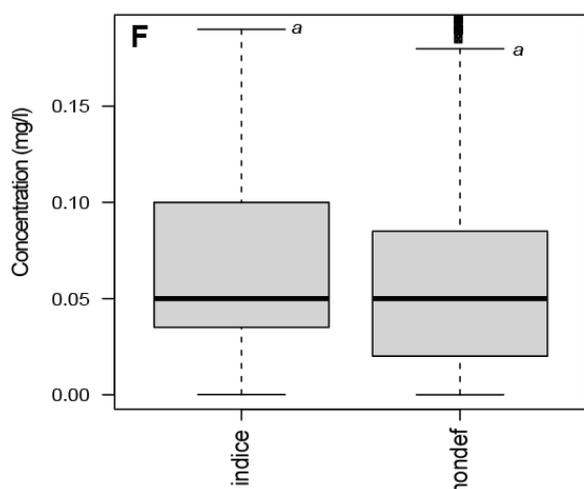
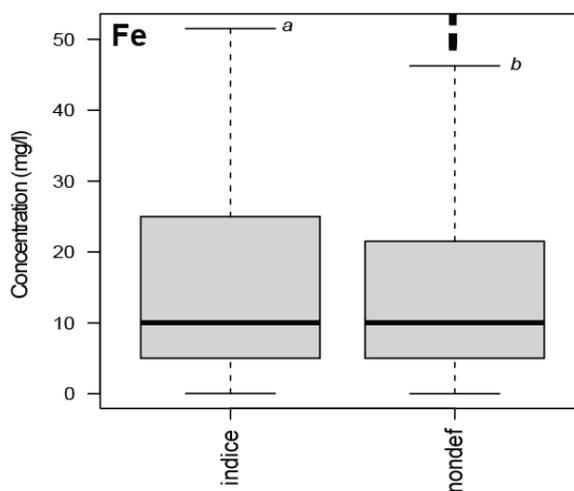
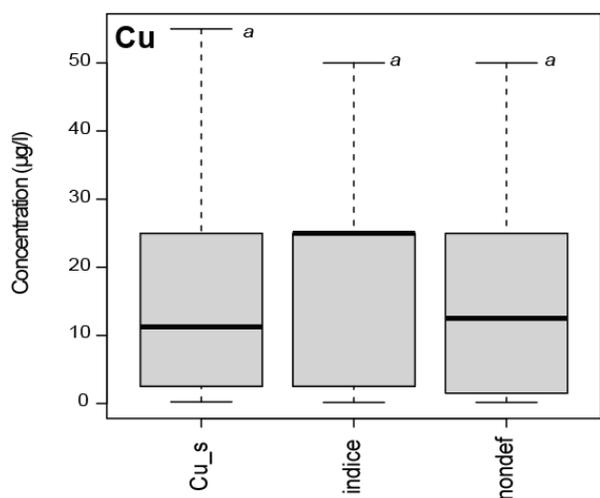
Massif central

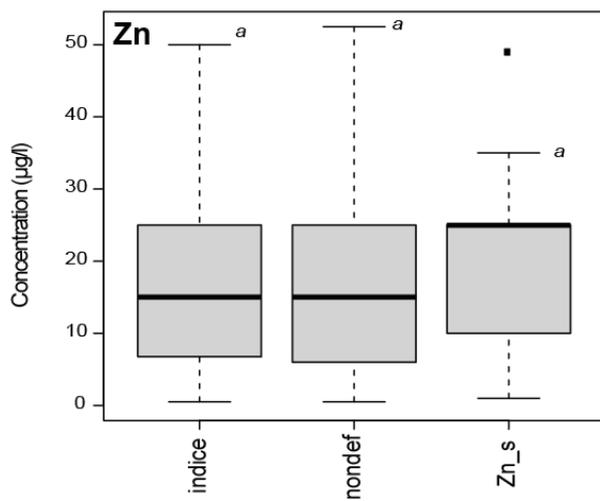
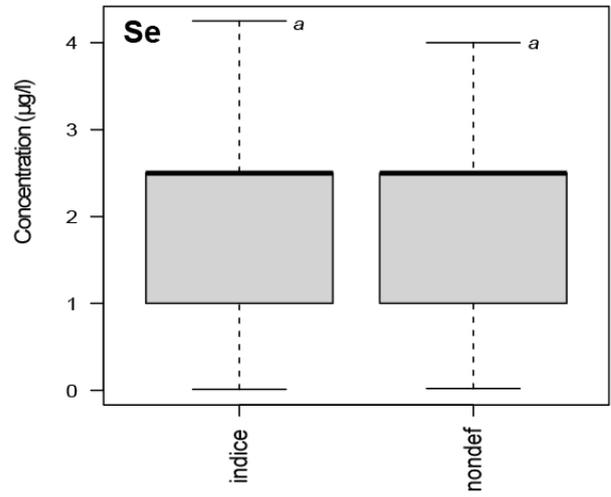
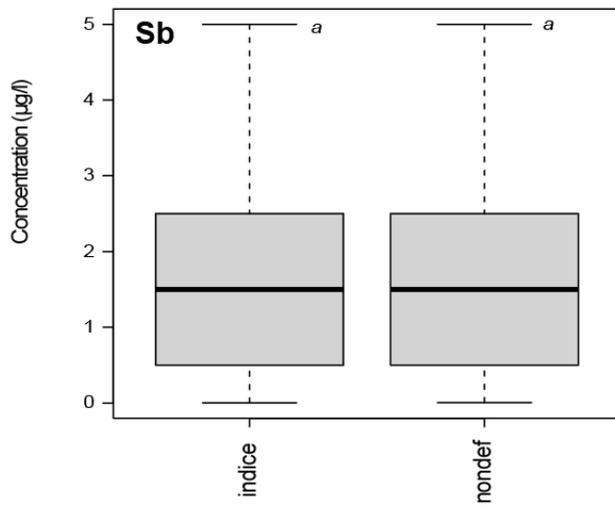
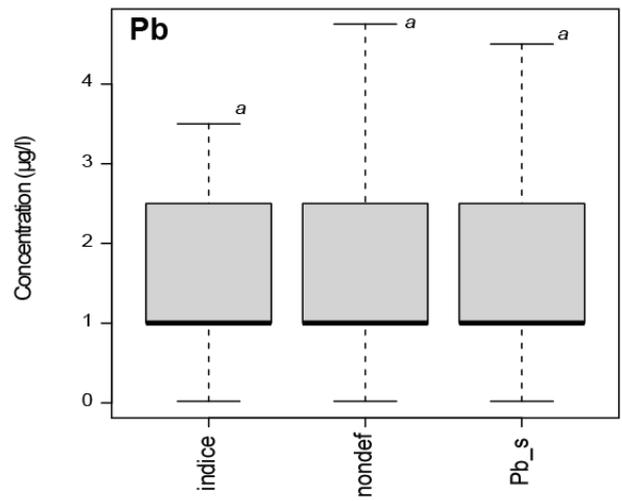
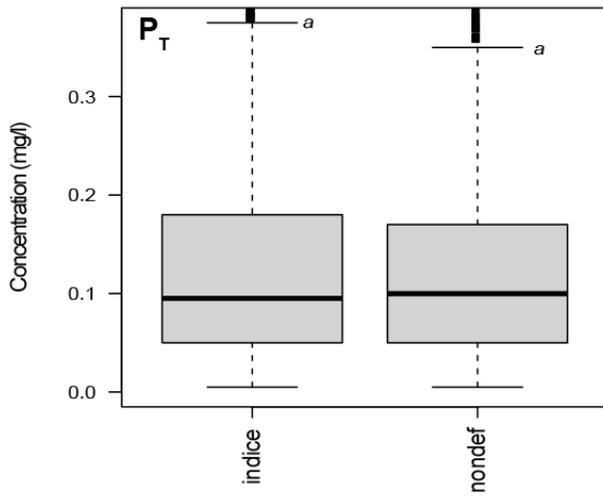
Pour la plupart des éléments étudiés (Ba, Cd, Cr, Cu, F, Hg, Ni, P_T, Pb, Sb, Se, Zn, et NO₃), aucune différence significative n'est observée entre les catégories (Illustration 68). Ce résultat indique que la distribution des concentrations en ces éléments est identique entre les points d'eau rattachés à des bassins versants où des roches plus riches en métaux traces sont présentes et les autres points d'eau.

Dans le cas des 4 éléments suivants, l'Al, l'As, le Fe et le NH₄, les concentrations sont significativement plus élevées dans les points d'eau présents dans les bassins versants contenant des roches plus riches en au moins un élément trace comparativement aux autres points d'eau. Dans le cas de l'As, la différence est encore plus marquée avec les points d'eau rattachés aux bassins versants où les roches sont enrichies en As.

Un résultat inverse est obtenu pour le Cl et le SO₄. Pour ces deux éléments, les concentrations dans les points d'eau de la catégorie « non défini » sont plus élevées que dans les points d'eau de la catégorie « indice ». Ce résultat indique que les concentrations en Cl et SO₄ sont plus faibles dans les points d'eau rattachés aux bassins versants où les roches présentes sont enrichies en au moins un élément trace que dans les autres points d'eau.







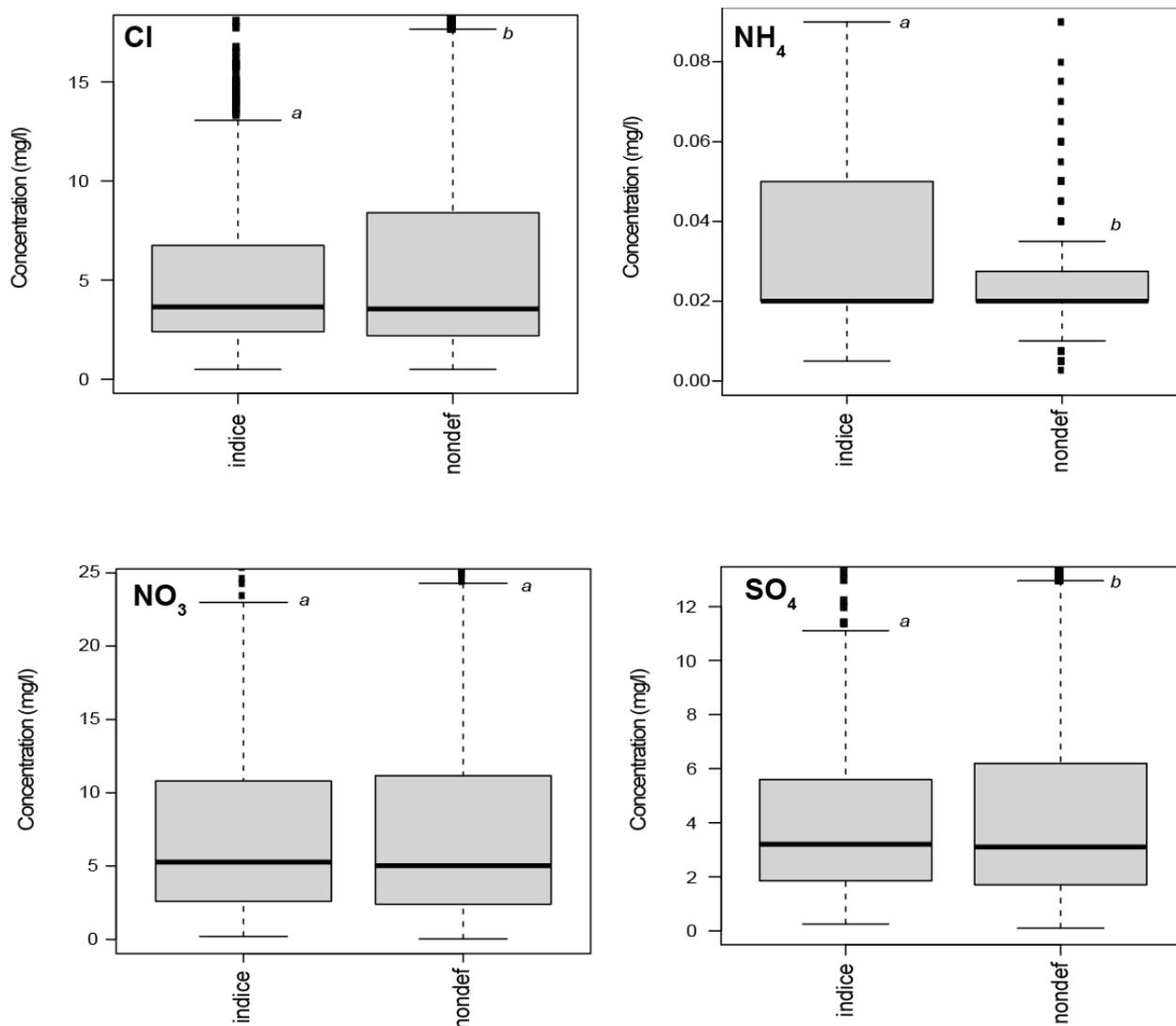


Illustration 68 : Concentrations en éléments majeurs, mineurs et traces selon la présence d'un indice minier dans le bassin versant dans le domaine du Massif central. La barre indique la médiane et les carrés correspondent aux mesures supérieures au troisième quartile ou inférieures au premier quartile. Les lettres symbolisent les résultats du test de Kruskal-Wallis puis du test post hoc de Nemenyi (p -value $<0,05$).

Massif armoricain

Les résultats obtenus pour le domaine du Massif armoricain sont présentés dans l'illustration 69. Cette illustration synthétise les analyses statistiques réalisées pour les différents éléments majeurs, mineurs et traces étudiés.

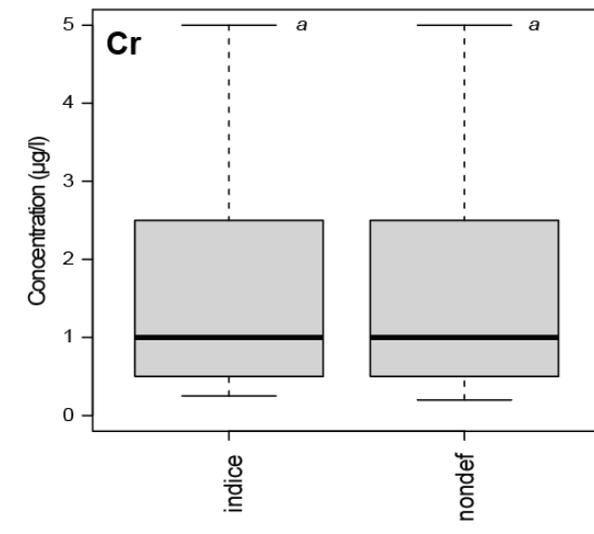
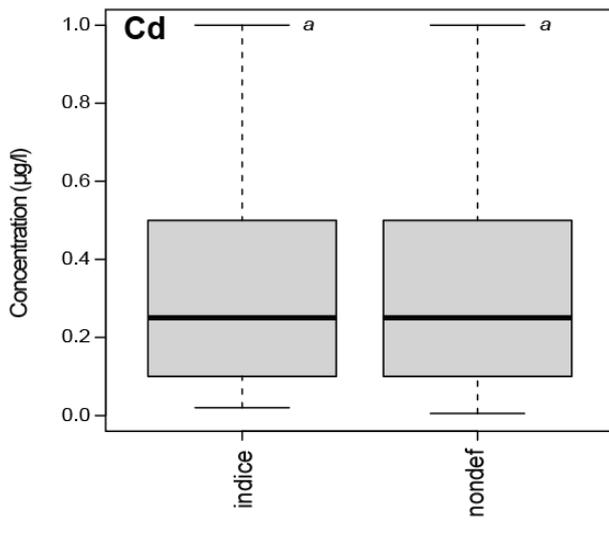
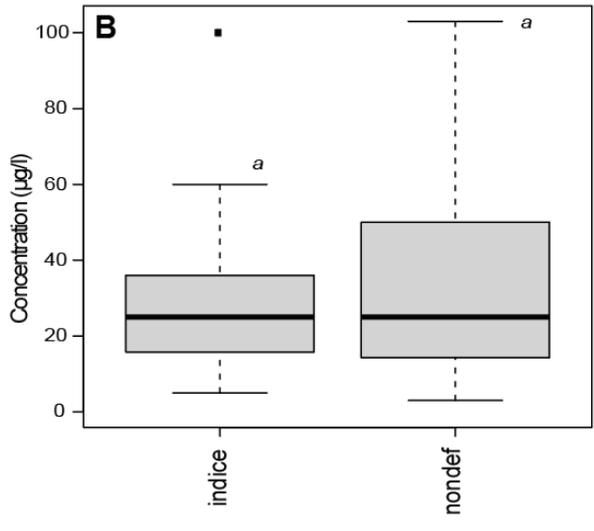
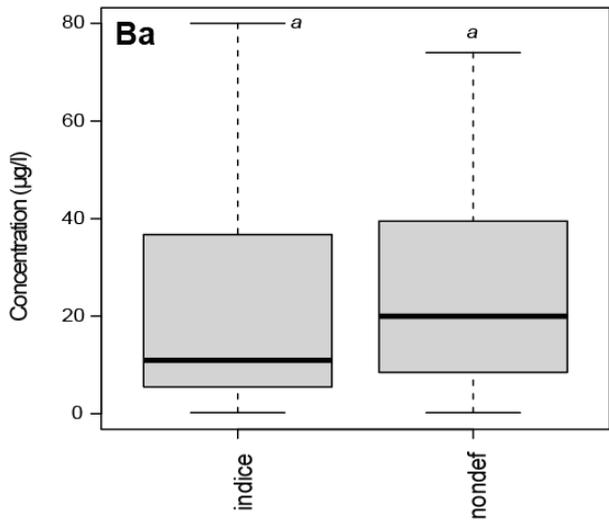
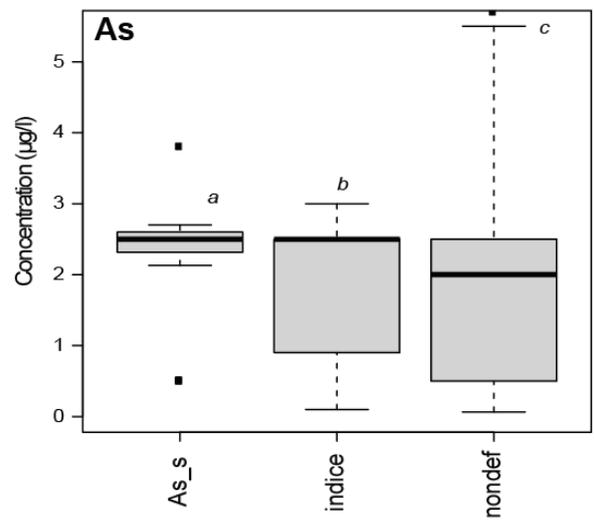
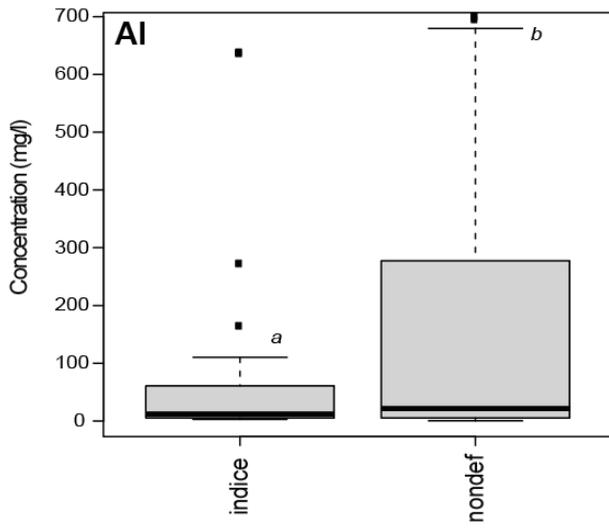
Pour les 12 éléments suivants Ba, B, Cd, Cr, Hg, Ni, P_T, Pb, Sb, Se, Cl et NH₄, les concentrations dans les points d'eau rattachés à des bassins versants où des roches sont enrichies en métaux traces et celles des points d'eau rattachés aux autres bassins versants sont identiques.

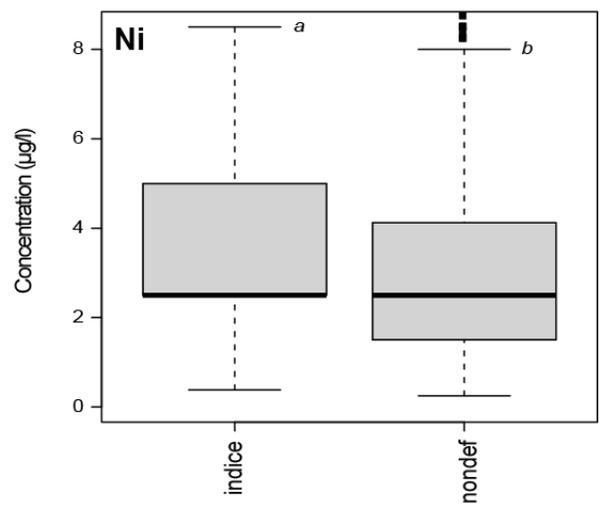
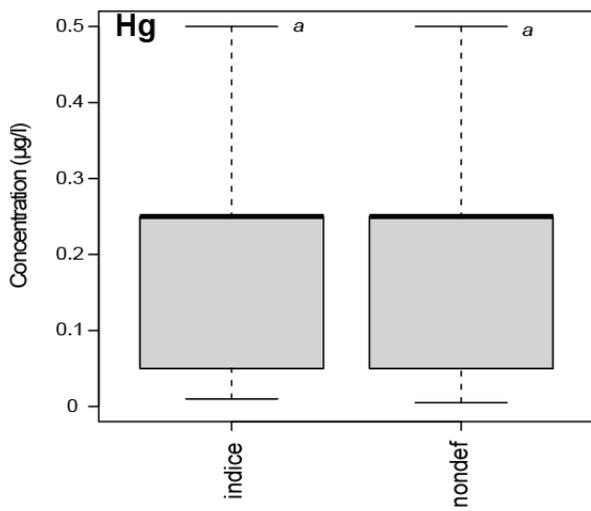
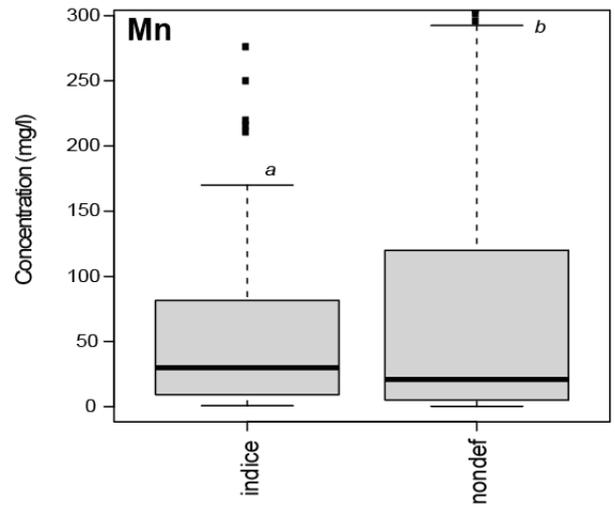
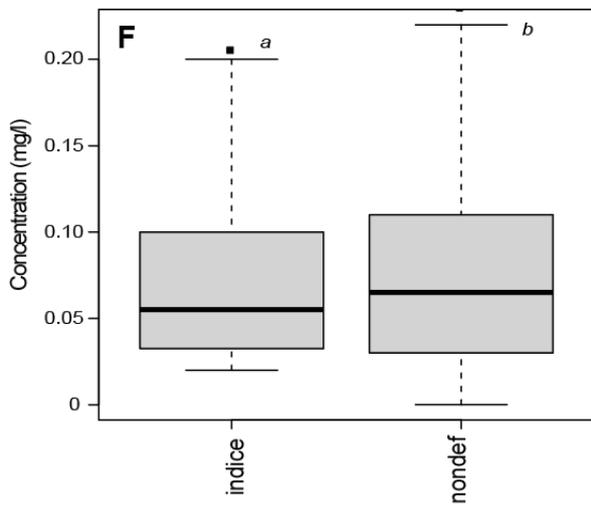
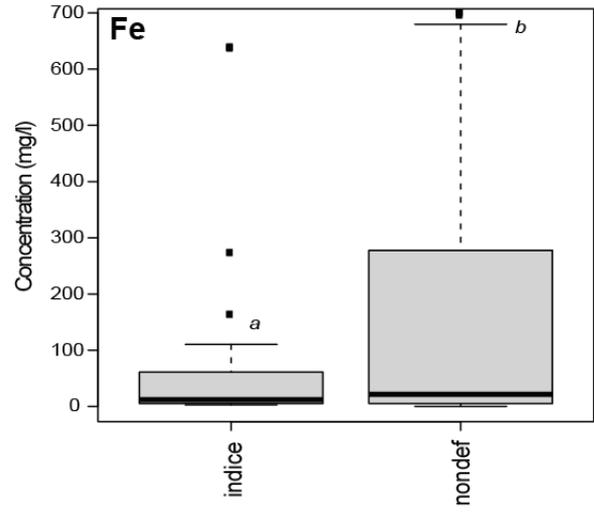
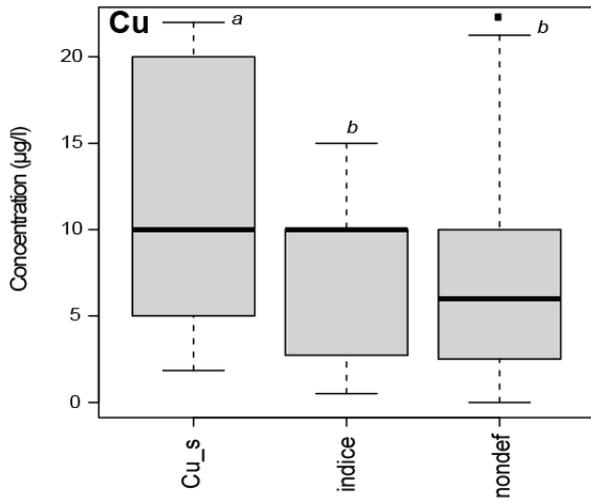
Dans les points d'eau rattachés aux bassins versants contenant des roches enrichies en métaux traces, les concentrations en Al, Fe, F, Mn et SO₄ sont significativement plus faibles que dans les points d'eau rattachés aux autres bassins versants.

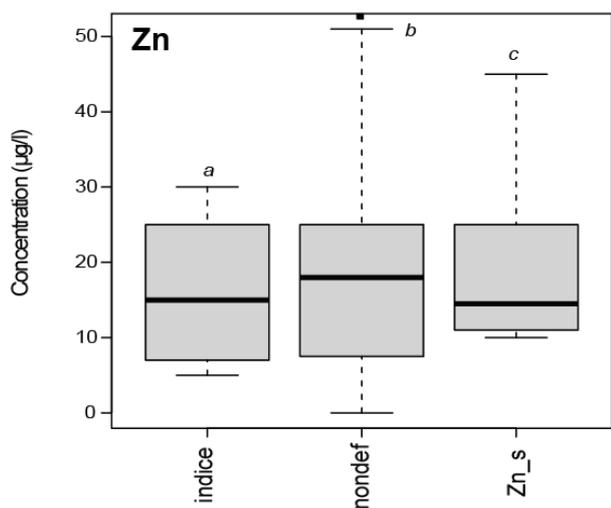
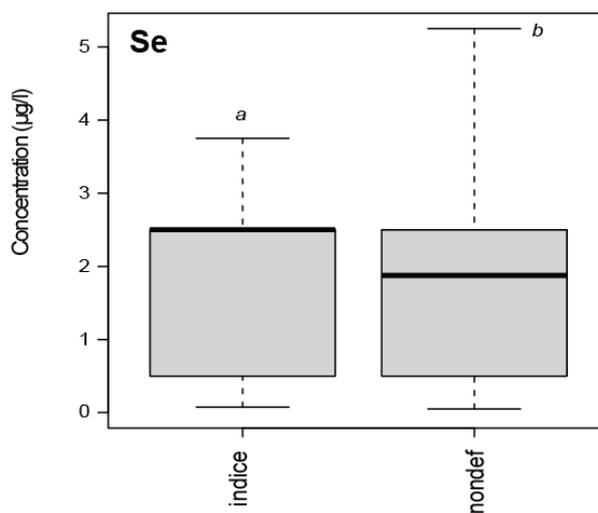
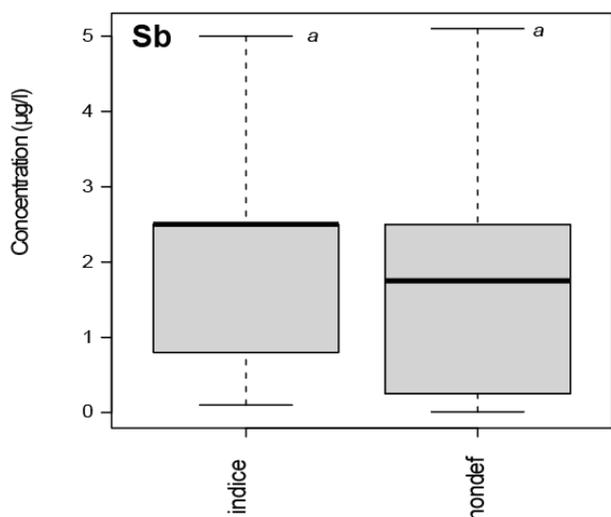
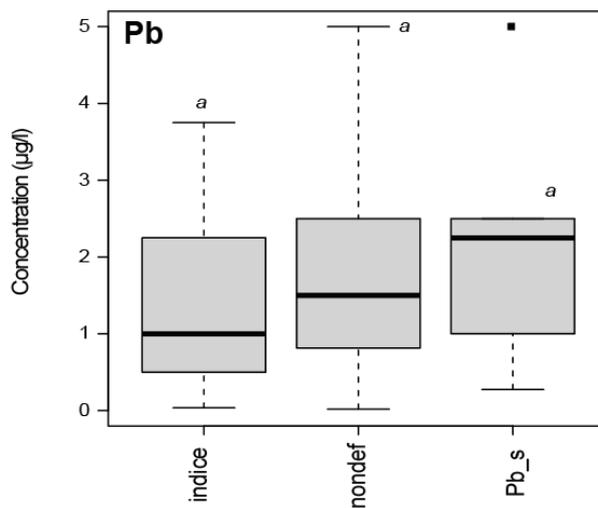
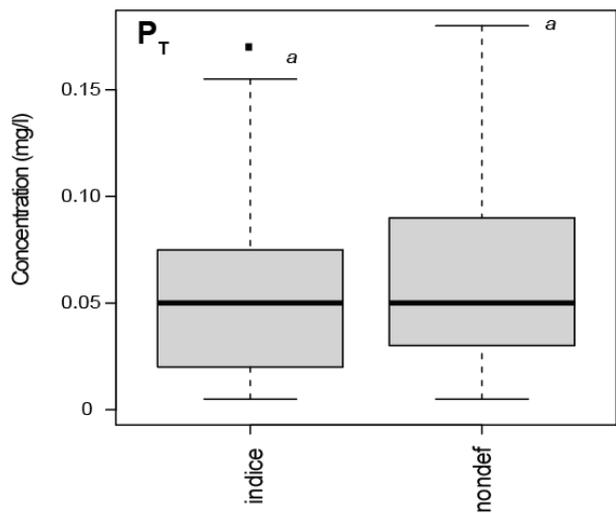
Un résultat similaire est calculé pour le Zn. Pour cet élément, les concentrations sont supérieures dans les points d'eau rattachés à la catégorie « non défini » que dans les deux autres catégories. De plus, les points d'eau rattachés à des bassins versants contenant des roches ayant des teneurs élevées en Zn ont des concentrations en Zn significativement plus élevées que les points rattachés à des bassins versants ayant des roches avec des teneurs élevées en un autre élément trace.

Dans le cas de l'As, du Ni, du Se et du NO₃, les concentrations en ces éléments sont plus élevées dans les points d'eau de la catégorie « indice » que dans les points d'eau de la catégorie « non défini ». Pour l'As, les points d'eau appartenant aux bassins versants, ayant des roches enrichies en As, ont des concentrations en As plus élevées que ceux rattachés aux bassins versants où un autre élément trace est abondant.

Dans le cas du Cu, seuls les points rattachés aux bassins versants où les roches sont enrichies en Cu ont des concentrations plus élevées que les autres points d'eau.







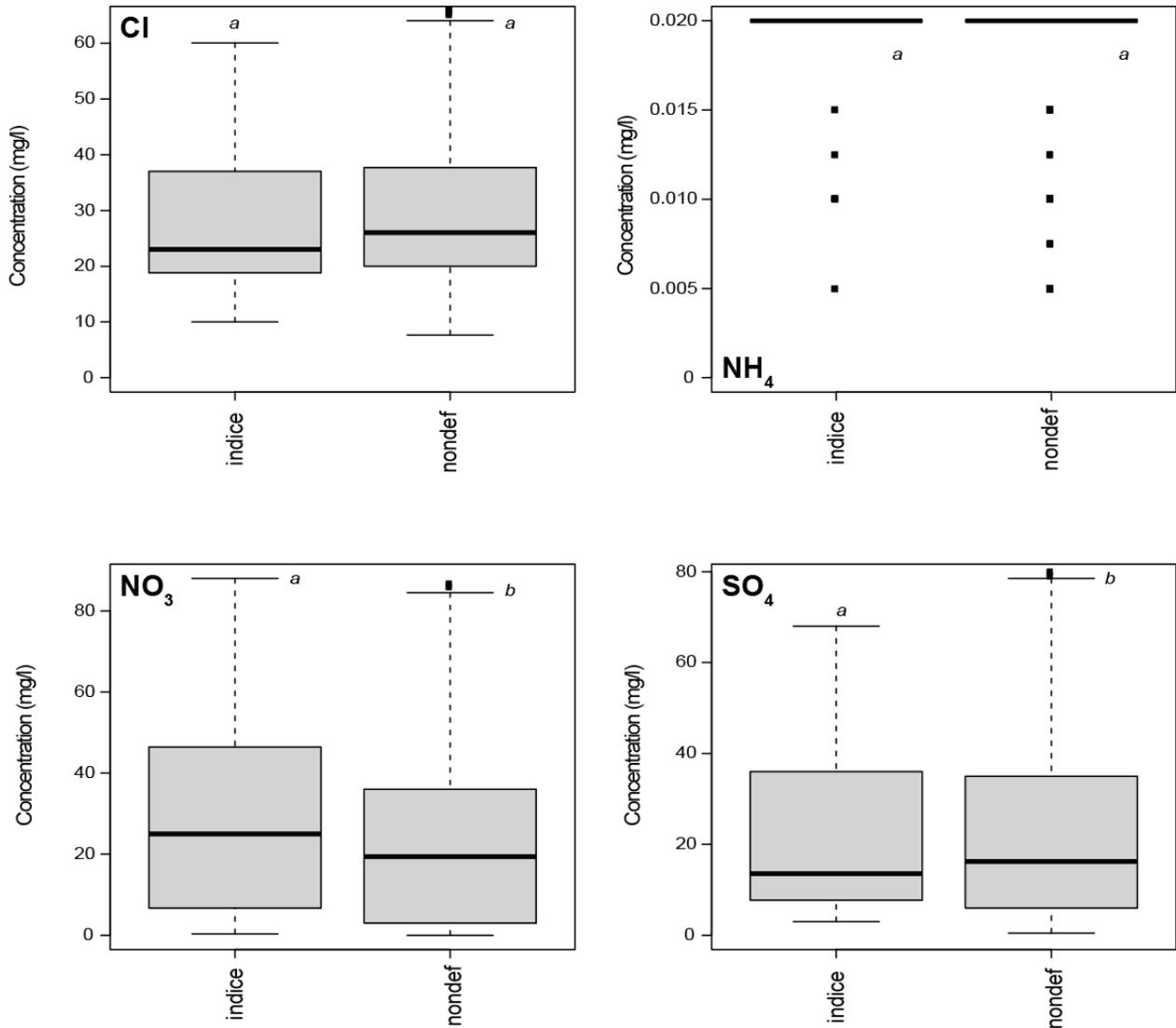


Illustration 69 : Concentrations en éléments majeurs, mineurs et traces selon la présence d'un indice minier dans le bassin versant dans le domaine du Massif armoricain. La barre indique la médiane et les carrés correspondent aux mesures supérieures au troisième quartile ou inférieures au premier quartile. Les lettres symbolisent les résultats du test de Kruskal-Wallis puis du test post hoc de Nemenyi (p -value $<0,05$).

7. Calcul des concentrations de référence par entités du fond hydrogéochimiques (FHG)

7.1. METHODOLOGIE

Cette tâche a eu pour but de calculer les concentrations de référence par entité de fond hydrogéochimique pour les éléments majeurs, mineurs et traces suivants : Al, As, Ba, B, Cd, Cr, Cu, Fe, F, Mn, Hg, Ni, P_T, Pb, Sb, Se, Zn, Cl, NH₄, NO₃ et SO₄. Pour chaque élément, les concentrations de référence pour une entité de fond hydrogéochimique ont été obtenues en calculant le centile 90 à partir des concentrations en élément mesurées au sein de cette zone. Au sein de chacune de ces zones, les points d'eau dont la concentration en élément est influencée par une source de contamination diffuse ou ponctuelle ont été retirés avant de réaliser le calcul du centile 90 sur la base des résultats obtenus dans le Chapitre 6.1. Afin que chaque point d'eau présent au sein d'une entité de fond hydrogéochimique ait le même poids dans le calcul du centile 90, les données utilisées sont la médiane des concentrations au point d'eau. Les entités de fond hydrogéochimique déterminées en regroupant les entités lithologiques pour lesquelles les distributions des concentrations en élément sont identiques telle que calculée à partir des résultats obtenus dans le Chapitre 6.2.

Pour chaque élément, la première étape a été de retirer les points d'eau pour lesquels la concentration en élément est significativement influencée par une source de contamination. Ce travail a été réalisé sur la base des traitements statistiques réalisés dans le Chapitre 6. Ainsi, pour chaque élément, il a été possible de définir si la concentration au sein d'un point d'eau est influencée par : i) une pression diffuse agricole et/ou urbaine, ii) une pression de fertilisation organique et/ou phosphaté ou iii) une pression liée à la présence d'un site pouvant être une source de contamination ponctuelle au sein du bassin versant. Pour chacune de ces sources de pressions, les tableaux présentés ci-dessous synthétisent les choix réalisés pour sources de contamination diffuse (Illustration 70), les pressions de fertilisation (Illustration 71) et les sources de contamination ponctuelle (Illustration 72).

La deuxième étape a été de définir les entités de fond hydrogéochimique en regroupant les lithologies ayant des distributions de concentration en éléments similaire. Ce regroupement a été fait sur la base des résultats obtenus dans le Chapitre 6. Les tableaux de synthèse sont donnés au § 7.1.2. (Illustration 73, Illustration 74, Illustration 75, Illustration 76).

7.1.1. Points d'eau influencés par une activité anthropique

Influence des sources de contamination diffuse

Pour le Massif central, les traitements statistiques ont permis de montrer que les points d'eau situés au droit d'une zone pouvant être une source de contamination diffuse d'origine urbaine possèdent une concentration en As, Ba, B, F, P_T, Zn, Cl et SO₄ significativement plus élevées que les autres points d'eau.

		Al	As	Ba	B	Cd	Cr	Cu	Fe	F	Mn	Hg	Ni	P _T	Pb	Sb	Se	Zn	Cl	NH ₄	NO ₃	SO ₄	
Massif Central	Agricole							X	X													X	
	Urbain		X	X	X					X					X				X	X		X	X
Bassin Parisien	Agricole						X		X	X									X	X	X	X	X
	Urbain			X	X		X		X	X	X								X	X	X	X	X
Massif Armoricaïn	Agricole								X													X	
	Urbain			X	X					X										X		X	X

Illustration 70 : Eléments majeurs, mineurs et traces dont la concentration est significativement influencée par une source de pression anthropique diffuse d'origine urbaine et/ou agricole pour les domaines du Massif central, du Bassin parisien et du Massif armoricaïn. Les croix représentent les catégories de points d'eau devant être retirées du jeu de données avant de réaliser le calcul des centiles 90.

Influence des pressions de fertilisation

		Al	As	Ba	B	Cd	Cr	Cu	Fe	F	Mn	Hg	Ni	P _T	Pb	Sb	Se	Zn	Cl	NH ₄	NO ₃	SO ₄	
Massif Central	Orga_inf + Phosph_sup							X	X					X								X	
	Orga_sup + Phosph_inf							X										X				X	
	Orga_sup + Phosph_sup							X	X					X	X			X				X	
Bassin Parisien	Orga_inf + Phosph_sup																					X	
	Orga_sup + Phosph_inf															X							X
	Orga_sup + Phosph_sup	X													X	X						X	X
Massif Armoricaïn	Orga_inf + Phosph_sup																			X			
	Orga_sup + Phosph_inf	X	X				X						X			X						X	
	Orga_sup + Phosph_sup	X	X				X						X			X				X	X		

Illustration 71 : Eléments majeurs, mineurs et traces dont la concentration est significativement influencée par une pression de fertilisation organique et/ou phosphaté pour les domaines du Massif central, du Bassin parisien et du Massif armoricaïn. Les croix représentent les catégories de points d'eau devant être retirées du jeu de données avant de réaliser le calcul des centiles 90.

Influence des sources de contamination ponctuelle

		Al	As	Ba	B	Cd	Cr	Cu	Fe	F	Mn	Hg	Ni	P _T	Pb	Sb	Se	Zn	Cl	NH ₄	NO ₃	SO ₄	
Massif Central	Anthropique	X												X				X	X	X	X	X	X
	ICPE	X												X					X	X	X	X	X
Bassin Parisien	Anthropique	X	X																			X	
	ICPE		X																X			X	X
Massif Armoricaïn	Anthropique											X											
	ICPE											X											

Illustration 72 : Eléments majeurs, mineurs et traces dont la concentration est significativement influencée par une source de pression anthropique ponctuelle pour les domaines du Massif central, du Bassin

parisien et du Massif Armoricain. Les croix représentent les catégories de points d'eau devant être retirées du jeu de données avant de réaliser le calcul des centiles 90.

7.1.2. Définition des entités de fond hydrogéochimique

Lithologie

	Al	As	Ba	B	Cd	Cr	Cu	Fe	F	Mn	Hg	Ni	P _T	Pb	Sb	Se	Zn	Cl	NH ₄	NO ₃	SO ₄	
Alluvial																						
Sédimentaire																						
Socle																						
Socle Morvan																						
Volcanique																						

Illustration 73 : Regroupement des lithologies dans le domaine du Massif central pour les éléments majeurs, mineurs et traces étudiés. Les lithologies ayant la même couleur appartiennent à la même entité de fond hydrogéochimique

	Al	As	Ba	B	Cd	Cr	Cu	Fe	F	Mn	Hg	Ni	P _T	Pb	Sb	Se	Zn	Cl	NH ₄	NO ₃	SO ₄
Alluvial																					
Carbonate																					
Non défini																					
Sédimentaire																					
Sédimentaire mixte																					
Silicate																					

Illustration 74 : Regroupement des lithologies dans le domaine du Bassin parisien pour les éléments majeurs, mineurs et traces étudiés. Les lithologies ayant la même couleur appartiennent à la même entité de fond hydrogéochimique

	Al	As	Ba	B	Cd	Cr	Cu	Fe	F	Mn	Hg	Ni	P _T	Pb	Sb	Se	Zn	Cl	NH ₄	NO ₃	SO ₄
Carbonate																					
Formation superficielle																					
Pluton																					
Pluton cadomien																					
Pluton varisque																					
Roche métamorphique																					
Roches orthogneissique																					
Sédiment et volcanite																					
Socle cadomien																					

Illustration 75 : Regroupement des lithologies dans le domaine du Massif armoricain pour les éléments majeurs, mineurs et traces étudiés. Les lithologies ayant la même couleur appartiennent à la même entité de fond hydrogéochimique

Gites et indices miniers

		Al	As	Ba	B	Cd	Cr	Cu	Fe	F	Mn	Hg	Ni	P _T	Pb	Sb	Se	Zn	Cl	NH ₄	NO ₃	SO ₄	
Massif Central	Hors indice																						
	Indice minier																						
	Indice minier spécifique																						
Massif Armoricain	Hors indice																						
	Indice minier																						
	Indice minier spécifique																						

Illustration 76 : Éléments majeurs, mineurs et traces dont la concentration est significativement influencée par la présence d'un gîte minier au sein du bassin versant au sein duquel ils sont présents pour les domaines du Massif central, du Bassin parisien et du Massif armoricain. Pour chaque élément, les couleurs bleus indiquent les catégories devant être regroupées. La couleur grisée indique l'absence d'une catégorie

7.2. RESULTATS

Pour chaque entité hydrogéochimique définie d'après les résultats précédents, la médiane a été calculée pour chaque point d'eau s'y rattachant. Ces médianes ont été utilisées pour calculer une fonction de distribution. Pour certains éléments (voir ci-dessus), les points d'eau ayant été identifiés sous l'influence d'une source de pression anthropique ont été retirés du jeu de données avant le calcul de la fonction de distribution. Pour chaque fonction de distribution, le centile 90 et le centile 10 ont été calculés. Les valeurs de centiles 90 sont présentés dans les Illustration 77 **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**, Illustration 78 et Illustration 79. Les valeurs de centiles 10 sont présentés dans les Illustration 80, Illustration 81 et Illustration 82.

Les centiles 90 calculés peuvent être assimilés à la borne supérieure de la concentration pouvant être atteinte par le fond hydrogéochimique naturel sur l'ensemble des entités hydrogéochimiques définies. Pour certaines entités hydrogéologiques, les concentrations de référence calculées pour certains éléments, en particulier les nitrates, sont très élevées et tendent à surévaluer la concentration maximale pouvant être atteinte par le fond hydrogéochimique naturel au sein d'une entité hydrogéochimique. Ceci peut résulter de la prise en compte de points d'eau sous l'influence de pression anthropique dans le calcul de la fonction de distribution malgré la méthodologie mise en place pour les écarter (voir ci-dessus). Il est ainsi complexe d'utiliser uniquement les valeurs de référence définies à partir des centiles 90 pour identifier si les concentrations en éléments majeurs, mineurs ou traces au niveau d'un point d'eau sont influencées par une source de pression autre que celle liée à l'encaissant.

En opposition avec les valeurs de centiles 90 qui tendent à surévaluer la concentration de référence maximum du fond hydrogéochimique, le calcul des centiles 10 pour chaque fonction de distribution a été effectué dans le but d'exclure au maximum les points d'eau influencés par une source de pression anthropique. En effet, l'hypothèse a été faite que la totalité des points d'eau appartenant au centile 10 ne sont pas influencés par une source de pression anthropique. Toutefois, le calcul du centile 10 tend à sous-estimer la variabilité naturelle du fond hydrogéochimique au sein d'une entité hydrogéochimique. Ainsi, des points d'eau dont les concentrations en éléments majeurs, mineurs ou traces dépasseraient les concentrations de référence associées ne serait pas forcément sous l'influence d'une source de pression mais les concentrations mesurées pourraient uniquement être induites par la nature du contexte hydrogéologique.

Le calcul des valeurs de centiles 10 et 90 permet ainsi de borner la variabilité du fond hydrogéochimique naturel au sein d'une entité hydrogéochimique. Cette approche permet également de diminuer les sources d'erreur lors du calcul des fonctions de distribution induit par la présence de points d'eau influencés par une source de pression anthropique dans le jeu de données.

Il est ainsi possible d'utiliser les valeurs de références définies à partir des valeurs de centiles 90 pour distinguer des anomalies hydrogéochimiques au sein des entités hydrogéochimiques. Plus précisément, pour un élément étudié, si la médiane calculée pour un point d'eau est supérieure à la valeur de centile 90 qu'il lui est associé et que le point d'eau n'est pas situé à proximité d'une source de pression anthropique, il est très fortement probable que l'encaissant autour du point d'eau favorise la libération de l'élément étudié. Dans ce cas, le point d'eau correspond à une anomalie hydrogéochimique. Dans le cas des points d'eau dont la médiane est supérieure à la valeur de centile 90 qu'il lui est associé et qu'ils sont situés à proximité d'une source de pression anthropique, l'encaissant autour du point d'eau ainsi que la source de pression anthropique peuvent expliquer les concentrations élevées en l'élément étudié.

Pour tous les points d'eau dont la médiane est inférieure à la valeur de centiles 90 qu'il lui est associée, il est possible d'utiliser la valeur de centile 10 correspondante pour mieux déterminer si les concentrations mesurées peuvent être associées ou non au fond hydrogéochimique naturel. Ainsi, si la médiane du point d'eau est inférieure à la valeur du centile 10 qu'il lui est associé, l'hypothèse peut être faite que l'encaissant autour du point d'eau favorise peu la libération de l'élément étudié et que les concentrations en l'élément étudié ne sont pas influencées par des sources de pressions anthropiques. Pour les points d'eau dont les médianes sont supérieures aux centiles 10 définis pour l'entité hydrogéochimique auxquels ces points appartiennent, 2 cas de figures sont possibles. Si les points d'eau ne sont pas situés à proximité d'une source de pression anthropique, il est probable que la concentration en l'élément étudié soit seulement contrôlée par l'encaissant présent autour du point d'eau mais que ces concentrations soient compatibles avec un fond hydrogéochimique naturel. Dans le cas inverse, c'est-à-dire lorsqu'une source de pression anthropique est située à proximité du point d'eau, le rôle de l'encaissant par rapport à l'impact potentiel de la source de pression sur les concentrations en l'élément étudié n'est pas discernable. Il est toutefois possible de s'intéresser en priorité aux points d'eau dont les valeurs de troisième quartile (Q3) sont proches de celles de centile 90 des entités hydrogéochimiques auxquelles ils sont rattachés.

	Al	As	Ba	B	Cd	Cr	Cu	Fe	F	Mn	Hg	Ni	Pr	Pb	Sb	Se	Zn	Cl	NH ₄	NO ₃	SO ₄
Alluvial	94	5 (10.5)	110	25	0.5	3	25	50	0.22	25	0.25	2.5	0.25	3.7	2.5	2.5	25	20.7	0.05	41.3	30.8
Sédimentaire	100	5 (10.5)	45	25	0.5	3	25	26	0.12	15	0.25	2.5	0.25	3.7	2.5	2.5	25	20.7	0.05	20.2	7.5
Socle	94	5 (10.5)	45	25	0.5	3	25	26	0.12	15	0.25	2.5	0.25	3.7	2.5	2.5	25	10.3	0.05	20.2	7.5
Socle Morvan	100	5	45	25	0.5	2.5	25	50	0.12	25	0.25	2.5	0.38	3.7	2.5	2.5	25	10.3	0.05	20.2	7.5
Volcanique	94	5 (10.5)	45	25	0.5	3	25	26	0.12	15	0.25	2.5	0.38	3.7	2.5	2.5	25	10.3	0.05	20.2	7.5

Illustration 77: Concentrations de référence établies sur la base des valeurs de centiles 90 pour chaque éléments majeurs, mineurs et traces pour les entités de fond hydrogéochimique présentes dans le domaine du Massif central. Les lithologies ayant la même couleur appartiennent à la même entité de fond hydrogéochimique (éléments traces et mineurs en µg/L et éléments majeurs en mg/L)

	Al	As	Ba	B	Cd	Cr	Cu	Fe	F	Mn	Hg	Ni	P _T	Pb	Sb	Se	Zn	Cl	NH ₄	NO ₃	SO ₄
Alluvial	20	4	151	53	1	2.5	25	260	0.31	279	0.25	2.5	0.12	5	2.5	4.1	34	43.7	0.06	34.8	40.2
Carbonate	20	3	151	53	0.5	2.5	25	260	0.31	32	0.25	2.5	0.12	5	2.5	2.5	34	43.7	0.06	34.8	40.2
Non défini	20	4	320	53	0.5	2.5	50	914	0.43	32	0.25	2.5	0.12	5	2.5	4.1	40	43.7	0.23	34.8	40.2
Sédimentaire	20	4	320	53	0.5	2.5	50	260	0.31	32	0.25	2.5	0.12	5	2.5	4.1	34	43.7	0.06	34.8	40.2
Sédimentaire mixte	20	3	151	53	0.5	2.5	25	260	0.31	32	0.25	2.5	0.12	5	2.5	2.5	34	43.7	0.06	34.8	40.2
Silicate	20	3	151	210	0.5	2.5	50	914	0.43	32	0.25	2.5	0.12	5	2.5	2.5	34	43.7	0.23	34.8	40.2

Illustration 78: Concentrations de référence établies sur la base des valeurs de centiles 90 pour chaque élément majeur, mineur et trace pour les entités de fond hydrogéochimique présentes dans le domaine du Bassin parisien. Les lithologies ayant la même couleur appartiennent à la même entité de fond hydrogéochimique (éléments traces et mineurs en µg/L et éléments majeurs en mg/L)

	Al	As	Ba	B	Cd	Cr	Cu	Fe	F	Mn	Hg	Ni	P _T	Pb	Sb	Se	Zn	Cl	NH ₄	NO ₃	SO ₄
Carbonate	85.5	6.3	74.6	50	0.5	2.5	25 (31.2)	897	0.18	238	0.25	5	0.19	3.7	2.5	2.7	50	51.1	0.02	26.6	64
Formation superficielle	85.5	6.3	74.6	50	0.5	2.5	25 (31.2)	2134	0.18	736	0.25	5 (5.6)	0.19	3.7	2.5	2.7	50	51.1	0.37	26.6	64
Pluton	85.5	6.3	74.6	50	0.5	2.5	25 (31.2)	897	0.18	238	0.25	5	0.19	3.7	2.5	2.7	50	51.1	0.02	26.6	64
Pluton cadomien	85.5	6.3	74.6	50	0.5	2.5	25 (31.2)	2134	0.18	238	0.25	5 (5.6)	0.19	3.7	2.5	2.7	50	51.1	0.02	26.6	64
Pluton varisque	85.5	6.3	74.6	50	0.5	2.5	25 (31.2)	897	0.32	238	0.25	5 (5.6)	0.19	3.7	2.5	2.7	50	51.1	0.37	26.6	64
Roche métamorphique	85.5	6.3	74.6	50	0.5	2.5	25 (31.2)	897	0.18	238	0.25	8.6	0.19	3.7	2.5	2.7	50	51.1	0.02	26.6	64
Roches orthogneissique	85.5	6.3	74.6	50	0.5	2.5	25 (31.2)	897	0.18	238	0.25	5	0.19	3.7	2.5	2.7	50	51.1	0.02	26.6	64
Sédiment et volcanite	85.5	6.3	74.6	50	0.5	2.5	25 (31.2)	897	0.18	238	0.25	5 (5.6)	0.19	3.7	2.5	2.7	50	51.1	0.02	26.6	64
Socle cadomien	85.5	6.3	74.6	50	0.5	2.5	25 (31.2)	897	0.18	238	0.25	5 (5.6)	0.19	3.7	2.5	2.7	50	51.1	0.02	26.6	64

Illustration 79 : Concentrations de référence établies sur la base des valeurs de centiles 90 pour chaque élément majeur, mineur et trace pour les entités de fond hydrogéochimique présentes dans le domaine du Massif armoricain. Les lithologies ayant la même couleur appartiennent à la même entité de fond hydrogéochimique (éléments traces et mineurs en µg/L et éléments majeurs en mg/L)

	Al	As	Ba	B	Cd	Cr	Cu	Fe	F	Mn	Hg	Ni	P _T	Pb	Sb	Se	Zn	Cl	NH ₄	NO ₃	SO ₄
Alluvial	2.5 (3.5)	0.5 (1)	5.0	2.0	0.1	0.3	0.5	5	0.05	0.8	0.05	0.2	0.03	0.3	0.3	0.5	2.0	2.5	0.01	2.2	3.3
Sédimentaire	7.5	0.5 (1)	5.0	2.0	0.1	0.3	0.5	2	0.02	0.3	0.05	0.2	0.03	0.3	0.3	0.5	2.0	2.5	0.01	1.1	0.7
Socle	2.5 (3.5)	0.5 (1)	5.0	2.0	0.1	0.3	0.5	2	0.02	0.3	0.05	0.2	0.03	0.3	0.3	0.5	2.0	1.5	0.01	1.1	0.7
Socle Morvan	7.5	1.75	5.0	5.0	0.4	1	0.5	5	0.02	0.8	0.05	0.2	0.04	0.3	0.3	0.5	2.0	1.5	0.01	1.1	0.7
Volcanique	2.5 (3.5)	0.5 (1)	5.0	2.0	0.1	0.3	0.5	2	0.02	0.3	0.05	0.2	0.04	0.3	0.3	0.5	2.0	1.5	0.005	1.1	0.7

Illustration 80 : Concentrations de référence établies sur la base des valeurs de centiles 10 pour chaque éléments majeurs, mineurs et traces pour les entités de fond hydrogéochimique présentes dans le domaine du Massif Central. Les lithologies ayant la même couleur appartiennent à la même entité de fond hydrogéochimique (éléments traces et mineurs en µg/L et éléments majeurs en mg/L)

	Al	As	Ba	B	Cd	Cr	Cu	Fe	F	Mn	Hg	Ni	P _T	Pb	Sb	Se	Zn	Cl	NH ₄	NO ₃	SO ₄
Alluvial	4.0	0.5	5.0	5.0	0.02	0.3	0.8	5	0.04	0.5	0.05	0.7	0.01	0.5	0.3	0.6	5.0	8.0	0.01	0.4	2.7
Carbonate	4.0	0.5	5.0	5.0	0.13	0.4	0.8	5	0.04	1.0	0.05	0.7	0.01	0.5	0.3	0.5	5.0	8.0	0.01	0.4	4.2
Non défini	4.0	0.5	5.0	5.0	0.13	0.4	2.5	5	0.05	1.0	0.05	0.7	0.01	0.5	0.3	0.6	5.0	8.0	0.01	0.4	4.2
Sédimentaire	4.0	0.5	5.0	5.0	0.13	0.3	2.5	5	0.04	1.0	0.05	0.7	0.01	0.5	0.3	0.6	5.0	8.0	0.01	0.4	4.2
Sédimentaire mixte	4.0	0.5	5.0	5.0	0.13	0.3	0.8	5	0.04	1.0	0.05	0.7	0.01	0.5	0.3	0.5	5.0	8.0	0.01	0.4	4.2
Silicate	4.0	0.5	5.0	5.0	0.13	0.4	2.5	5	0.05	1.0	0.05	0.7	0.01	0.5	0.3	0.5	5.0	8.0	0.01	0.4	2.7

Illustration 81 : Concentrations de référence établies sur la base des valeurs de centiles 10 pour chaque élément majeur, mineur et trace pour les entités de fond hydrogéochimique présentes dans le domaine du Bassin Parisien. Les lithologies ayant la même couleur appartiennent à la même entité de fond hydrogéochimique (éléments traces et mineurs en µg/L et éléments majeurs en mg/L)

	Al	As	Ba	B	Cd	Cr	Cu	Fe	F	Mn	Hg	Ni	P _r	Pb	Sb	Se	Zn	Cl	NH ₄	NO ₃	SO ₄
Carbonate	5.0	0.1 (0.2)	2.5	15	0.05	0.3	0.6 (2.2)	5.0	0.02	1.9	0.02	1 (0.7)	0.01	0.23	0.3	0.3 (0.5)	5.0	15.3	0.016	1.00	2.9
Formation superficielle	5.0	0.1 (0.2)	2.5	10	0.05	0.3	0.6 (2.2)	5.0	0.02	2.5	0.02	1 (0.7)	0.01	0.23	0.3	0.3 (0.5)	5.0	15.3	0.010	0.25	2.9
Pluton	5.0	0.1 (0.2)	2.5	10	0.05	0.3	0.6 (2.2)	5.0	0.02	1.9	0.02	1 (0.7)	0.01	0.23	0.3	0.3 (0.5)	5.0	15.3	0.016	0.25	2.9
Pluton cadomien	5.0	0.1 (0.2)	2.5	15	0.05	0.3	0.6 (2.2)	5.0	0.02	1.9	0.02	1 (0.7)	0.01	0.23	0.3	0.3 (0.5)	5.0	15.3	0.016	1.00	2.9
Pluton varisque	5.0	0.1 (0.2)	2.5	10	0.05	0.3	0.6 (2.2)	5.0	0.02	1.9	0.02	1 (0.7)	0.01	0.23	0.3	0.3 (0.5)	5.0	15.3	0.010	0.25	2.9
Roche métamorphique	5.0	0.1 (0.2)	2.5	10	0.05	0.3	0.6 (2.2)	5.0	0.02	1.9	0.02	1.5	0.01	0.23	0.3	0.3 (0.5)	5.0	15.3	0.016	0.25	2.9
Roches orthogneissique	5.0	0.1 (0.2)	2.5	10	0.05	0.3	0.6 (2.2)	5.0	0.02	1.9	0.02	1 (0.7)	0.01	0.23	0.3	0.3 (0.5)	5.0	15.3	0.016	0.25	2.9
Sédiment et volcanite	5.0	0.1 (0.2)	2.5	10	0.05	0.3	0.6 (2.2)	5.0	0.02	1.9	0.02	1 (0.7)	0.01	0.23	0.3	0.3 (0.5)	5.0	15.3	0.016	0.25	2.9
Socle cadomien	5.0	0.1 (0.2)	2.5	10	0.05	0.3	0.6 (2.2)	5.0	0.02	1.9	0.02	1 (0.7)	0.01	0.23	0.3	0.3 (0.5)	5.0	15.3	0.016	0.25	2.9

Illustration 82 : Concentrations de référence établies sur la base des valeurs de centiles 10 pour chaque éléments majeurs, mineurs et traces pour les entités de fond hydrogéochimique présentes dans le domaine du Massif Armoricaïn. Les lithologies ayant la même couleur appartiennent à la même entité de fond hydrogéochimique (éléments traces et mineurs en µg/L et éléments majeurs en mg/L)

8. Conclusion

La méthode proposée permet de se détacher des « avis » d'expert pour ne se baser que sur la donnée à l'aide de tests performants spécifiques transposables aux différentes échelles de travail.

L'étude a nécessité un travail important de traitement des données issues de la banque de données des eaux souterraines ADES afin de pouvoir réaliser les calculs de concentrations de référence.

Une approche innovante de rattachement de certaines informations spatiales par la détermination automatique des bassins versants pour chacun des PE a été proposée.

De même un traitement statistique poussé se basant sur des bases de données hétérogènes (Corine Land Cover, BASOL,...) a été réalisé afin de retirer des calculs pour chacun des éléments dissous et chaque entité hydrogéochimique de travail les points d'eau avec une possible influence anthropique d'origine agricole, urbaine ou industrielle. Ce travail présente toutefois des limites du fait de l'approche globale choisie. Ainsi certains points d'eau sous influence anthropiques n'ont pas été détectés lors du traitement statistique du fait par exemple de la généralisation de l'influence anthropique à l'échelle de l'unité de travail choisie. Ceci est le cas par exemple pour le nitrate, le zinc et le cadmium dans certains secteurs et principalement les alluvions. Ainsi, le calcul des valeurs de centiles 10 et 90 a permis de borner la variabilité du fond hydrogéochimique naturel au sein d'une entité hydrogéochimique. Cette approche a permis également de diminuer les sources d'erreur lors du calcul des fonctions de distribution induit par la présence de points d'eau influencés par une source de pression anthropique dans le jeu de données.

Les entités hydrogéochimiques proposées vont au-delà de l'utilisation d'une base de données unique (comme les entités BDLISA par exemple) et a permis d'affiner cette information hydrogéologique par des données géologiques et lithologiques. Les entités hydrogéochimiques ont ainsi été adaptées au contexte de chacun des trois grands domaines définis (Massif central, Bassin parisien, Massif armoricain).

Des prélèvements complémentaires sur une centaine de points d'eau, une synthèse des informations disponibles régionalement et une analyse géochimique poussée ont permis d'apporter des éléments d'explication aux valeurs de concentrations de référence calculées.

Les tests statistiques réalisés (analyse univarié hiérarchisé non paramétrique (test de Kruskal-Wallis), distributions statistiques des concentrations combinées au test Post-hoc de Nemenyi, centiles 90 des médianes) ont permis de déterminer les concentrations de référence par entité hydrogéochimique pour les éléments majeurs, mineurs et traces suivants : Al, As, Ba, B, Cd, Cr, Cu, Fe, F, Mn, Hg, Ni, P_T, Pb, Sb, Se, Zn, Cl, NH₄, NO₃ et SO₄.

Les valeurs de référence au point ont été intégrées à l'outil d'aide de calcul des indicateurs de la DCE développé pour l'Agence de l'eau Loire-Bretagne (Squalinet, Croiset et Sedan, 2018) et permettront d'affiner le diagnostic de l'évaluation de l'état chimique des eaux souterraines en prenant en compte de manière systématique les fonds hydrogéochimiques naturels.

D'autre part, si les concentrations de référence sont dépassées à un point d'eau ou pour un secteur les données acquises dans le cadre de cette étude permettront d'évaluer si l'origine du dépassement est naturelle ou anthropique.

Les calculs permettent de montrer que, selon les éléments traces et mineurs et les domaines considérés, entre 1 et 10% des points des entités hydrogéochimiques de travail dépassent les concentrations de référence. Il est donc possible dans une deuxième phase de l'étude de regarder uniquement ces points pour affiner le diagnostic de l'origine naturelle, anthropique ou mixte des éléments dissous dépassant la concentration de référence.

9. Bibliographie

Agreste (2014). Enquête pratiques culturales (2011) – Principaux résultats. Les Dossiers Agreste No 21, juin 2014 : 70 p.

Bd Agreste (2010) - Les principaux résultats chiffrés au format tableur des recensements agricoles 2010, 2000 et 1988 par département, canton et commune. - Données en ligne - <http://agreste.agriculture.gouv.fr/enquetes/structure-des-exploitations-964/recensement-agricole-2010/resultats-donnees-chiffrees/>

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.

Blanc P., Lassin A., Piantone P., Azaroual M., Jacquemet N., Fabbri A. *et al.* (2012) - Thermoddem: A geochemical database focused on low temperature water/rock interactions and waste materials. *Applied Geochemistry* 27: 2107-2116.

Brenot A., Gourcy L., Mascré C., *et al.* (2007) – Identification des zones à risque de fond géochimique élevé en éléments traces dans les cours d'eau et les eaux souterraines. Bassin Loire-Bretagne. BRGM/RP-55346-FR

Croiset N. Sedan, O., (2018, à paraître). Outil d'analyse des données relatives aux eaux souterraines, Manuel d'utilisation.

DISAR (2010) - (Diffusion Interactive des Statistiques Agricoles de Référence) - Données en ligne - Available on internet on <http://agreste.agriculture.gouv.fr/page-d-accueil/article/donnees-en-ligne>.

Edmunds W.M., Shand P. (2008): *Natural groundwater Quality*. Blackwell Ed. 469pp.

Ghestem J.P., 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 J.P. (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., 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., Hirsch R.M. (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).

Jauffret D. (2004), L'arsenic, le plomb et le fluor dans les eaux des captages d'eau potable du département de la Nièvre – répartition géographique et origine. BRGM/RP-53925-FR, 35p., 3 ill., 1 ann.

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,

Mauroux B., Wyns R., Castagnac C. *et al.* (2009) – Silures Limousin – module 1 – Recueil de données, interprétation et bilans. Rapport BRGM/RP-57901-FR, 365p.

Shand P., Edmunds W. M., Lawrence A.R., Smedley P.L., Burke S. (2007). The natural (baseline) quality of groundwater in England and Wales. British Geological Survey Research Report No. RR/07/06.

SOGREAH 2007. Bilan des flux de contaminants entrant sur les sols agricoles de France métropolitaine - Bilan qualitatif de la contamination par les éléments tracés métalliques et les composés tracés organiques et application quantitative pour les éléments tracés métalliques, Rapport final, Étude réalisée pour le compte de l'ADEME

Annexe 1

Données de l'inventaire minier

Code	Nb de polygones	Composition lithologique	As Moy	Asmax	Ni Moy	Nimax	B Moy	Bmax	Pb Moy	Pbmax	Cu Moy	Cumax	Zn Moy	Znmax	Ba Moy	Bamax	F Moy	Fmax	P Moy	Pmax	Fe Moy	Femax	Mn Moy	Mnmax
1	3	orthogèsses indifférenciés	25	77	51	113	36	57	30	68	45	146	107	367	548	1199	0	0	0.21	0.79	7.30	16.00	0.077	0.17
14	154	gabbros, diorites	45	2276	24	504	28	225	48	4550	22	500	89	817	467	9600	696	1930	0.24	2.67	4.56	21.40	0.084	1.11
15	133	granitoïdes indifférenciés	69	2358	23	170	22	246	53	1578	22	414	83	679	404	6100	744	4050	0.22	1.34	3.70	28.50	0.067	1.09
16	65	granitoïdes indifférenciés	63	1300	22	231	45	159	80	2410	22	380	102	1033	489	9999	879	4925	0.25	2.29	4.49	16.10	0.076	0.98
17	342	granitoïdes indifférenciés	63	9999	25	736	34	2479	33	1650	23	1650	90	4280	382	5000	690	2450	0.26	2.26	3.61	31.50	0.067	5.37
18	146	granitoïdes indifférenciés	48	774	30	695	26	813	56	5300	24	1233	128	2172	412	9070	1065	4275	0.32	3.15	5.50	22.20	0.129	2.03
19	86	granitoïdes indifférenciés	53	518	28	116	24	187	65	3970	26	1882	114	1660	404	9999	901	3975	0.27	3.78	4.28	15.40	0.181	3.77
2	43	granodiorites, quartzdiorites	37	128	28	132	38	107	30	714	26	363	62	612	385	1614	0	0	0.21	0.98	4.21	21.00	0.064	0.32
2, 3, 4	18	gabbros, diorites	0	0	18	20	39	61	14	14	18	23	52	57	244	264	0	0	0.00	0.00	4.50	6.00	0.074	0.10
3	103	gabbros, diorites	47	445	21	241	39	706	27	514	19	381	70	2807	365	1020	0	0	0.18	1.05	3.90	22.00	0.052	0.74
4	4	granitoïdes indifférenciés	0	0	0	0	0	0	0	74	74	0	0	105	110	0	0	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5	43	gabbros, diorites	47	331	32	199	50	483	28	64	23	186	80	276	410	790	0	0	0.18	1.79	4.18	16.00	0.074	0.32
6	108	amphibolites, micaschistes, leptynites, migmatites	71	3609	32	272	35	346	57	4950	27	7320	124	2730	406	4000	1131	4075	0.27	1.43	5.30	23.30	0.116	3.40
7	138	métagranites, orthogneiss	76	4388	30	1127	34	344	41	489	27	660	84	7200	507	8600	702	2262	0.17	1.00	4.83	31.00	0.092	3.36
8	4	monzogranites, granodiorites	34	470	24	89	38	1056	28	248	23	215	70	294	478	3016	0	0	0.30	3.88	3.37	14.10	0.068	0.58
9	10	métadiorites, métagabbros, amphibolites	33	121	73	444	57	141	46	95	57	234	77	157	285	569	0	0	0.16	0.63	10.28	22.40	0.179	0.83
b	76	micaschistes, paragneiss	57	2091	27	213	30	274	34	591	31	882	80	670	420	1869	0	0	0.16	1.55	5.10	20.50	0.095	0.57
b1	59	andésito-basaltes, schistes verts	38	451	51	675	47	219	38	6000	32	1277	82	4639	414	3500	0	0	0.27	1.70	4.70	19.50	0.086	1.07
b2	45	schistes, grès, wackes	64	1198	25	459	48	832	27	1262	20	1266	74	7000	390	1603	0	0	0.16	1.86	3.84	28.40	0.049	0.93
b2k	99	micaschistes, paragneiss	46	1328	33	347	84	2584	34	1086	28	3400	81	2920	383	1818	0	0	0.23	3.86	5.07	36.50	0.063	4.14
bk	345	micaschistes, paragneiss	81	5600	33	849	36	660	48	8200	29	1000	114	2440	516	5500	716	4800	0.20	1.63	5.23	35.50	0.111	4.13
bo	55	micaschistes, paragneiss	115	5009	34	292	46	791	58	7823	35	1404	121	7766	603	4000	670	2040	0.18	1.01	5.27	24.20	0.103	3.62
d	6	schistes, grès, calcaires	114	192	33	52	67	87	62	88	28	40	87	137	278	330	0	0	0.00	0.00	5.18	8.00	0.098	0.24
d1	56	schistes, grès, quartzites	82	449	29	343	68	312	38	666	26	751	73	1263	378	785	0	0	0.28	0.59	5.05	38.50	0.050	0.36
d2	69	andésito-basaltes, tuffes basiques, schistes verts	62	1644	38	216	63	228	27	254	26	219	72	379	391	1483	0	0	0.24	1.12	5.13	36.50	0.081	0.88
d2h	42	ryodactites, tuffes acides, ignimbrites	79	3100	45	2169	40	326	40	1446	37	757	105	659	432	2850	584	1360	0.20	1.05	7.10	23.40	0.132	1.06
g1a (f-p)	87	leptynites, amphibolites, écolites	85	2442	31	685	28	312	79	3294	31	689	118	1600	550	5207	445	1255	0.21	1.00	4.66	18.50	0.094	0.76
h1	75	andésito-basaltes, spilites, tuffes basiques	73	5134	29	708	35	231	76	4000	25	967	87	4944	572	9999	372	1800	0.22	1.20	4.24	23.10	0.081	1.24
h2	7	ryodactites, tuffes acides, ignimbrites	43	74	33	74	49	84	31	55	27	73	80	182	352	565	0	0	0.18	0.41	7.75	12.90	0.119	0.39
h2-3	58	basaltes, charbons, conglomérats	67	799	28	379	37	156	52	1725	26	376	88	513	473	1978	692	3000	0.20	0.80	4.10	13.00	0.078	0.64
h3	3	basaltes, tuffes basiques, dolérites	25	193	51	158	59	80	36	104	37	93	106	219	664	1000	0	0	0.13	0.27	5.25	8.70	0.145	0.38
Impacte	280	calcaires, marnes, grès, argiles, dolomies	79	807	26	254	35	230	33	1351	24	430	80	1850	443	2923	452	865	0.15	1.06	4.34	18.40	0.082	5.58
k	80	grès, conglomérats, schistes	78	2982	35	623	32	364	46	5313	28	731	119	6400	550	5050	668	3225	0.20	1.36	5.99	48.30	0.116	2.43
ko	182	grès, conglomérats, arkoses	73	346	23	171	37	244	35	9200	23	287	55	360	399	1882	0	0	0.14	2.28	3.47	18.00	0.046	0.51
o	175	grès, conglomérats, schistes	27	98	24	102	32	265	27	716	19	220	54	434	375	1226	0	0	0.20	3.21	3.75	20.90	0.065	0.68
o1	80	grès, conglomérats, schistes	32	203	31	293	43	181	29	165	21	85	74	284	463	1070	0	0	0.26	2.61	4.90	14.20	0.072	0.43
o2	49	grès, quartzites, schistes, calcaires	38	377	27	218	35	235	35	419	30	620	79	417	472	4900	0	0	0.17	2.45	4.24	19.00	0.082	1.38
o2d1	76	ignimbrites, porphyroïdes	54	523	23	88	86	1800	41	176	26	250	75	495	462	4020	0	0	0.17	1.36	5.37	21.40	0.070	0.65
os	76	basaltes, spilites, dolérites	45	223	18	145	34	144	53	1101	18	84	96	1830	516	6100	642	1850	0.18	1.17	3.16	10.80	0.088	2.49
r	25	grès, conglomérats, schistes, charbons	67	555	27	164	50	379	30	1077	24	316	65	508	422	1243	0	0	0.24	2.54	4.40	29.10	0.051	0.72
s	122	basaltes, spilites, dolérites	75	345	32	291	54	170	78	7698	37	1622	101	9999	333	4983	0	0	0.36	0.73	4.41	18.00	0.082	5.70
sd1	34	basaltes, spilites, dolérites	0	0	25	31	65	125	26	31	0	12	36	52	612	729	1022	1640	0.27	0.46	3.83	5.40	0.102	0.12
t	1	argiles, callouttes, sables	54	1064	27	289	53	306	77	2650	28	1000	126	5500	719	9999	771	7700	0.19	2.29	4.00	20.20	0.199	3.10
t2-3	124	argiles, grès, marnes, dolomies	74	394	74	629	28	207	36	131	27	89	90	320	400	786	0	0	0.13	0.38	6.14	16.30	0.109	0.84
ub (f-p)	20	ultrabasites, péridotites, serpentinites																						

: Valeurs des teneurs moyennes et maximum par formation à potentiel métallique

Fond hydrogéochimique naturel du bassin Loire-Bretagne

Code géologique	Nb de polygones	Composition lithologique	Nbre Indices As	Nbre Indices Ni	Nbre Indices FL	Nbre Indices Pb	Nbre Indices BR	Nbre Indices Cu	Nbre Indices Zn	Nbre Indices Mn
Formations à potentiel de minéralisations métalliques										
1	3	orthoigneiss indifférenciés	0	0	0	0	0	0	0	0
14	154	gabbros, diorites	46	0	14	28	18	9	7	1
15	133	granitoïdes indifférenciés	58	1	31	69	28	26	14	4
16	65	granitoïdes indifférenciés	1	0	6	10	14	3	3	0
17	342	granitoïdes indifférenciés	53	0	78	137	119	52	37	7
18	146	granitoïdes indifférenciés	10	0	21	60	69	11	22	3
19	86	granitoïdes indifférenciés	1	0	1	6	1	1	2	0
2	43	granodiorites, quartzdiorites	2	1	0	6	0	0	3	0
2, 3, 4	18	gabbros, diorites	0	0	0	0	0	0	0	0
3	103	gabbros, diorites	6	0	0	15	0	5	12	9
4	4	granitoïdes indifférenciés	0	0	0	0	0	0	0	0
5	43	gabbros, diorites	1	0	0	0	0	0	0	0
6	108	amphibolites, micaschistes, leptynites, migmatites	22	0	10	40	32	2	17	0
7	138	métagranites, orthogneiss	77	3	3	22	15	8	12	0
8	4	monzogranites, granodiorites	0	0	0	1	0	0	0	0
9	10	métadiorites, métagabbros, amphibolites	0	0	0	1	0	0	0	0
gla (f-p)	91	leptynites, amphibolites, éclogites	4	0	10	17	23	1	2	0
b	76	micaschistes, paragneiss	3	0	0	6	0	3	2	0
b1	59	andésito-basaltes, schistes verts	1	0	0	18	0	15	11	0
b2	45	schistes, grès, wackes	3	0	0	12	0	5	9	0
b2k	99	micaschistes, paragneiss	21	0	0	36	0	9	32	1
bk	345	micaschistes, paragneiss	67	1	29	52	35	9	23	1
bo	55	micaschistes, paragneiss	29	0	3	33	13	8	11	1
d	6	schistes, grès, calcaires	0	0	0	0	0	0	0	0
d1	56	schistes, grès, quartzites	0	0	0	7	0	3	7	3
d2	62	andésito-basaltes, tuffites basiques, schistes verts	1	0	1	15	9	7	4	0
d2h	42	rhyodacites, tuffites acides, ignimbrites	0	0	0	0	0	0	0	0
h1	87	andésito-basaltes, spilites, tuffites basiques	5	0	14	35	20	15	7	12
h2	75	rhyodacites, tuffites acides, ignimbrites	22	0	60	78	50	33	20	7
h2-3	7	grès, schistes, charbons, conglomérats	0	0	0	0	0	0	0	0
h3	58	basaltes, tuffites basiques, dolérites	3	0	11	4	4	2	1	0
Impactite de	3	impactite	0	0	0	0	0	0	0	0
j1	280	calcaires, marnes, grès, argiles, dolomies	0	0	26	67	51	5	21	4
k	80	grès, conglomérats, schistes	0	0	1	2	0	0	1	0
ko	182	grès, conglomérats, arkoses	83	1	40	92	126	26	21	10
o	175	grès, conglomérats, schistes	6	0	0	10	1	6	10	2
o1	80	grès, conglomérats, schistes	0	0	0	2	1	2	2	2
o2	49	grès, quartzites, schistes, calcaires	0	0	0	1	0	0	0	0
od1	76	ignimbrites, porphyroïdes	6	0	0	15	1	20	8	0
os	76	basaltes, spilites, dolérites	0	0	1	2	2	0	1	0
r	25	grès, conglomérats, schistes, charbons	0	3	2	5	5	0	1	0
s	122	basaltes, spilites, dolérites	0	0	0	4	1	2	3	1
sd1	34	basaltes, spilites, dolérites	0	0	0	10	0	7	11	0
t	1	argiles, cailloutis, sables	0	0	0	0	0	0	0	0
t2-3	124	argiles, grès, marnes, dolomies	0	0	20	21	41	1	7	4
ub (f-p)	20	ultrabasites, péridotites, serpentinites	9	11	0	0	0	4	0	0

nombre d'indices par formations à potentiel métallique

Code	Nb de polygones	Composition lithologique	As Moy	Asmax	Ni Moy	Nimax	B Moyf	Bmax	Pb Moy	Pbmax	Cu Moy	Cumax	Zn Moy	Znmax	Ba Moy	Bamax	F Moy	Fmax	P Moy	Pmax	Fe Moy	Femax	Min Moy	Mnmax		
Formations volcaniques récentes																										
e (b-h-t)	11	basanites, hawaïtes, téphrites	43	93	29	87	50	166	49	117	21	37	79	246	447	611	649	1190	0.19	0.51	4.37	8.90	0.109	0.52		
e (m-t-p)	2	mugéarites, trachytes, phonolites	60	78	31	96	24	36	35	55	25	36	102	238	572	749	0	0	0.16	0.18	4.34	7.00	0.104	0.26		
gm (b-h-t)	91	basanites, hawaïtes, téphrites	51	117	42	178	26	204	45	386	26	55	137	390	459	1500	823	1630	0.37	1.13	9.54	18.90	0.139	0.47		
gm (m-t-p)	34	mugéarites, trachytes, phonolites	41	83	40	299	19	63	34	145	20	76	112	228	472	967	1025	1025	0.44	0.86	7.57	16.20	0.161	0.31		
pq1 (b-h-t)	135	basanites, hawaïtes, benmoréites, téphrites	81	1952	62	311	35	247	41	1420	36	1200	144	740	527	2830	675	1800	0.35	1.11	8.49	21.50	0.132	0.59		
pq1 (m-t-p)	13	trachytes, mugéarites, phonolites, pyroclastites	38	53	21	51	28	41	24	41	17	28	107	157	520	848	634	965	0.26	0.40	7.82	10.60	0.150	0.26		
q2-3 (b-h-t)	31	basanites, hawaïtes, benmoréites, téphrites	119	3546	41	152	34	93	114	6300	33	467	138	1534	444	1012	898	2575	0.38	0.71	7.53	16.30	0.130	0.39		
q2-3 (m-t-p)	14	trachytes, mugéarites, phonolites, pyroclastites	65	208	36	68	19	34	100	1632	28	50	130	177	522	793	673	995	0.40	0.57	7.94	10.70	0.158	0.27		

Teneurs moyennes et maximales dans les formations volcaniques récentes

Code géologique	Nb de polygones	Composition lithologique	Nbre Indices As		Nbre Indices Ni		Nbre Indices FL		Nbre Indices Pb		Nbre Indices BR		Nbre Indices Cu		Nbre Indices Zn		Nbre Indices Mh	
		Formations volcaniques récentes																
e (b-h-t)	11	basanites, hawaïtes, téphrites	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
e (m-t-p)	2	mugéarites, trachytes, phonolites	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
gm (b-h-t)	91	basanites, hawaïtes, téphrites	0	0	0	0	1	1	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
gm (m-t-p)	34	mugéarites, trachytes, phonolites	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2
ppq1 (b-h-t)	135	basanites, hawaïtes, benmoréites, téphrites	22	0	8	17	19	1	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ppq1 (m-t-p)	13	trachytes, mugéarites, phonolites, pyroclastites	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
q2-3 (b-h-t)	31	basanites, hawaïtes, benmoréites, téphrites	11	0	1	8	3	2	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0
q2-3 (m-t-p)	14	trachytes, mugéarites, phonolites, pyroclastites	0	0	0	0	2	1	0	0	2	1	0	0	0	0	0	1

Nombre d'indices miniers par formation volcanique récente

Code	Nb de polygones	Composition lithologique	As Moy	Asmax	Ni Moy	Nimax	B Moyf	Bmax	Pb Moy	Pbmax	Cu Moy	Cumax	Zn Moy	Znmax	Ba Moy	Bamax	F Moy	Fmax	F Moy	Fmax	Fe Moy	Fe Max	Mn Moy	Mnmax
j2	158	calcaires, marnes	66	1075	40	448	66	819	50	1535	25	333	107	2329	385	4000	665	1235	0.22	0.96	5.33	20.30	0.166	2.94
j3	118	marnes, calcaires, argiles	35	52	15	20	22	37	45	56	11	11	62	94	472	606	0	0	0.14	0.24	2.42	3.10	0.069	0.16
c	5	argiles, marnes, calcaires, sables	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.000	0.00
c1	43	marnes, argiles, gâzes, sables	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.000	0.00
c2	347	argiles à silex	43	252	20	196	35	196	27	127	32	301	54	680	269	1392	0	0	0.14	3.09	3.79	31.20	0.057	0.49
e	51	argiles, sables, grès, cailloutis, marnes	58	321	20	52	26	59	50	182	19	38	77	221	649	1195	594	1110	0.15	0.30	3.21	7.70	0.072	0.17
e1	14	argiles, conglomérats, grès, limonites, marnes	34	43	23	32	16	21	27	49	47	151	62	124	321	578	0	0	0.18	0.34	2.97	5.60	0.069	0.14
e2	405	argiles, cailloutis, conglomérats, grès, marnes	53	215	22	113	31	200	35	301	26	362	54	466	444	1116	568	2060	0.15	0.61	3.55	10.10	0.084	0.79
e2g	43	argiles, grès, calcaires	84	593	25	87	27	76	38	380	19	70	81	290	494	1389	642	2250	0.21	0.92	4.66	29.80	0.094	2.87
eg	13	argiles, conglomérats, grès, marnes	51	610	48	209	61	319	45	1583	29	162	139	804	613	2833	836	1390	0.32	0.79	6.86	15.50	0.117	0.45
ep	19	sables, cailloutis, argiles	38	76	29	89	43	99	34	138	23	105	76	201	326	651	0	0	0.14	0.80	6.18	23.70	0.077	0.63
g	145	argiles, marnes, calcaires	76	647	30	225	30	154	56	840	29	787	82	474	576	6437	645	2050	0.22	1.09	4.38	10.00	0.101	2.45
m	228	calcaires, faluns, sables	42	134	24	65	30	150	34	87	37	271	82	288	375	661	0	0	0.20	0.70	4.68	11.90	0.082	0.26
mp	7	sables, cailloutis, argiles	23	23	13	13	29	36	35	42	0	0	40	43	386	515	308	425	0.18	0.25	3.80	6.60	0.091	0.18
p	104	sables, cailloutis, argiles	55	251	22	97	22	108	52	267	19	56	66	471	455	832	664	1130	0.18	0.75	3.26	10.30	0.070	0.44
pq1	402	argiles, cailloutis, sables	49	1375	27	724	30	322	40	1708	22	145	70	1184	418	4039	557	5000	0.16	1.68	3.67	23.50	0.077	0.74
q1	2	sables, cailloutis, galets, argiles	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.000	0.00
q1-2	1	sables, argiles, vases, conglomérats	72	213	22	39	25	33	36	61	14	15	69	98	505	697	438	480	0.14	0.22	5.56	7.10	0.116	0.22
q2	302	argiles, cailloutis, blocs	50	731	27	218	38	269	38	238	24	233	79	976	354	3217	628	1570	0.21	2.85	3.70	23.00	0.108	4.23
q2-3	24	sables, argiles, graviers	35	74	20	28	15	21	33	75	18	26	88	150	374	498	0	0	0.15	0.27	3.83	5.40	0.068	0.24
q3	154	sables, argiles, graviers	34	206	29	316	45	242	47	1580	32	514	83	515	412	2010	701	2400	0.26	2.62	4.28	19.70	0.079	0.74

Teneurs moyennes et maximum dans les formations réputées non porteuses d'éléments métalliques

Code géologique	Nb de polygones	Composition lithologique	Nbre Indices As	Nbre Indices Ni	Nbre Indices FL	Nbre Indices Pb	Nbre Indices BR	Nbre Indices Cu	Nbre Indices Zn	Nbre Indices Mn
		Formations à potentiel métallique minime								
c2	347	argiles à silex	0	0	0	0	0	0	0	1
e	51	argiles, sables, grès, cailloutis, marnes	0	0	1	0	0	0	0	0
e1	14	argiles, conglomérats, grès, limonites, marnes	0	0	0	0	0	0	0	0
e2	405	argiles, cailloutis, conglomérats, grès, marnes	0	0	0	1	2	0	0	1
e2g	43	argiles, grès, calcaires	0	0	0	2	0	1	3	2
eg	13	argiles, conglomérats, grès, marnes	0	0	0	4	10	0	0	0
ep	19	sables, cailloutis, argiles	0	0	0	0	0	1	0	0
g	145	argiles, marnes, calcaires	2	0	6	8	9	0	0	0
j2	158	calcaires, marnes	0	0	5	15	16	3	11	3
j3	118	marnes, calcaires, argiles	0	0	0	0	0	0	0	0
m	228	calcaires, faluns, sables	0	0	0	1	1	0	0	0
mp	7	sables, cailloutis, argiles	0	0	0	0	0	0	0	0
p	104	sables, cailloutis, argiles	0	0	1	3	2	0	0	1
pq1	402	argiles, cailloutis, sables	2	0	2	12	9	2	7	1
q1-2	1	sables, argiles, vases, conglomérats	0	0	0	0	0	0	0	0
q2	302	argiles, cailloutis, blocs	1	0	1	3	1	3	1	0
q2-3	24	sables, argiles, graviers	0	0	0	0	0	0	0	0
q3	154	sables, argiles, graviers	4	0	0	10	8	6	7	0

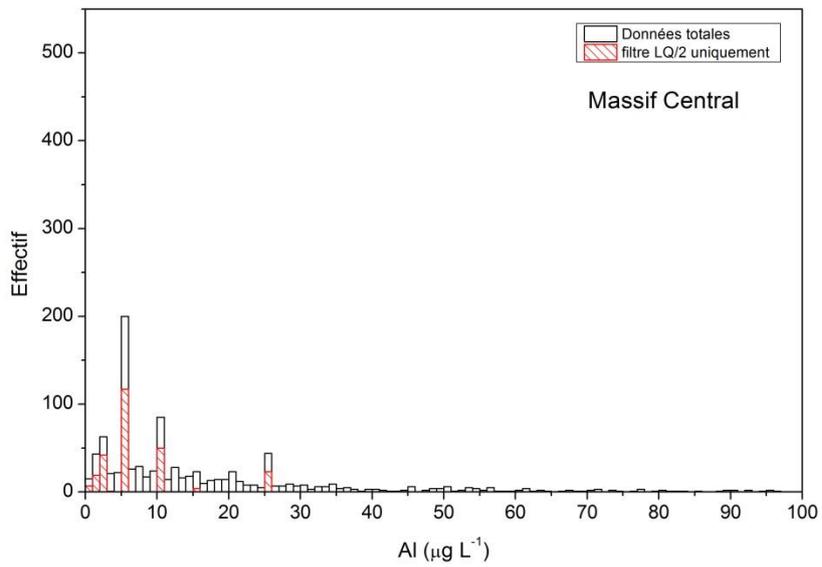
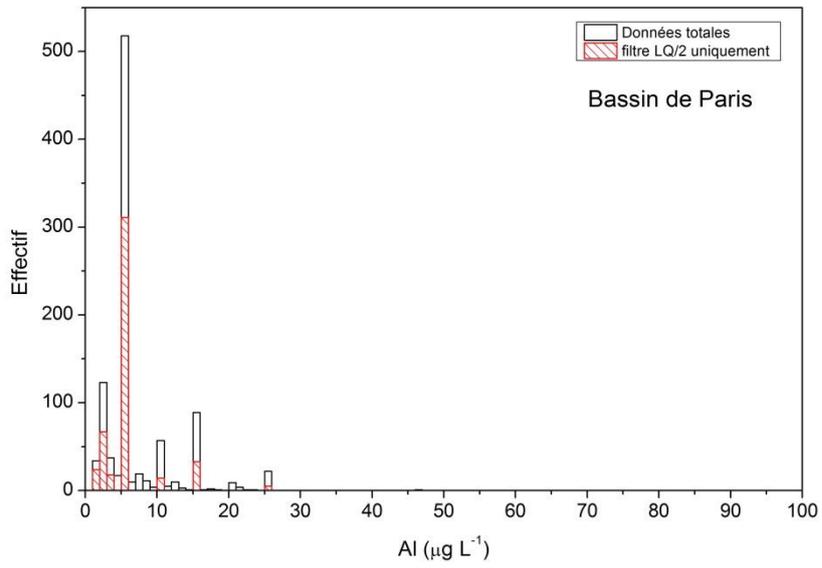
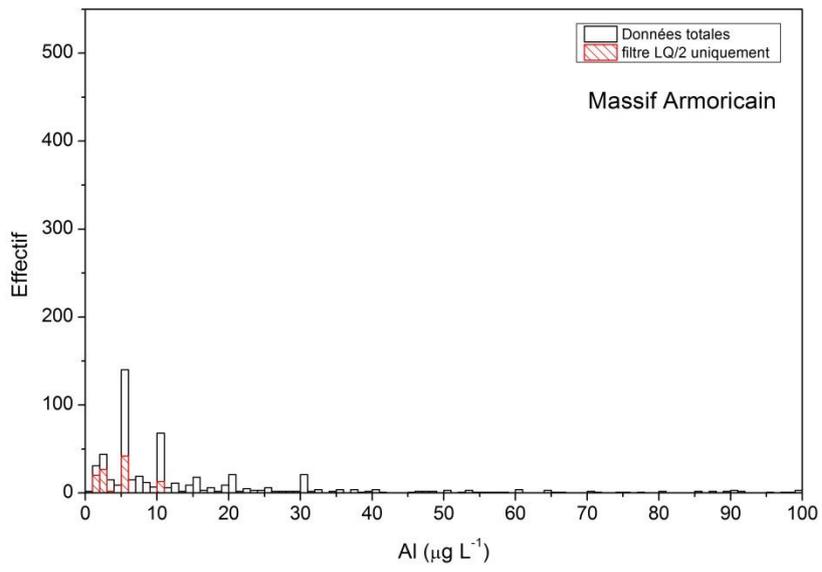
Nombre d'indices répertoriés dans les formations réputées non porteuses d'éléments métalliques

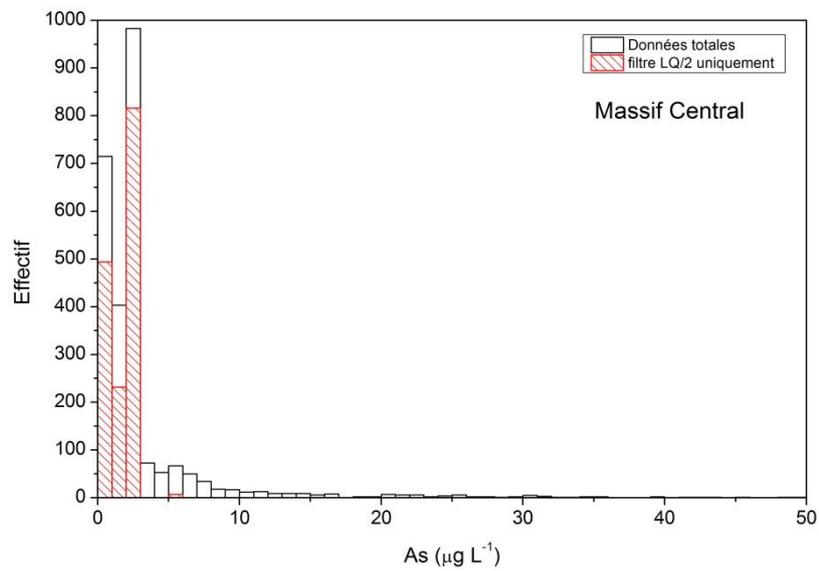
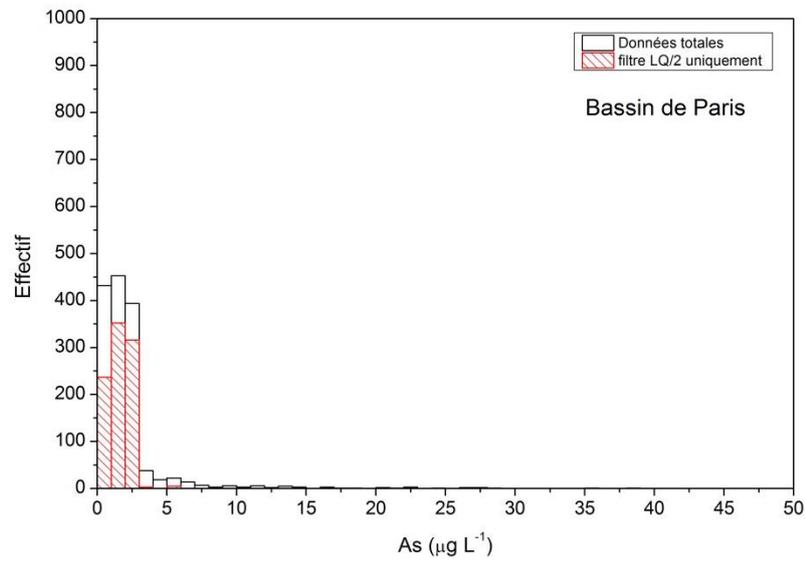
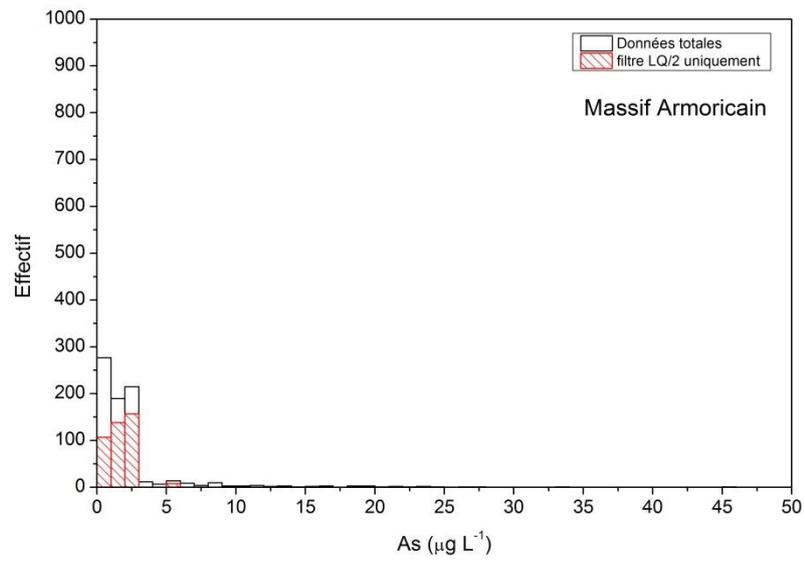
Code	Nb de polygones	Composition lithologique
Formations non échantillonnées		
12	7	microgranites, granophyres
13	1	granitoïdes indifférenciés
15, 16	27	granitoïdes indifférenciés
18, 19	45	granitoïdes indifférenciés
7, 8, 9, 10	8	orthogneiss granitiques
gla	1	paragneiss, amphibolites, leptynites, orthogneiss
j	5	argiles, grès, calcaires
mv (Marge continentale)	1	métamorphites indifférenciées

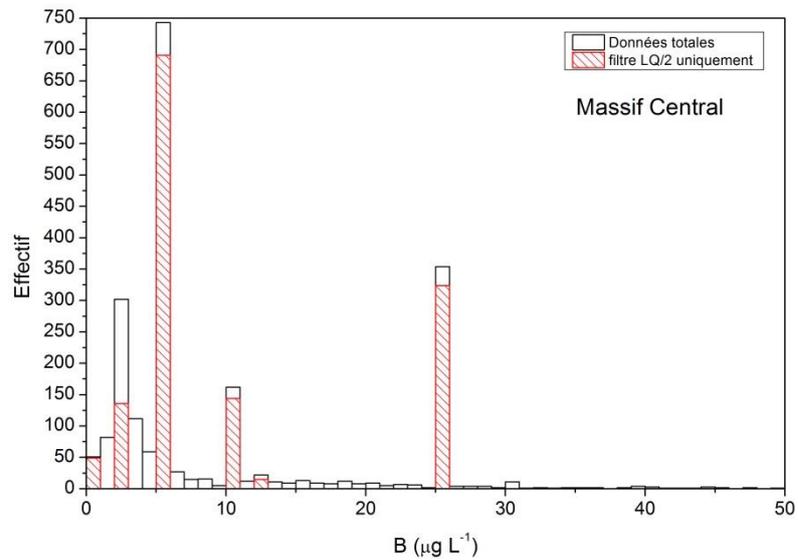
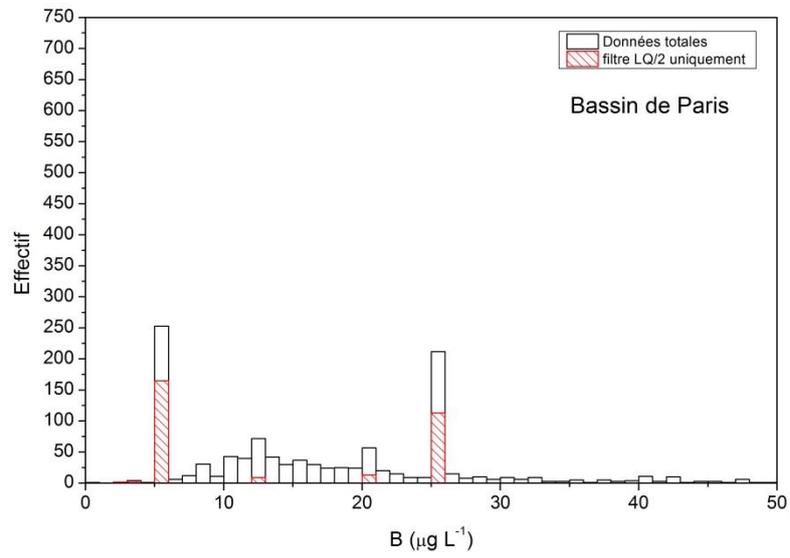
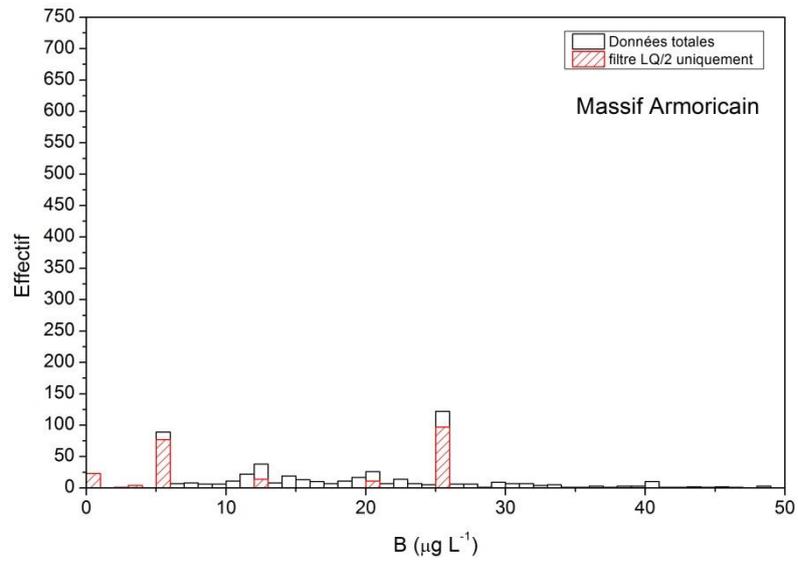
: Formations non superposées à des échantillons de l'Inventaire minier

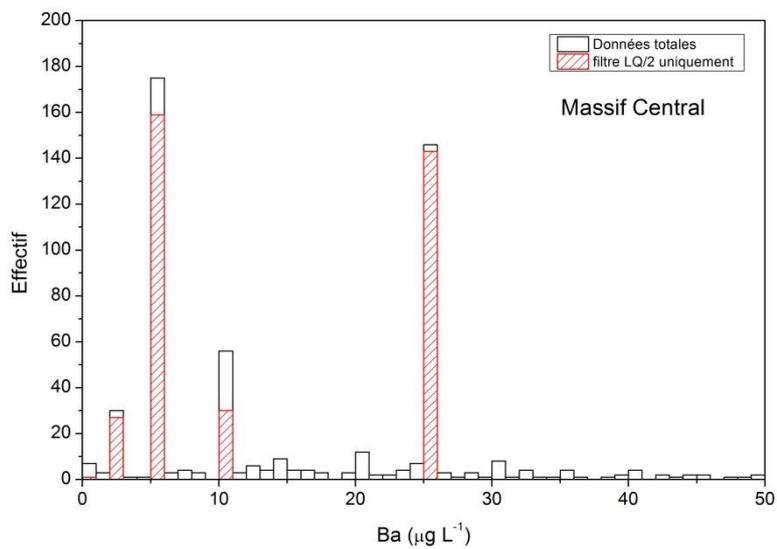
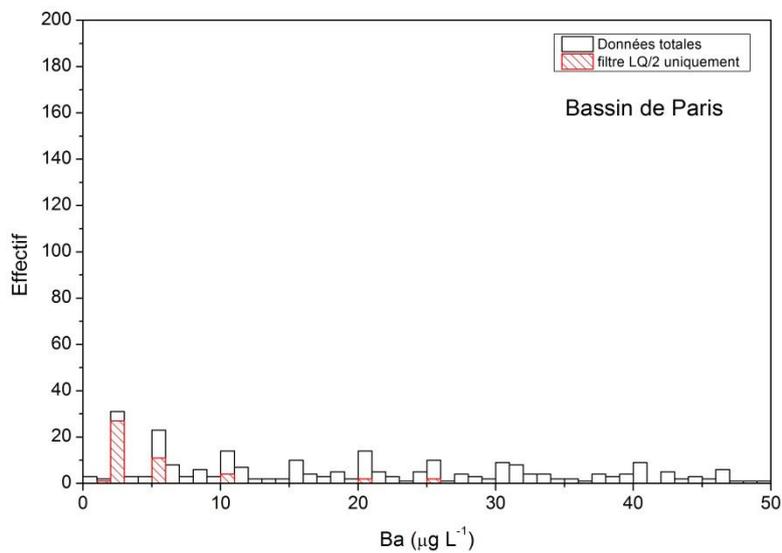
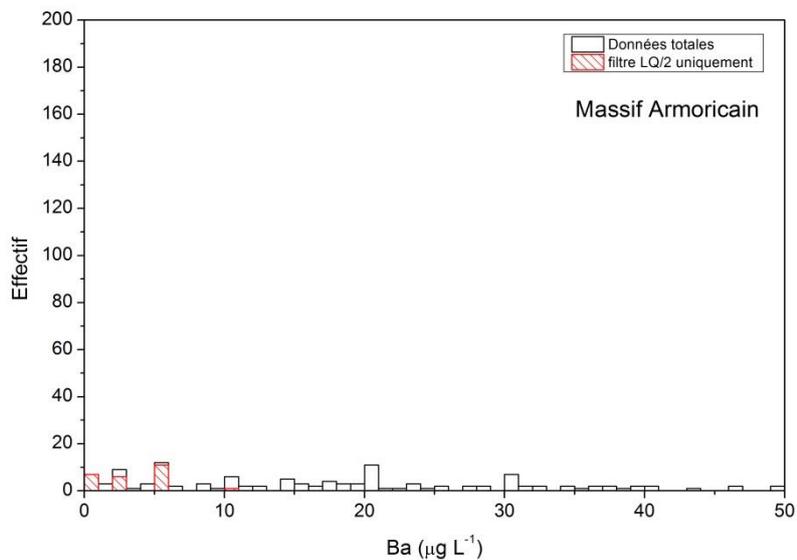
Annexe 2

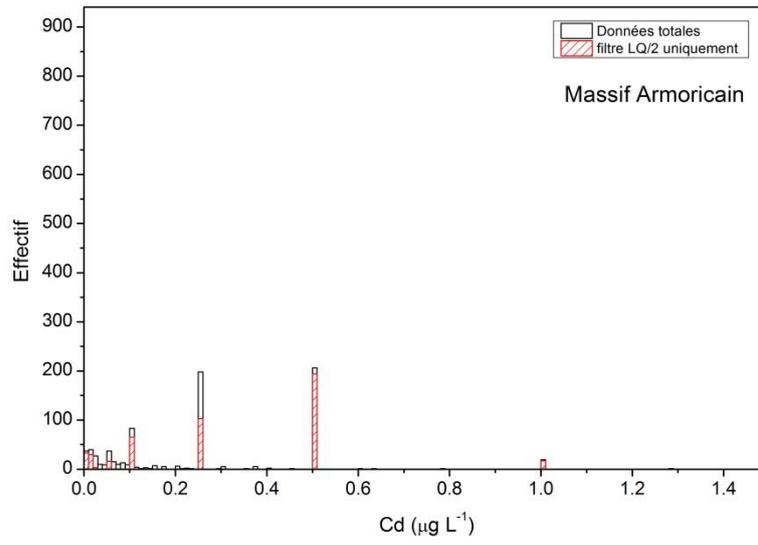
Histogramme des données bancarisées

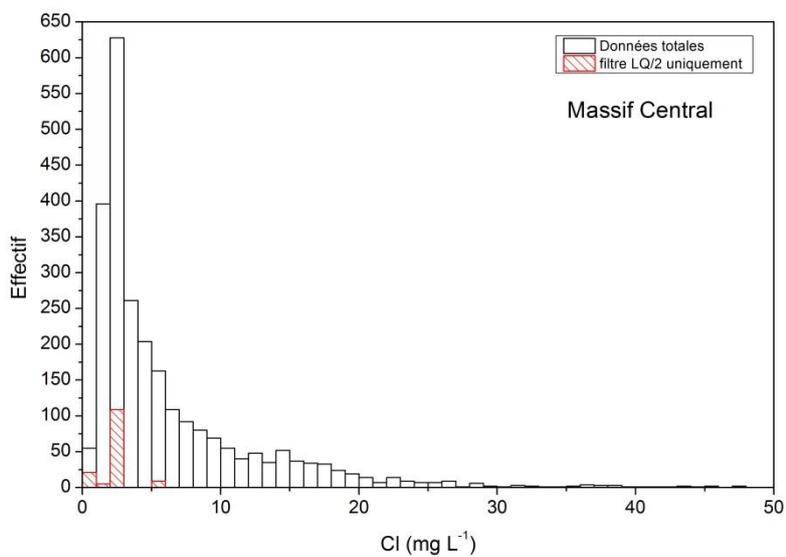
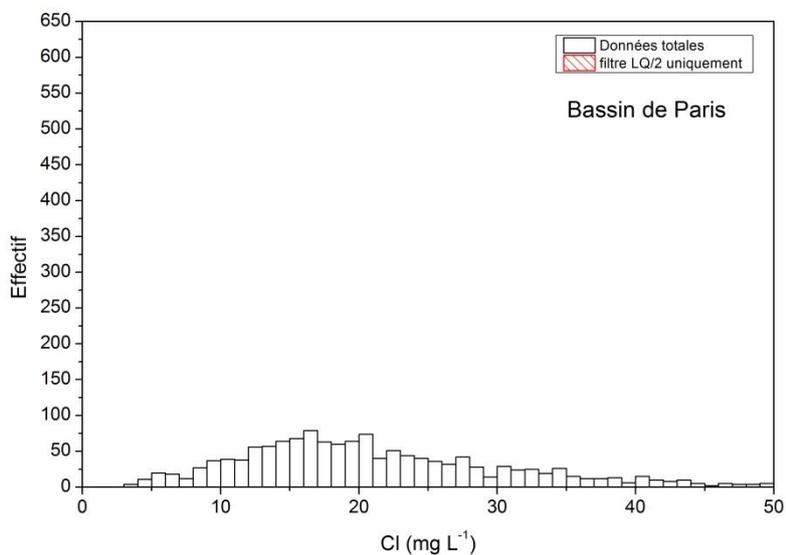
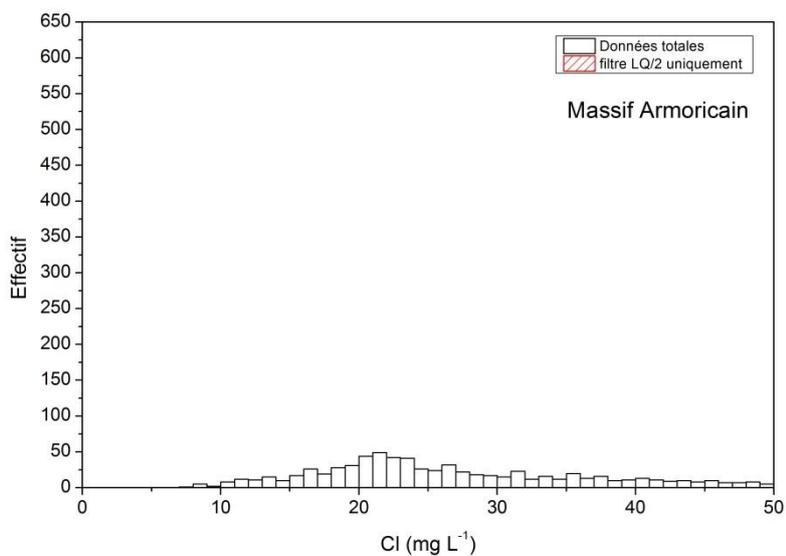


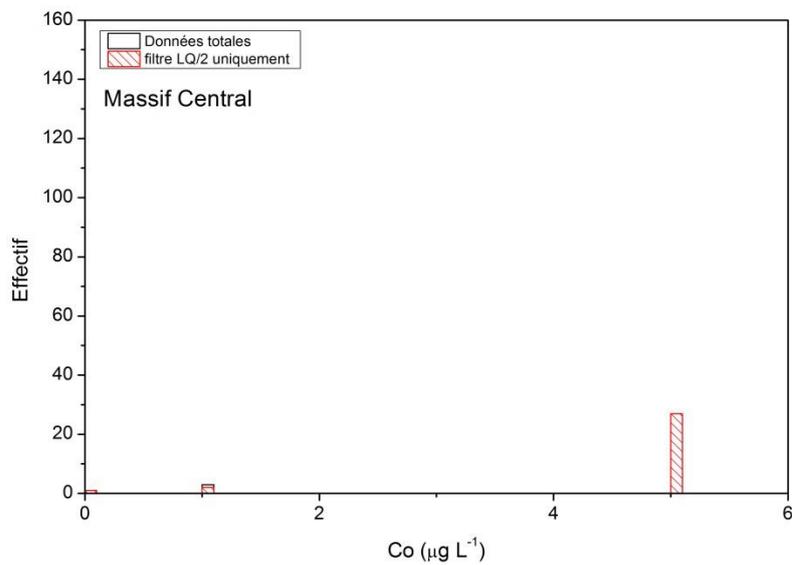
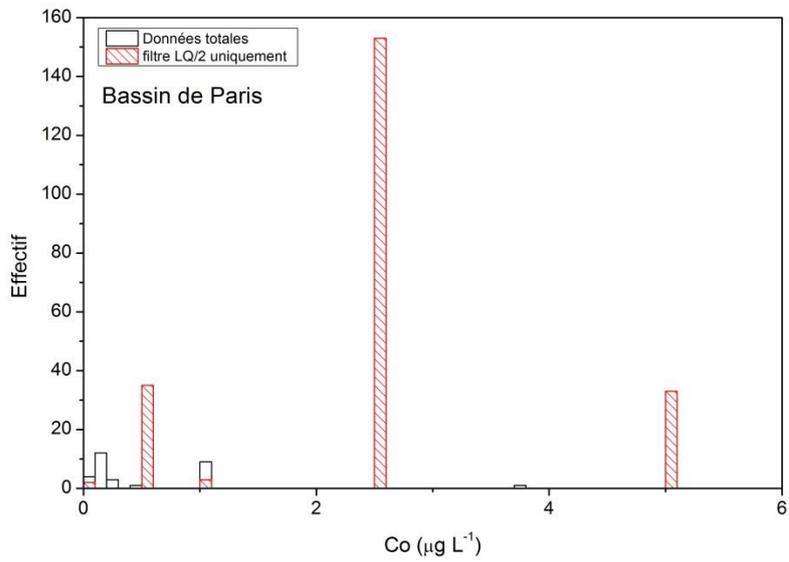
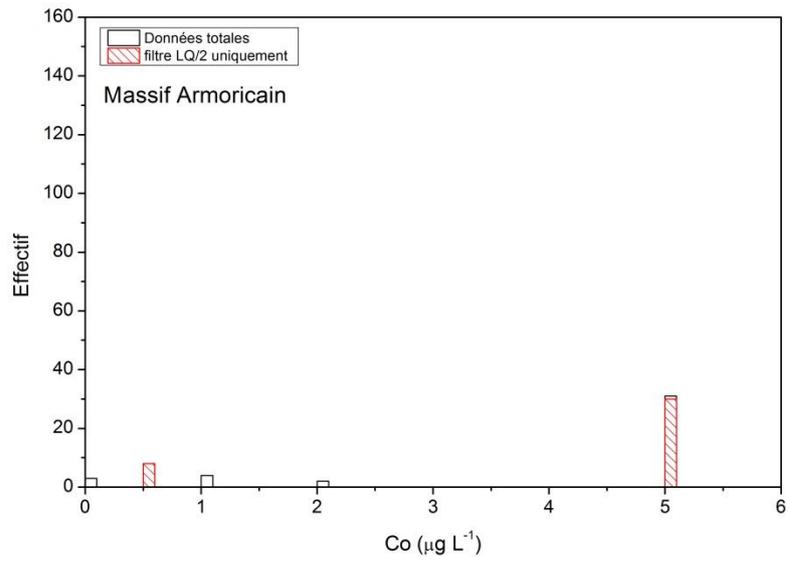


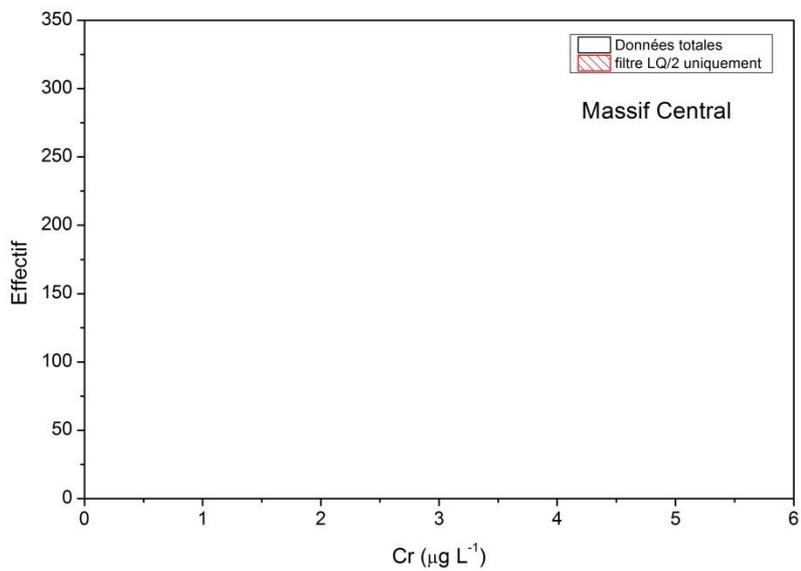
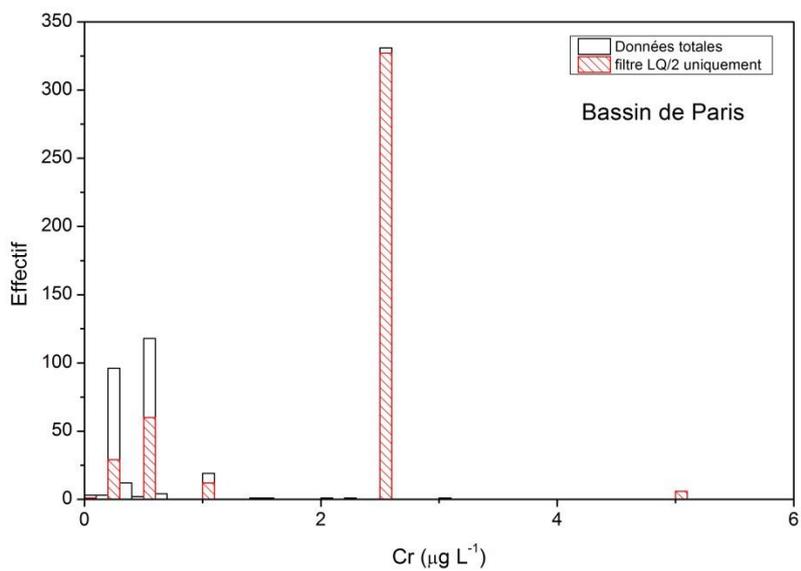
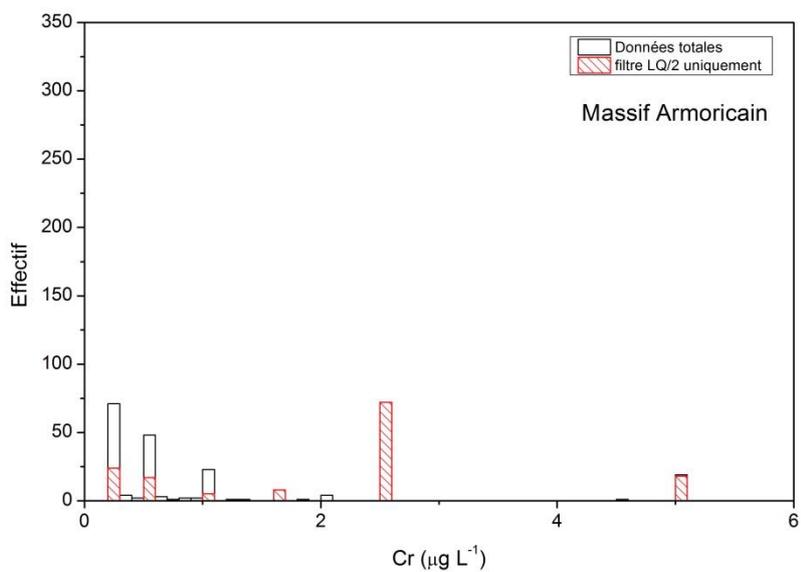


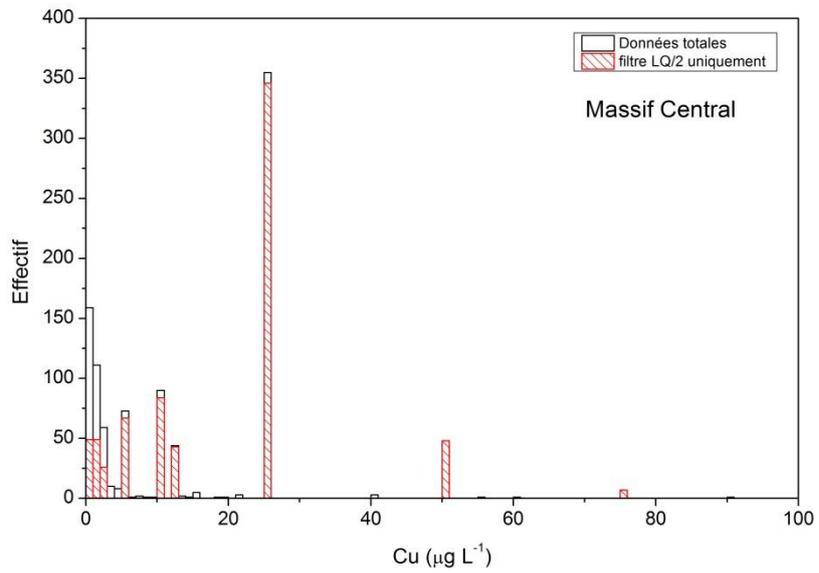
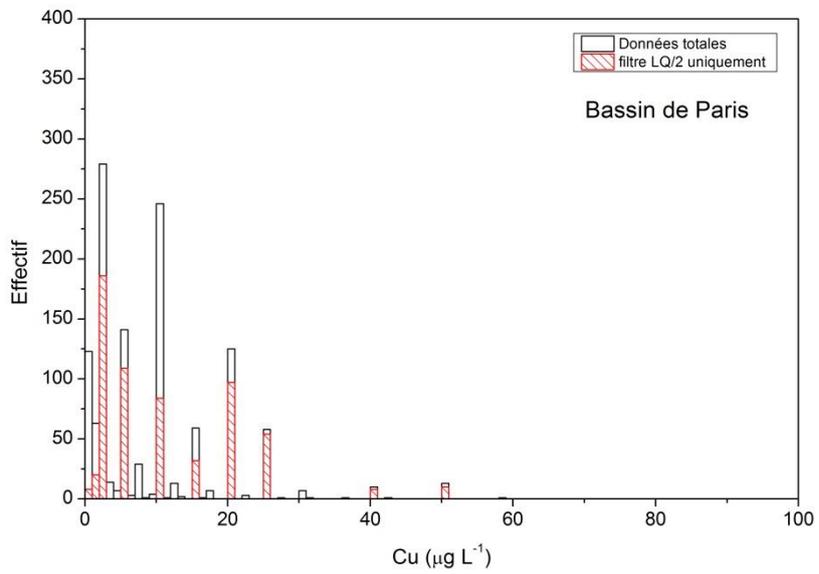
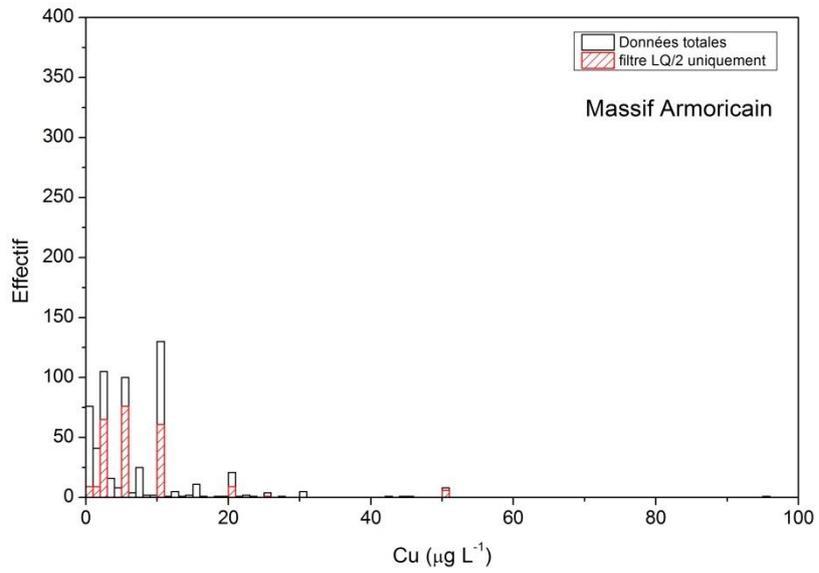


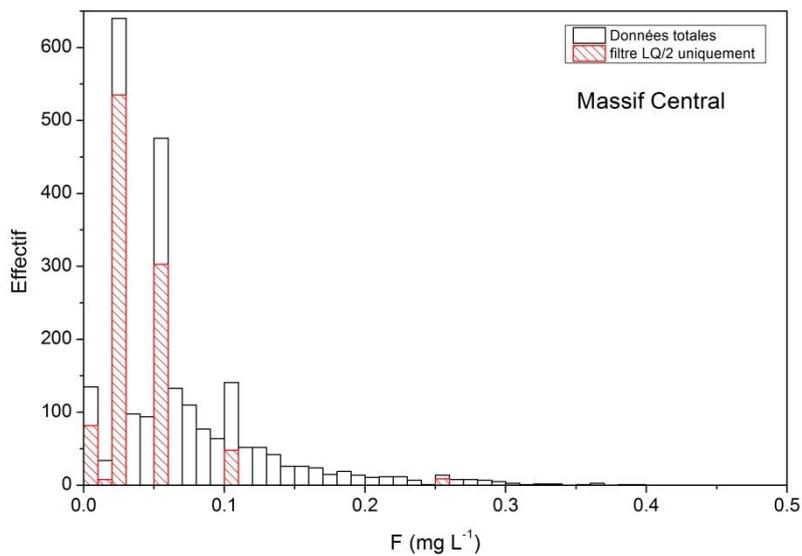
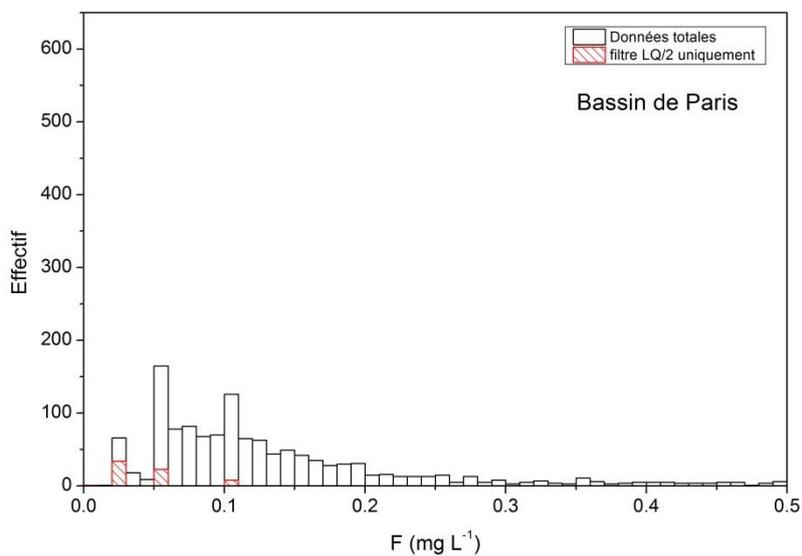
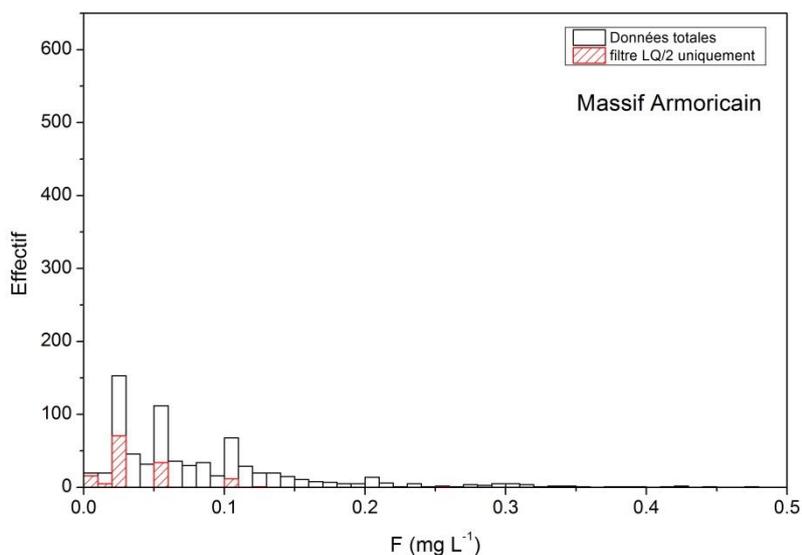


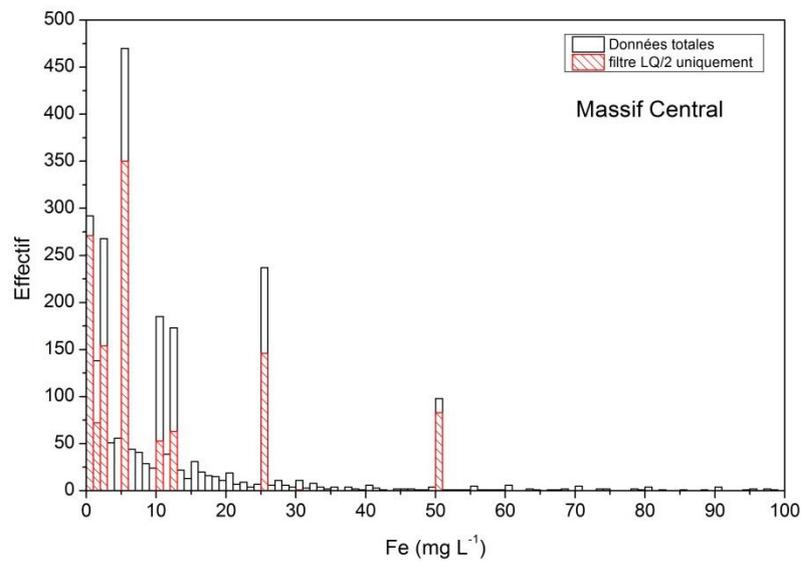
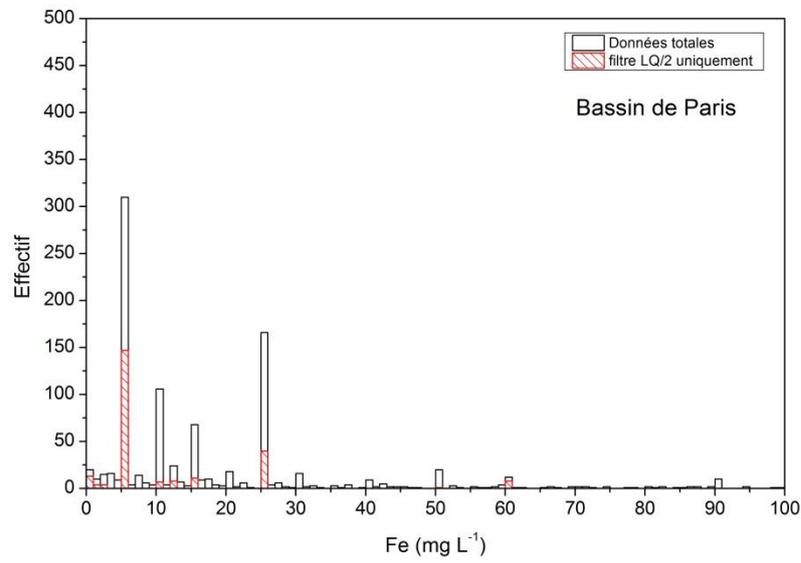
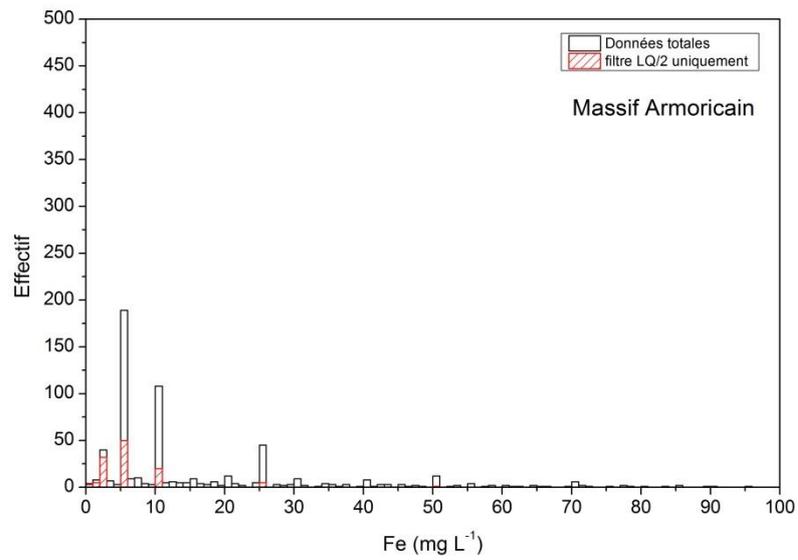


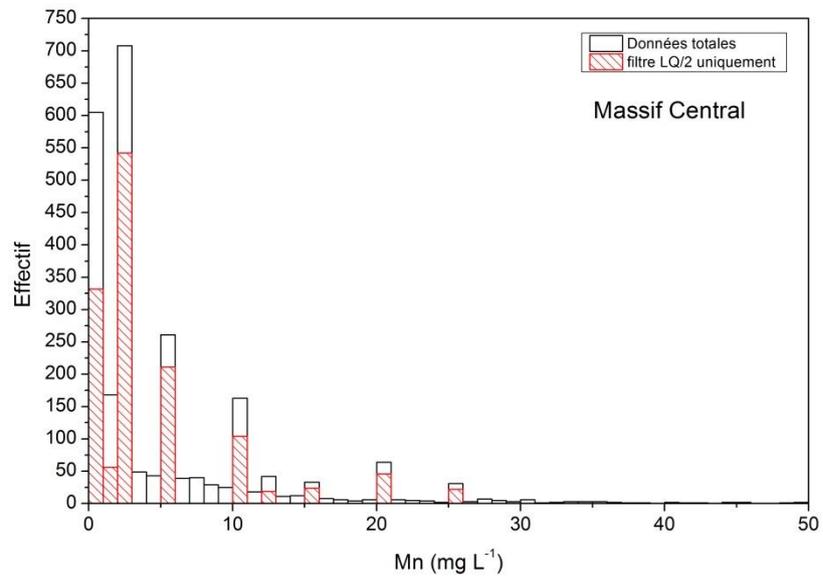
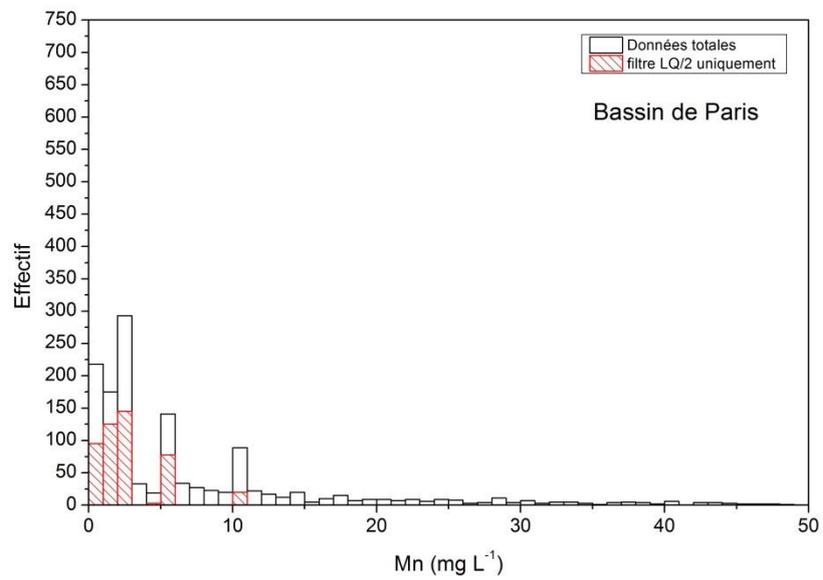
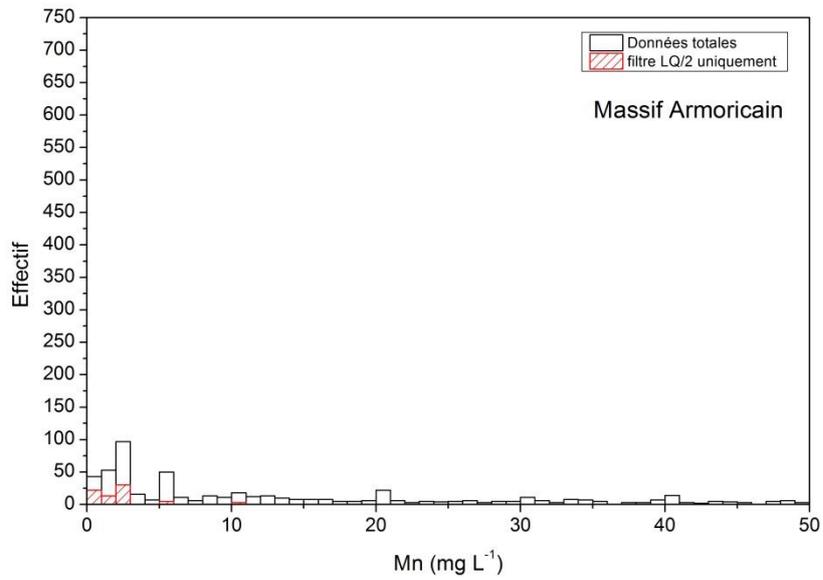


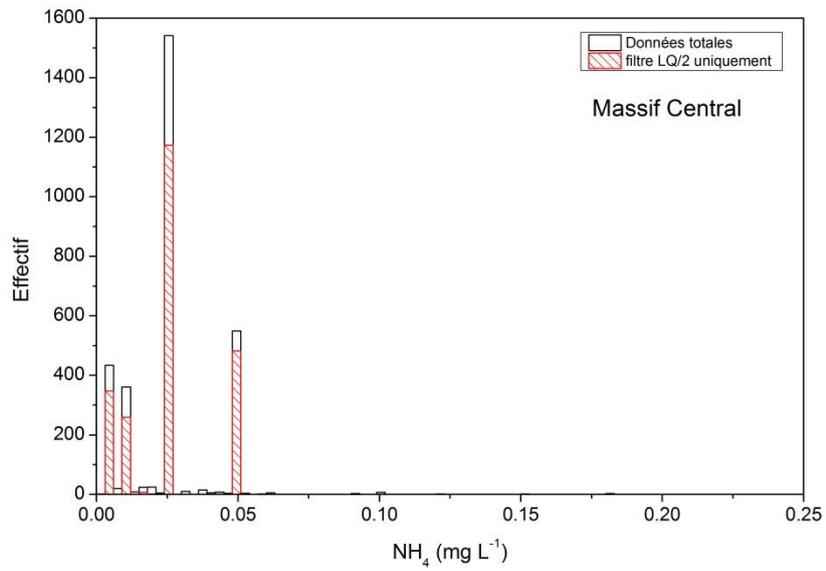
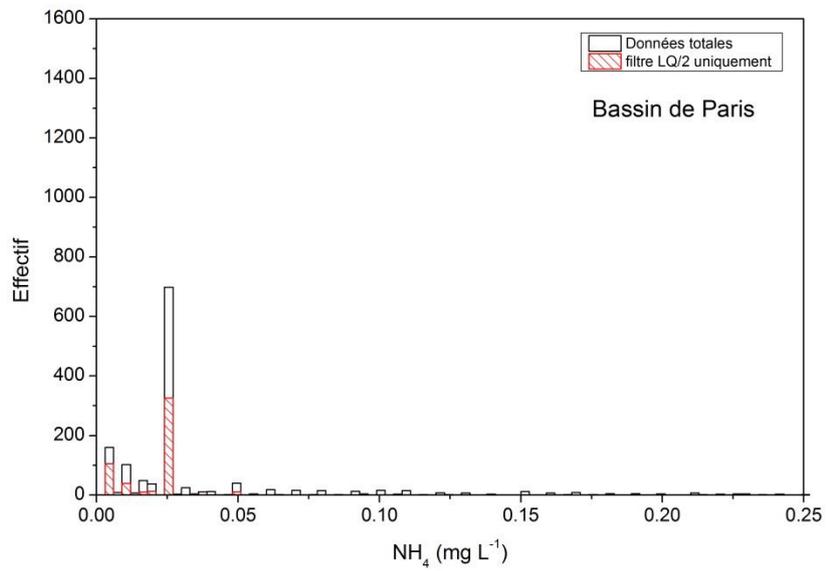
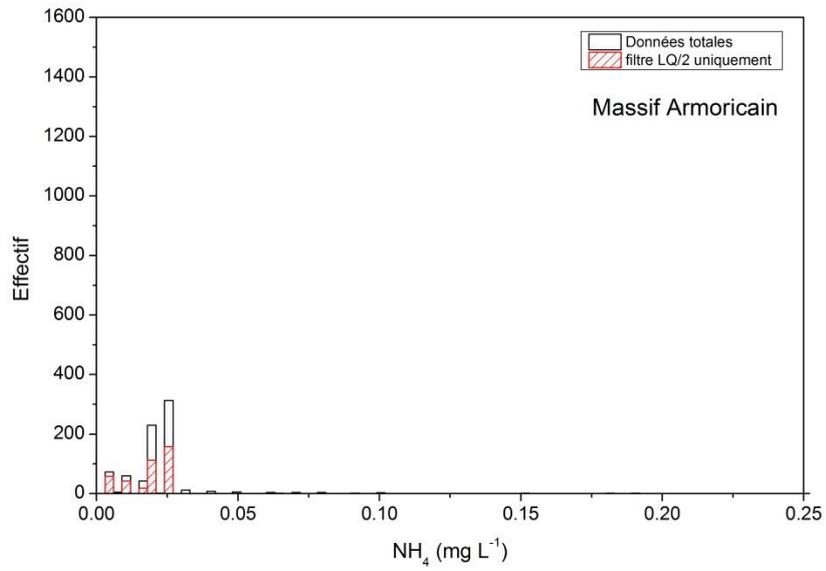


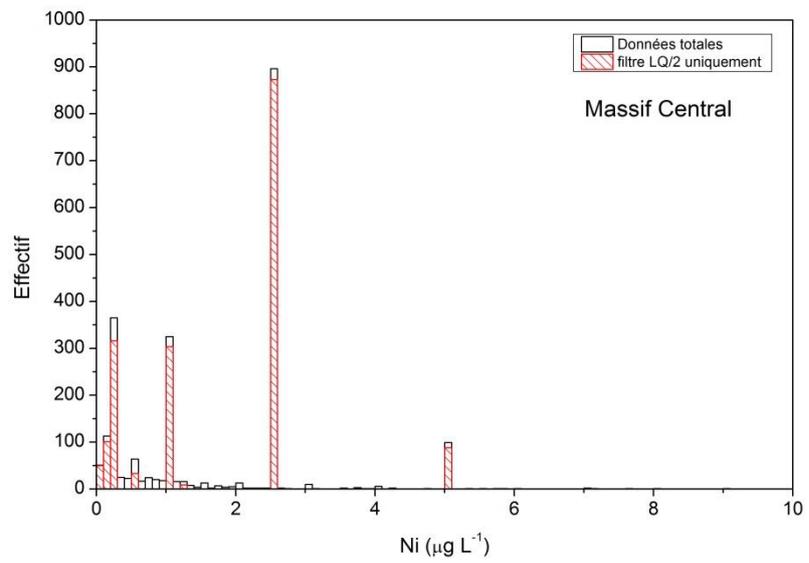
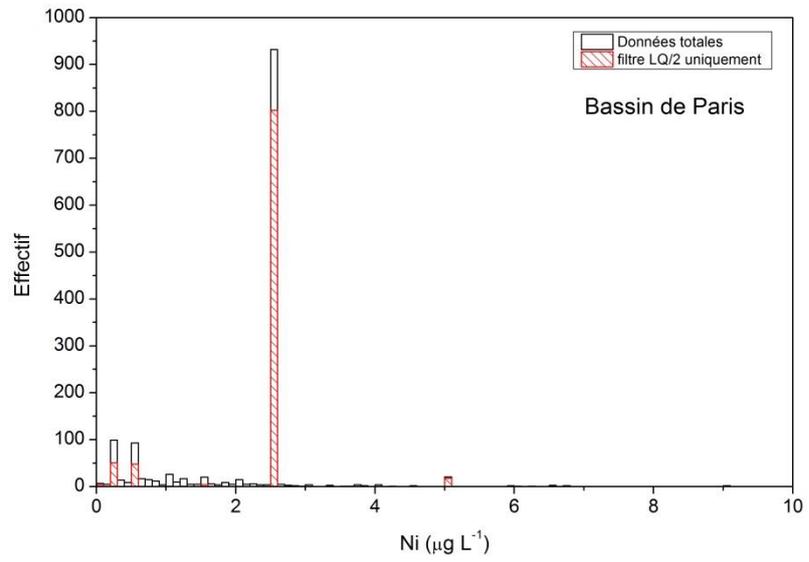
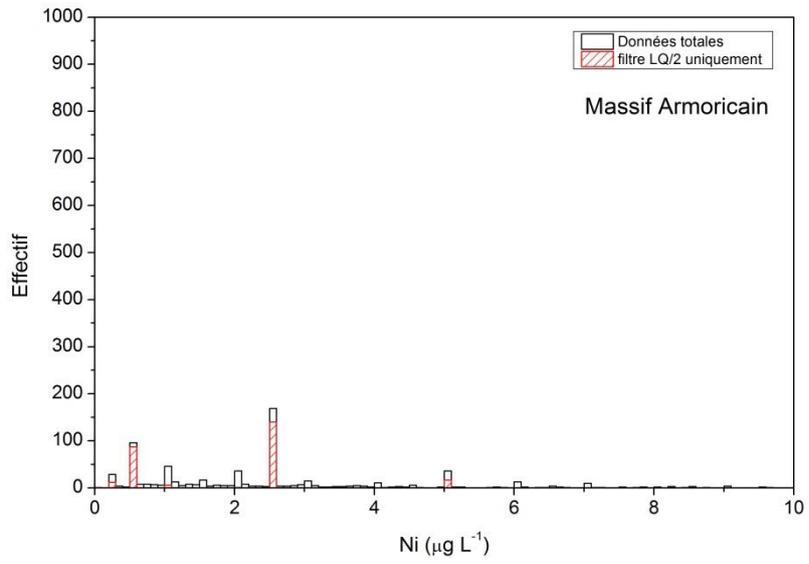


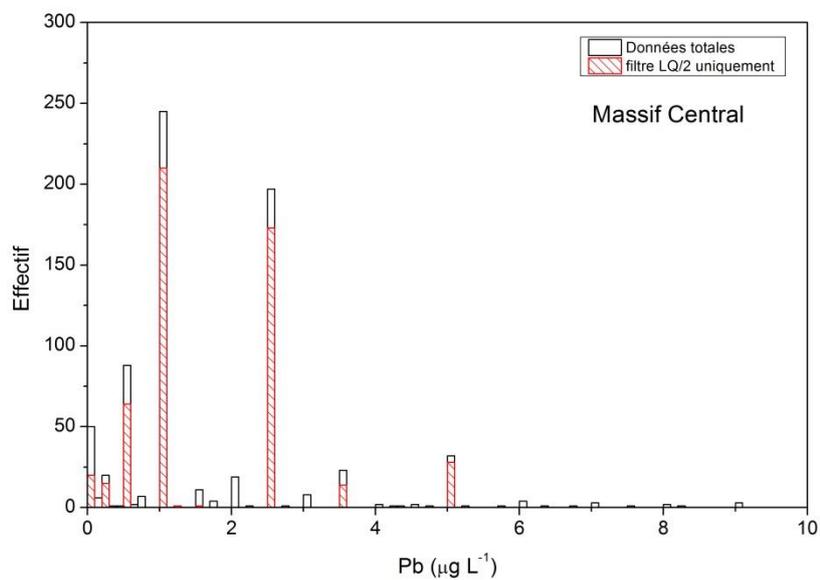
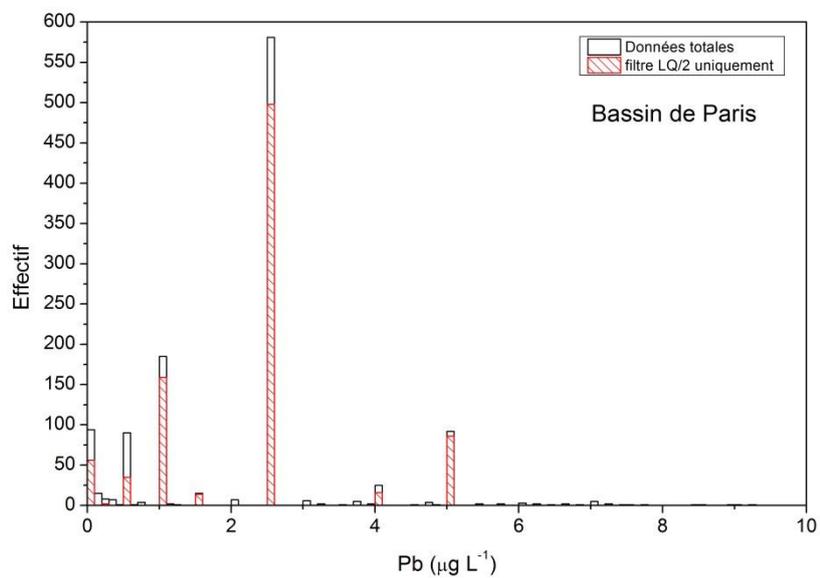
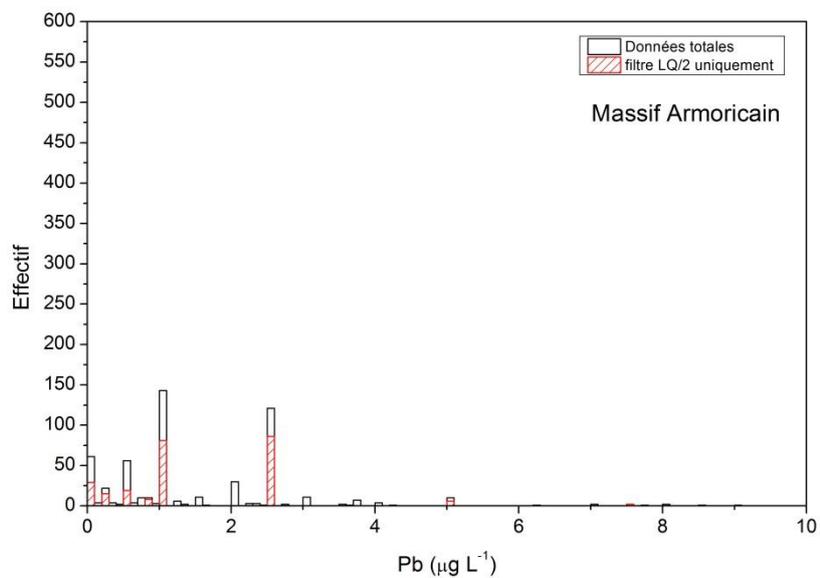


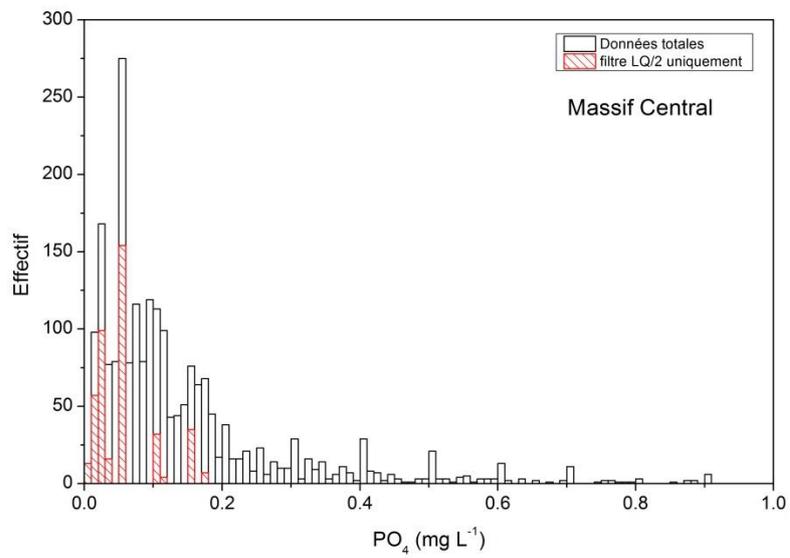
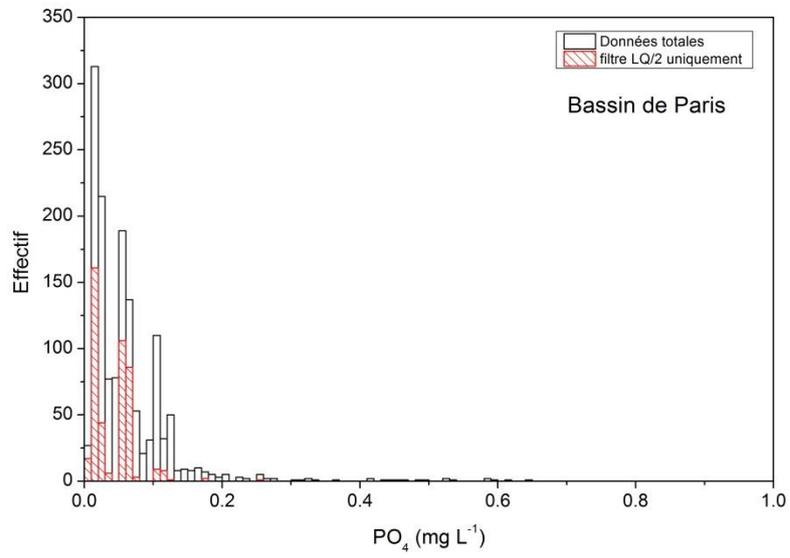
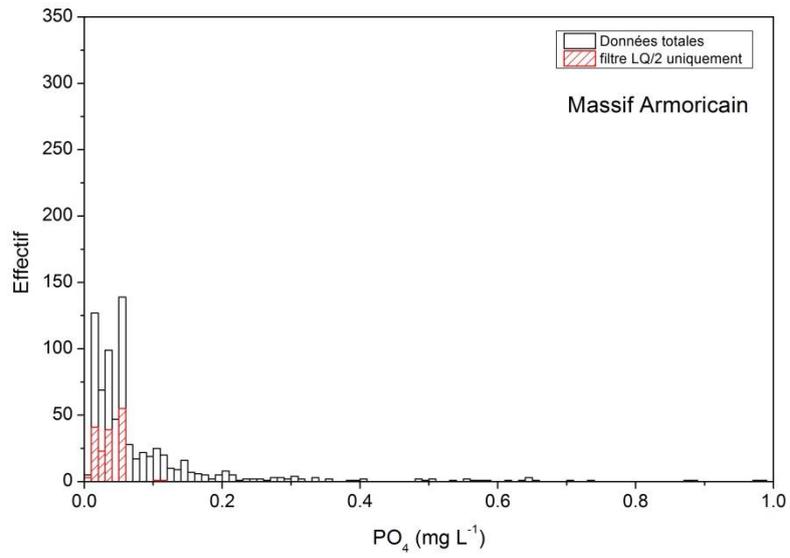


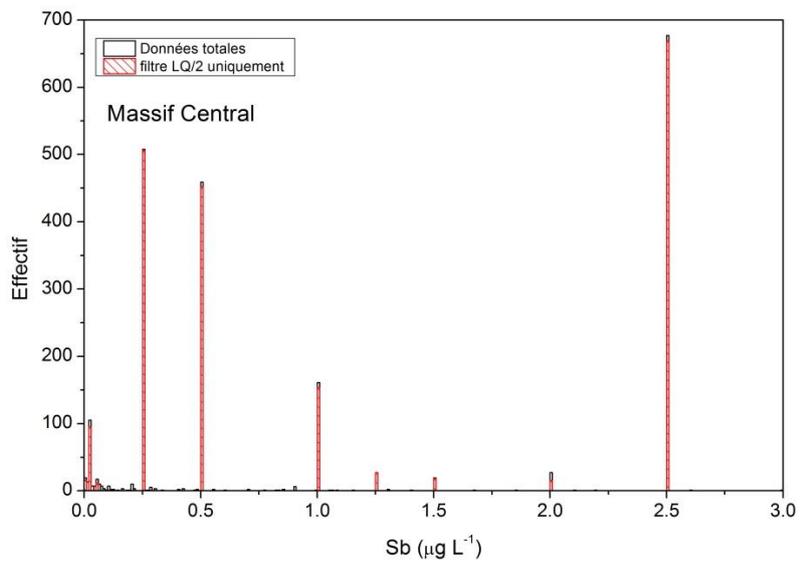
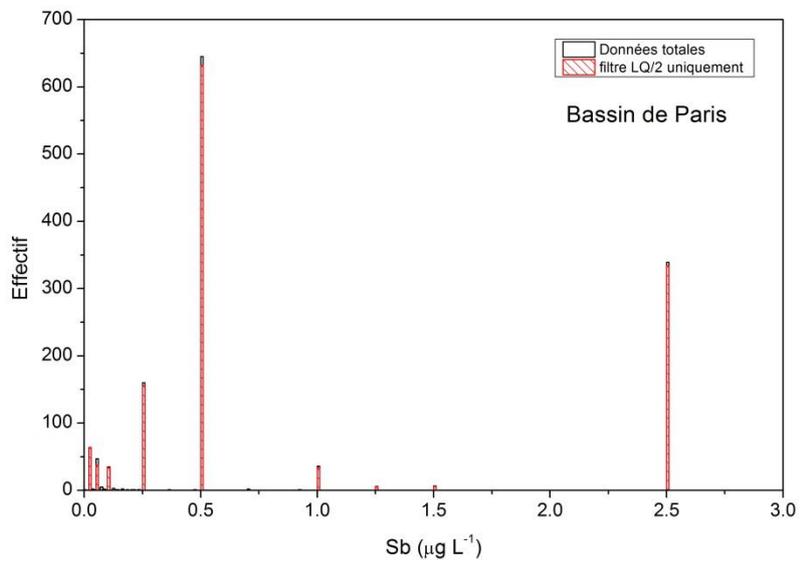
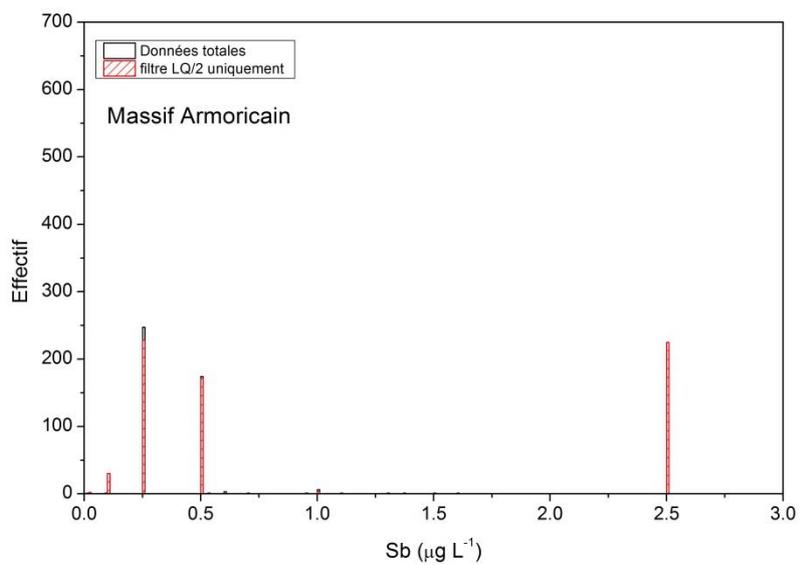


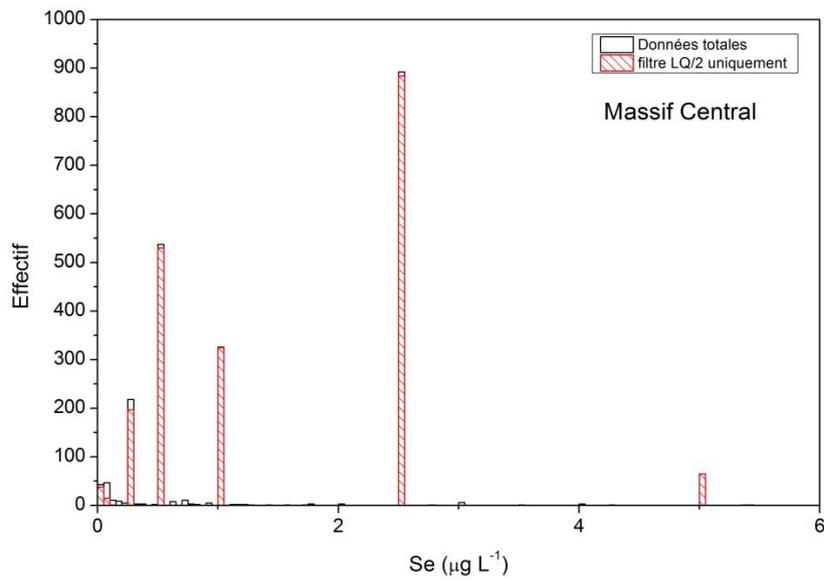
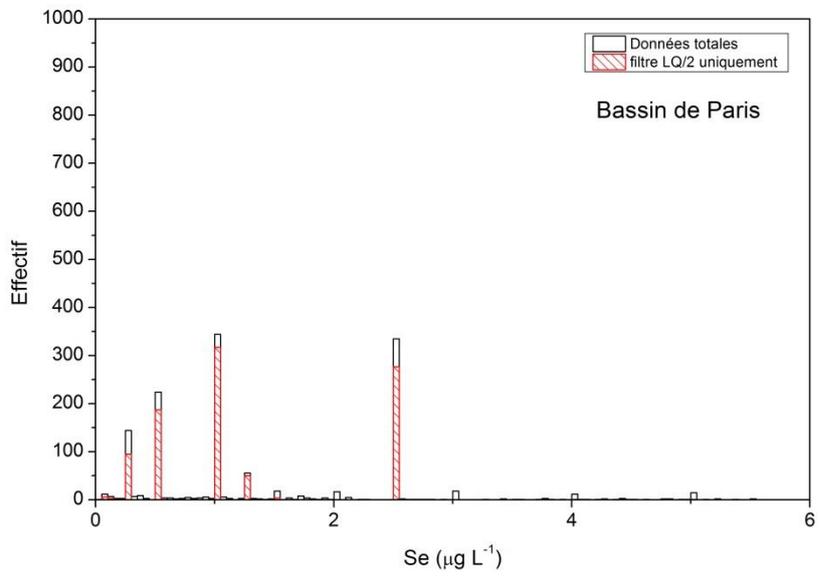
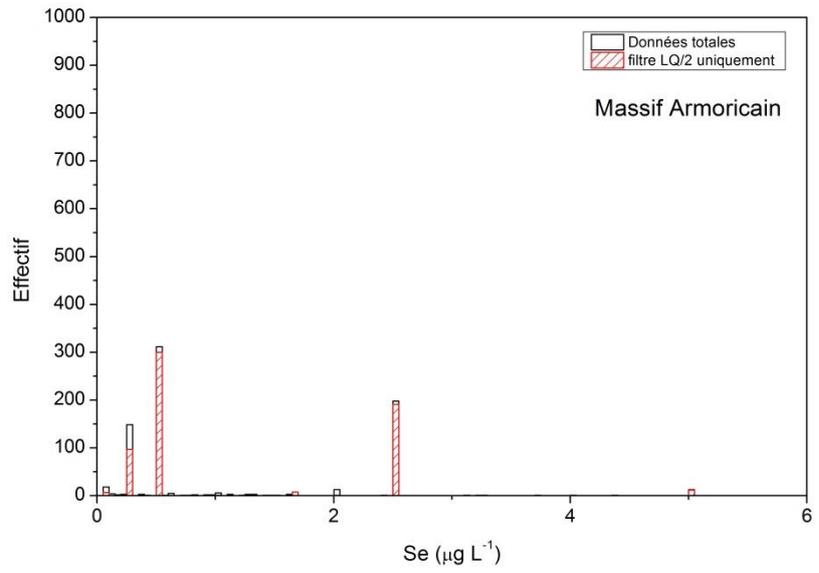


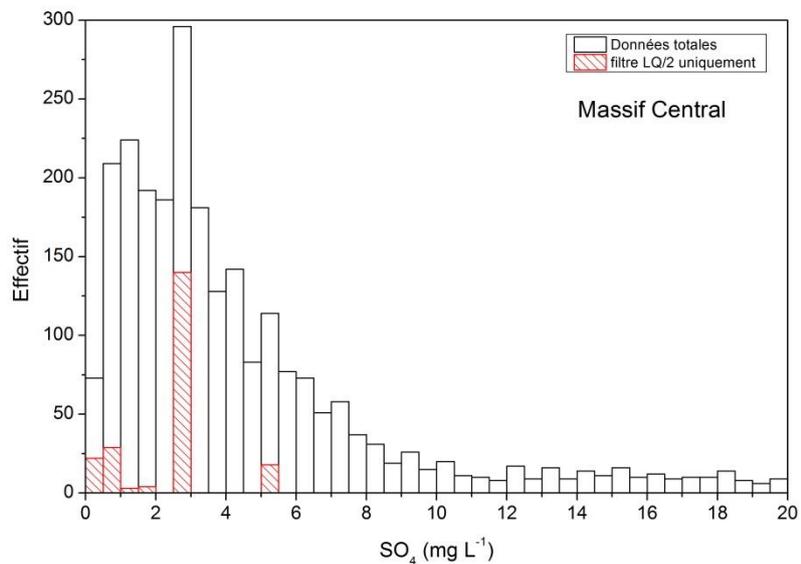
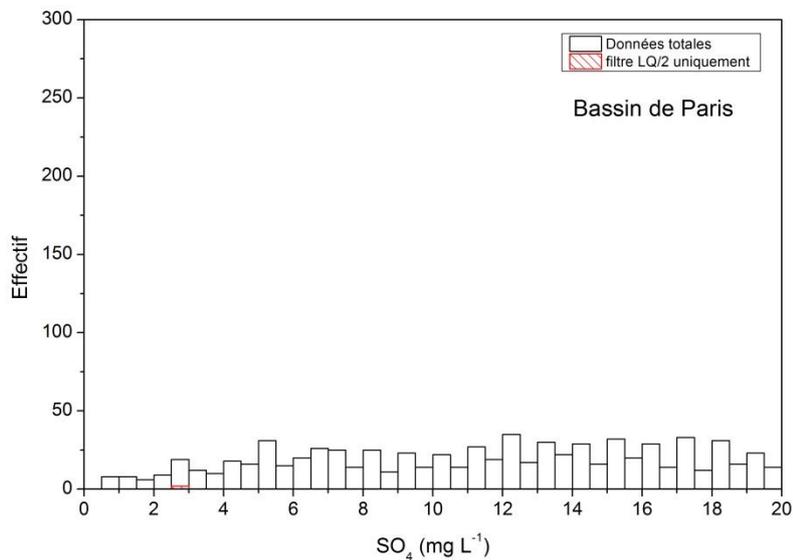
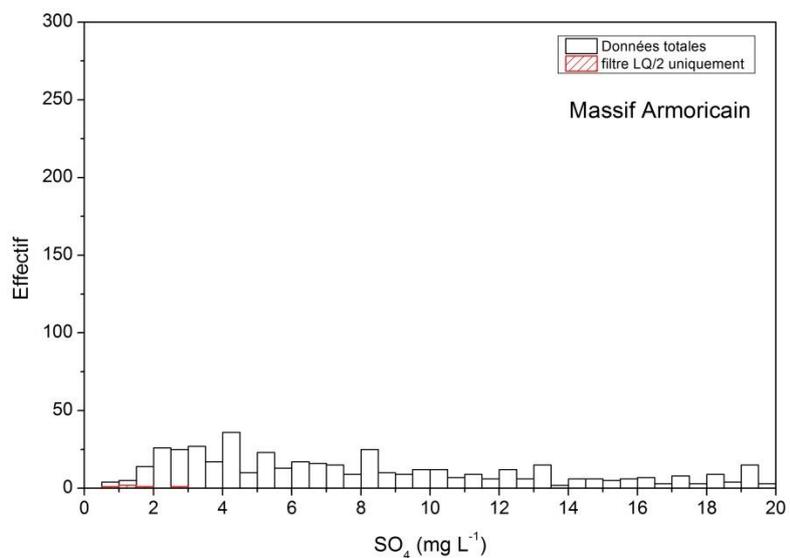


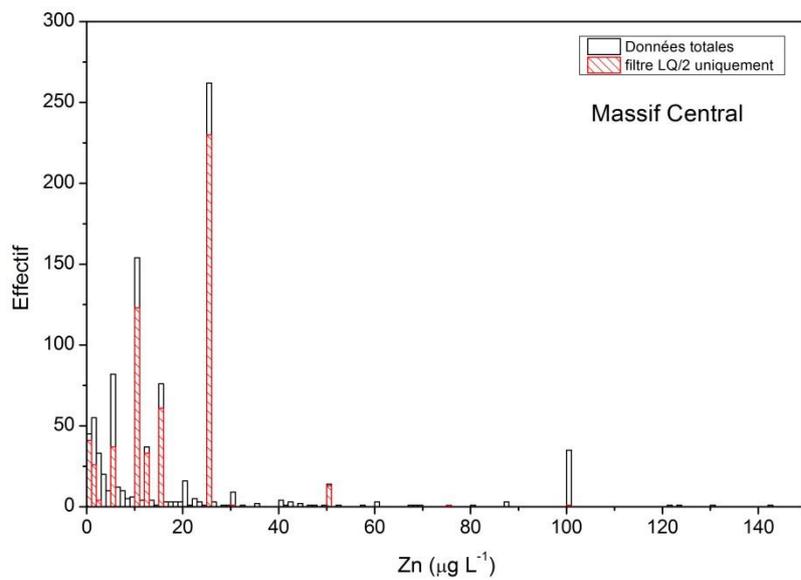
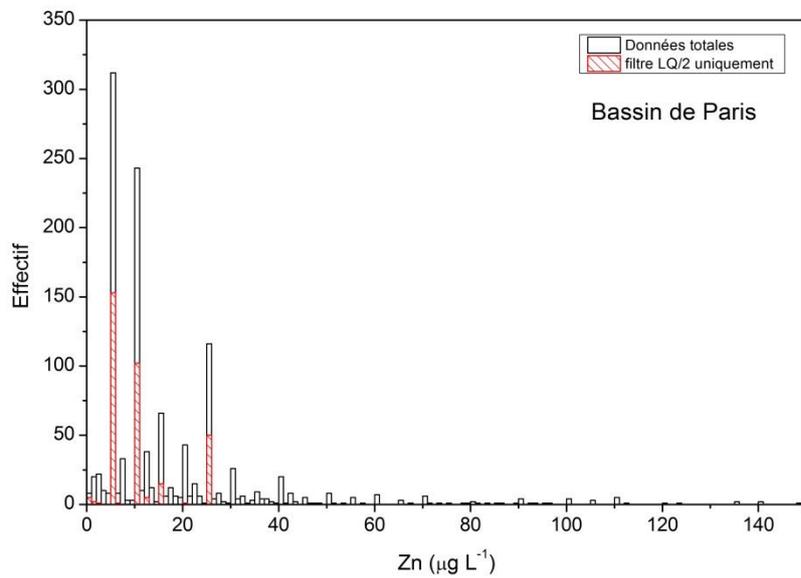
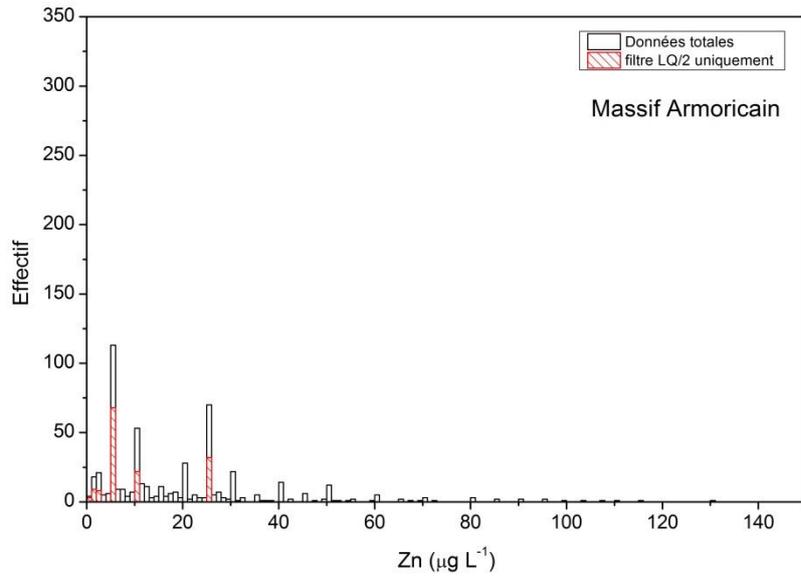






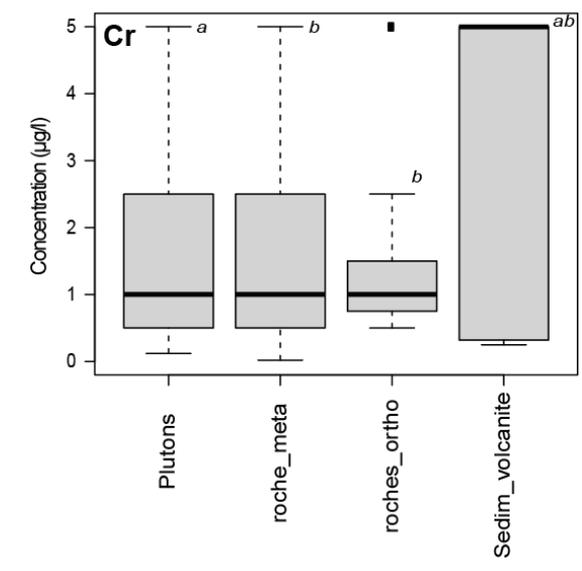
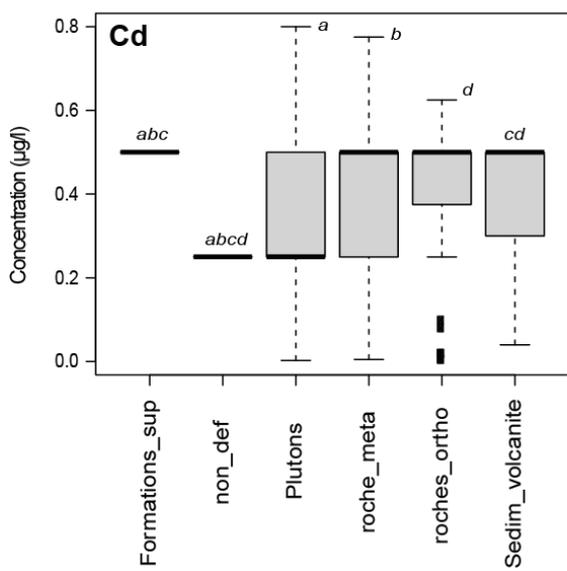
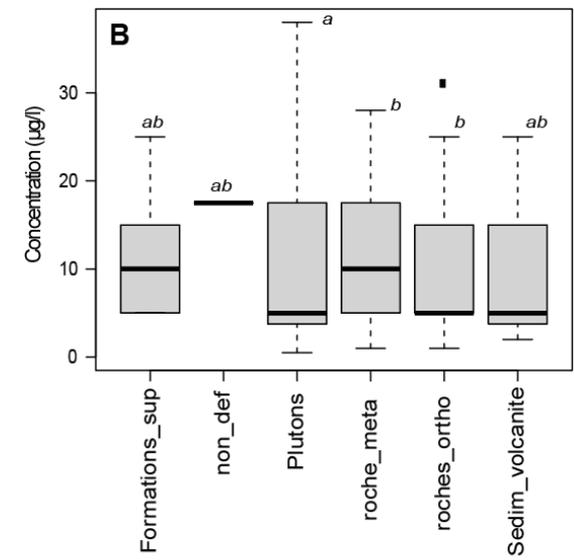
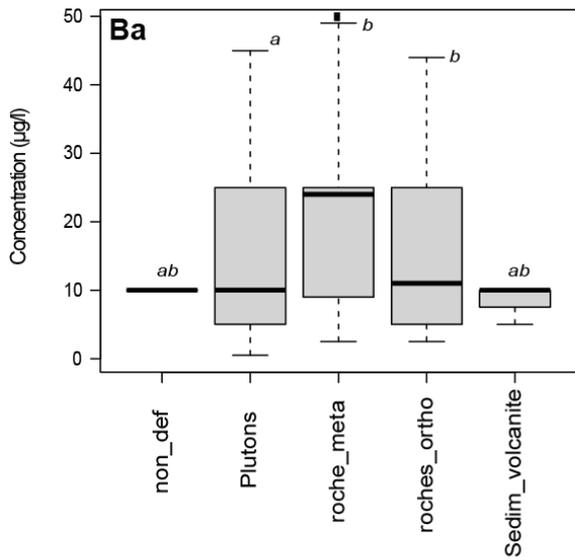
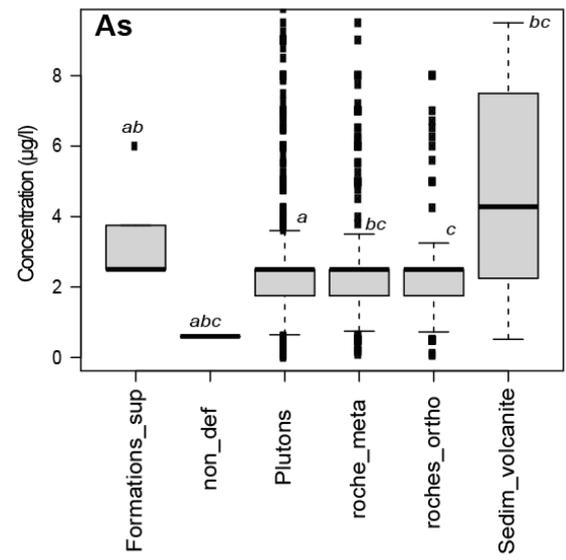
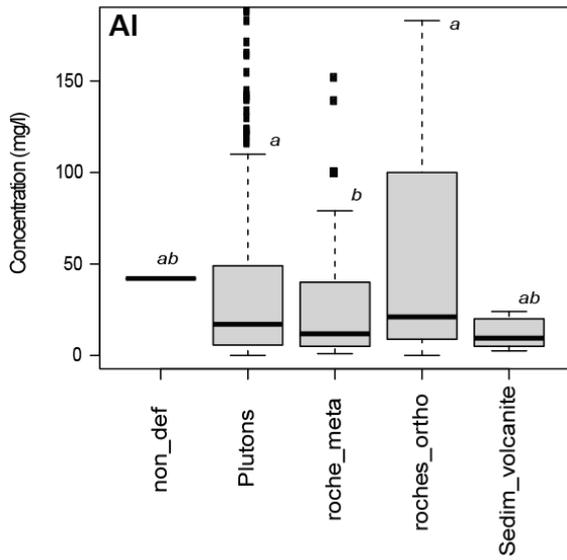


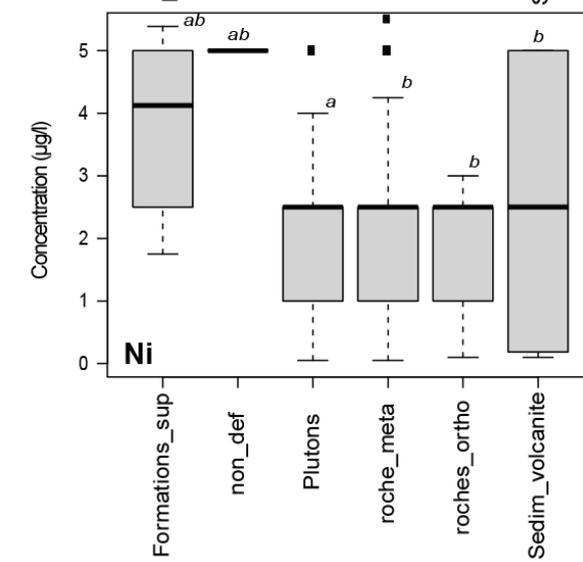
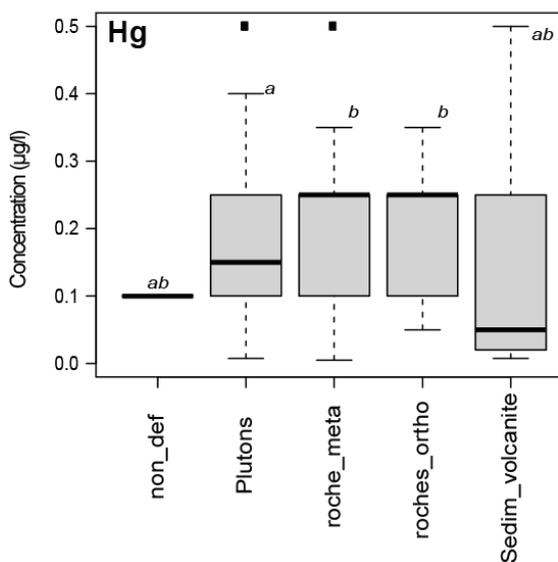
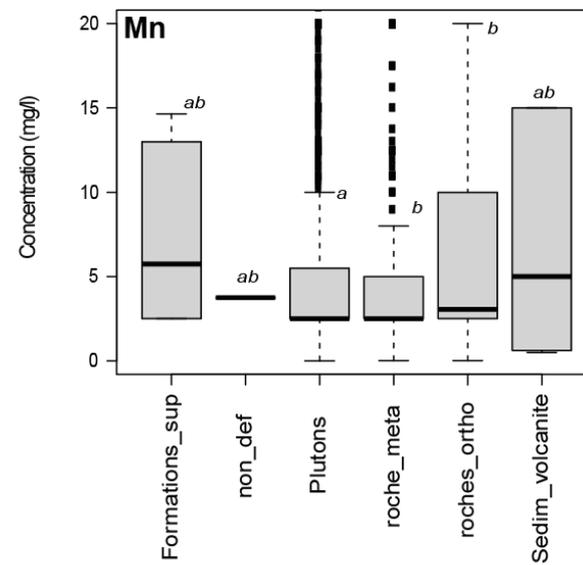
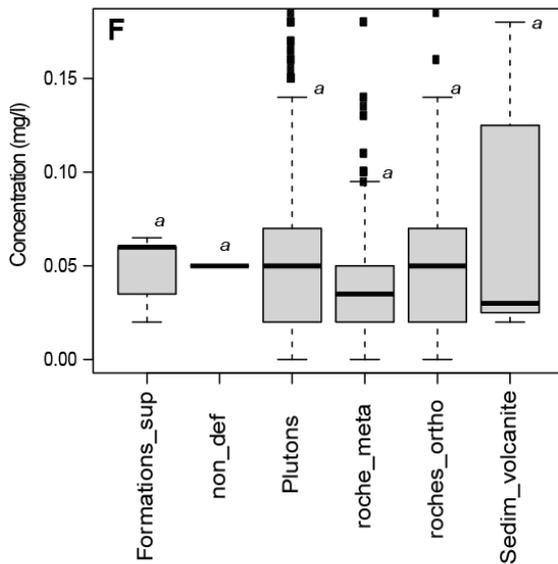
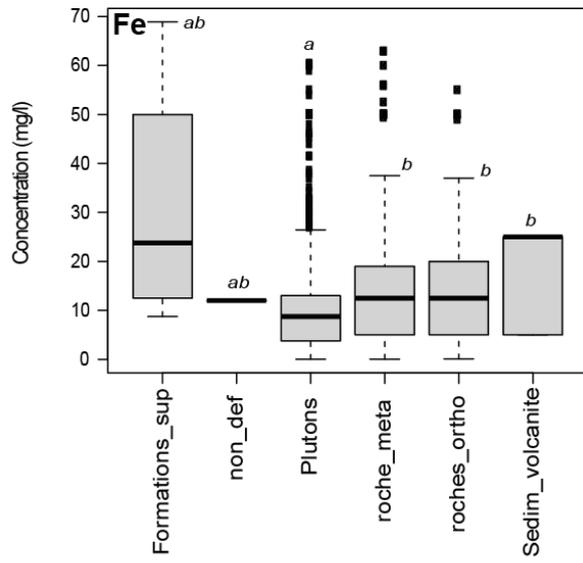
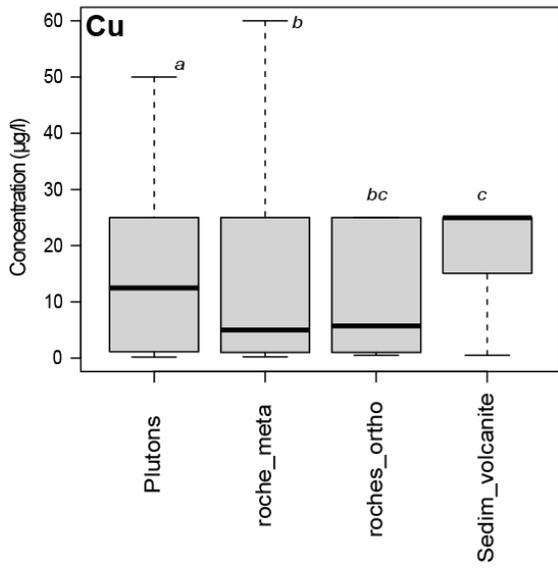


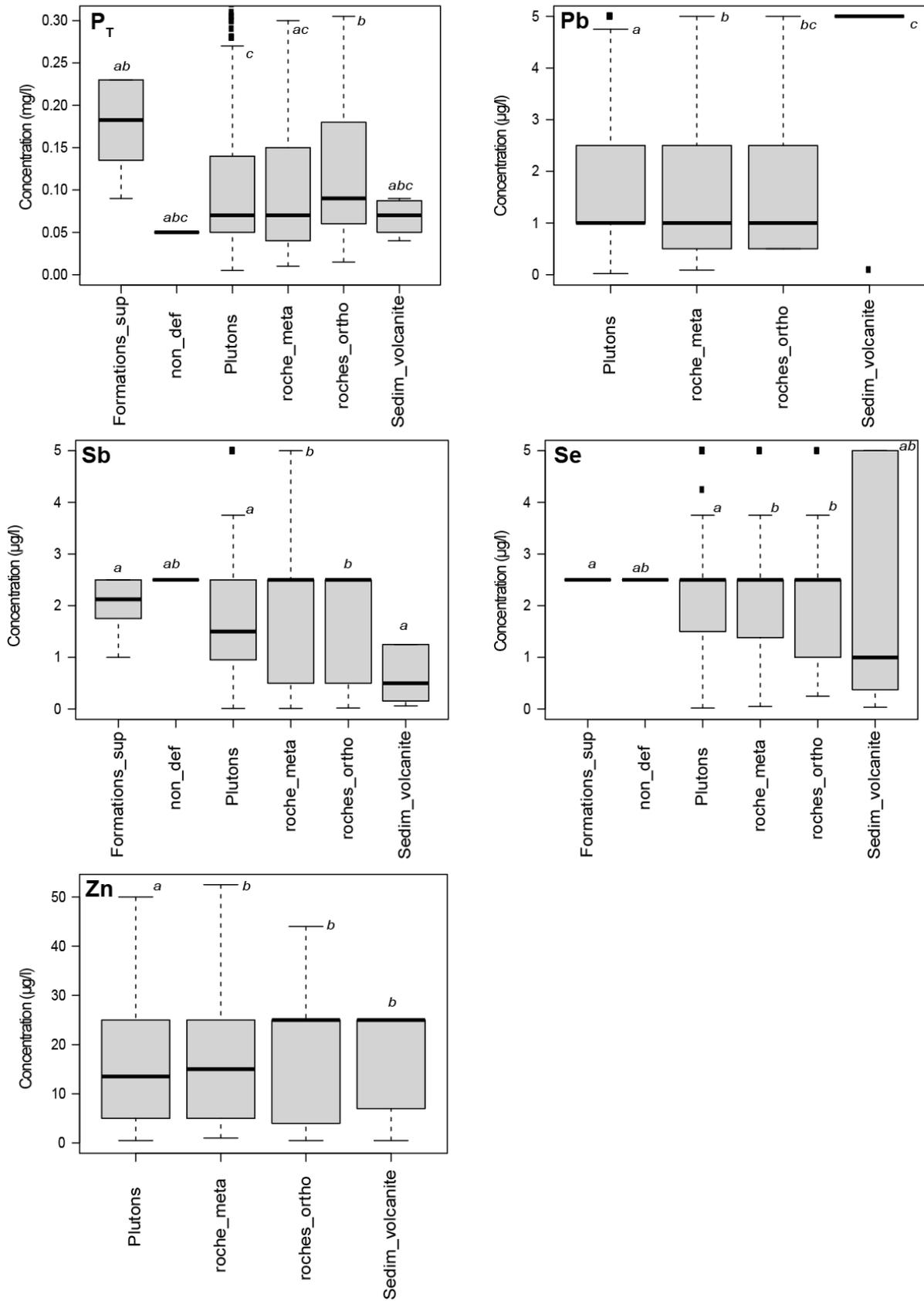


Annexe 3

Concentrations en éléments dissous selon les entités lithologiques et descriptif des anomalies







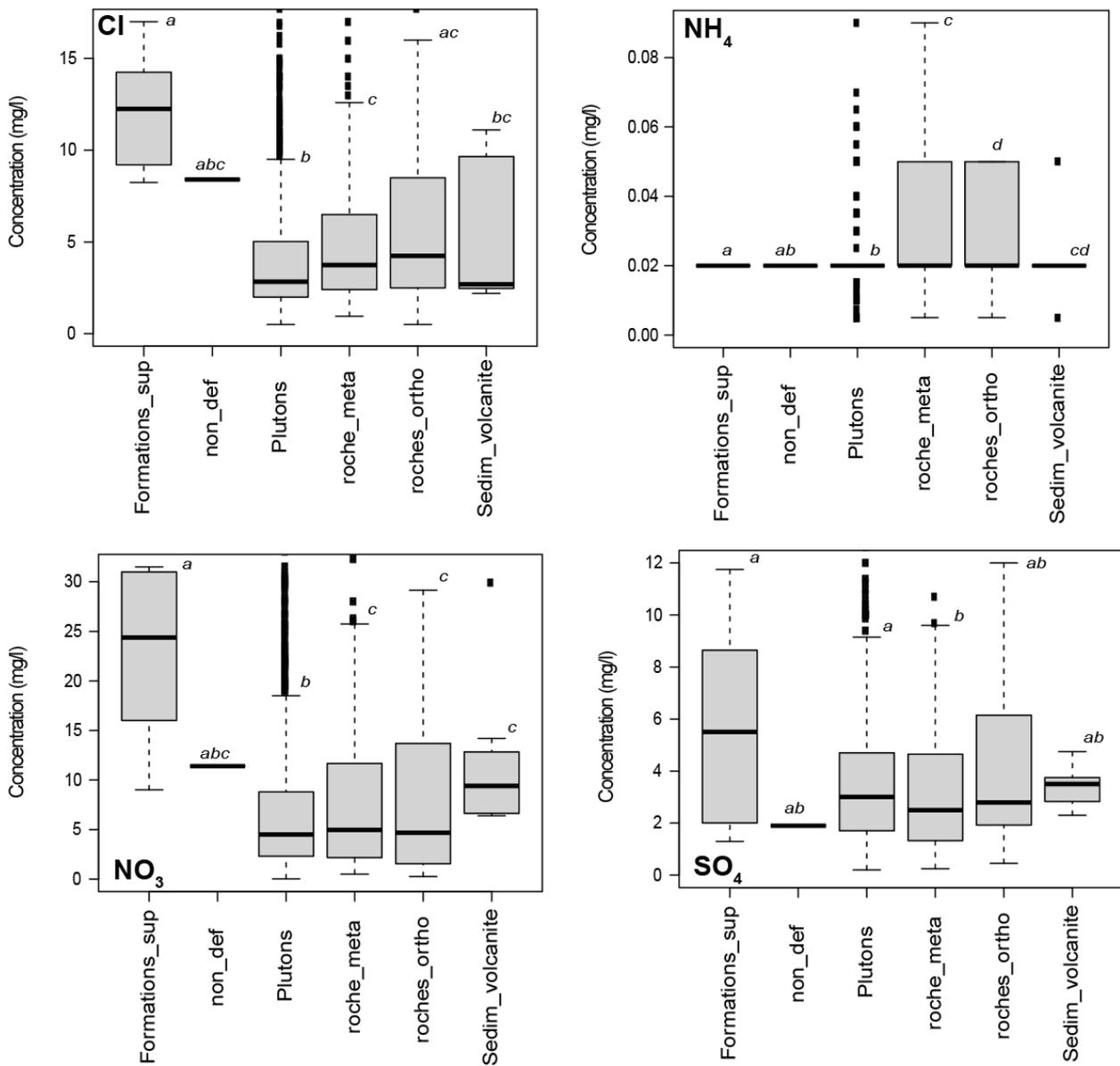
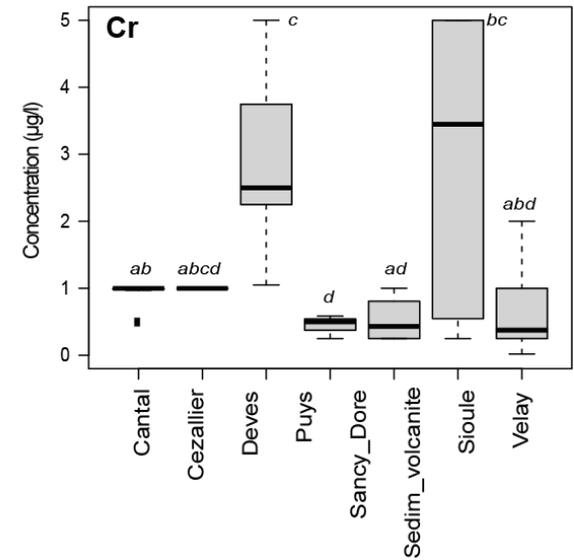
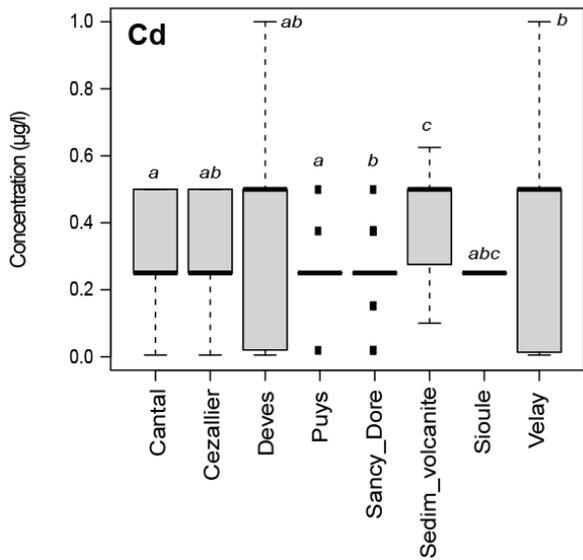
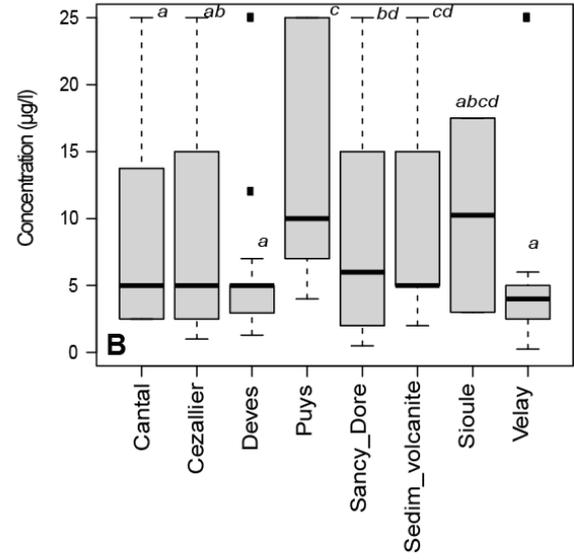
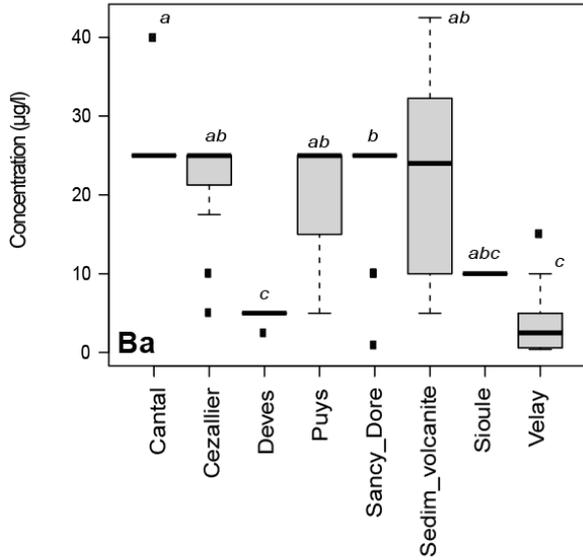
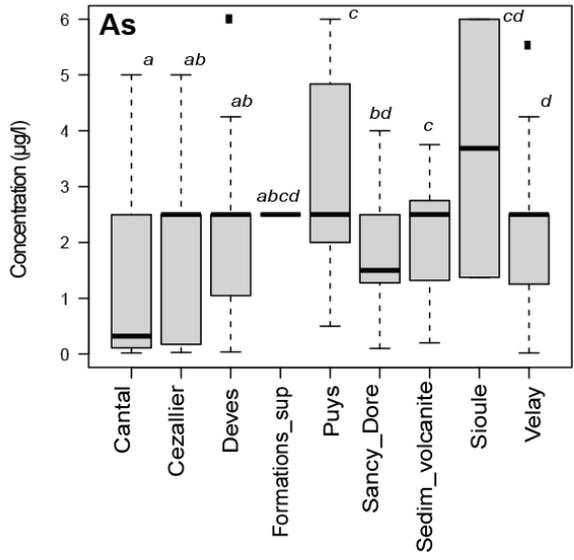
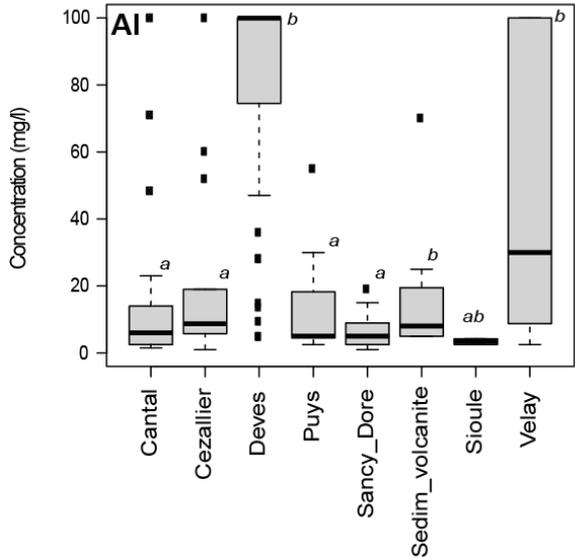
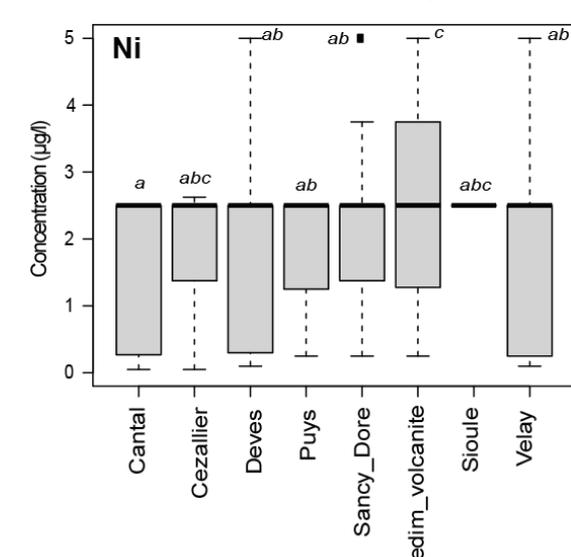
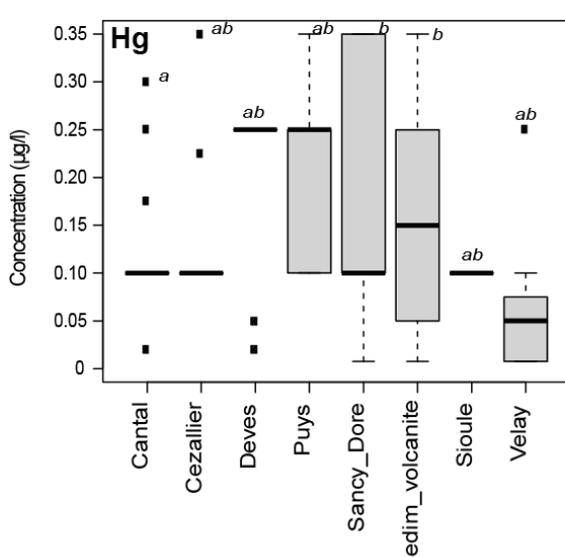
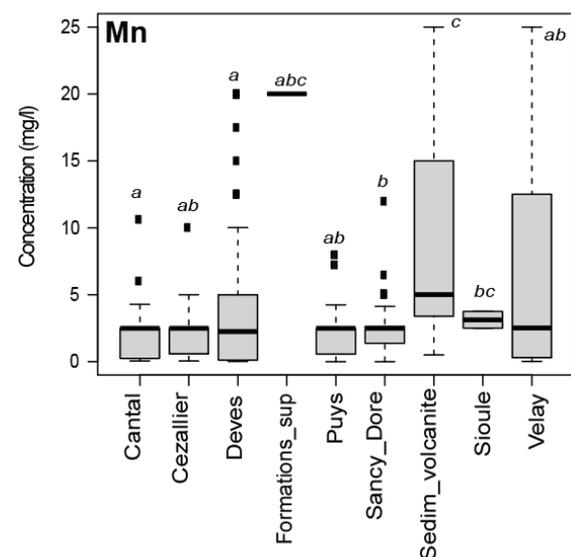
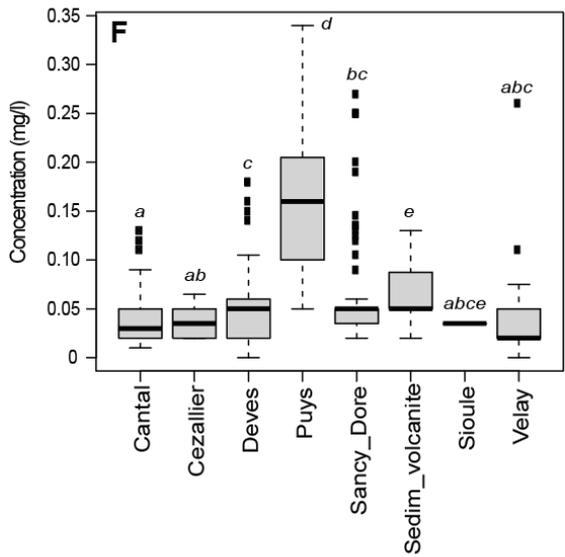
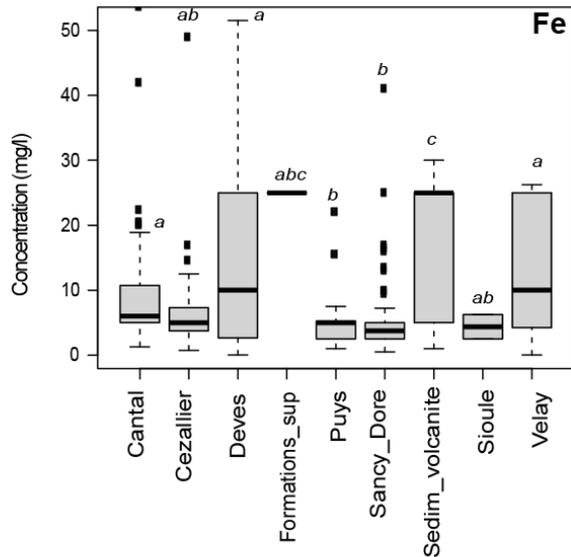
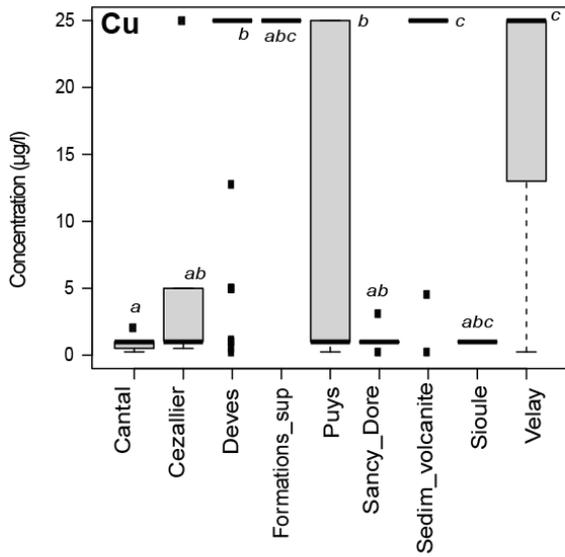
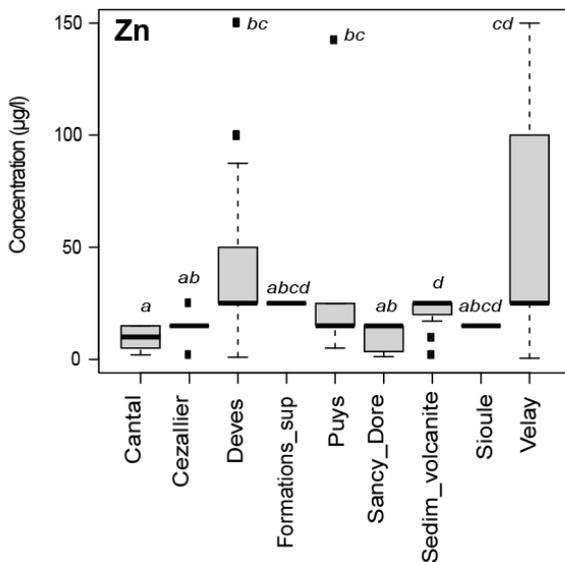
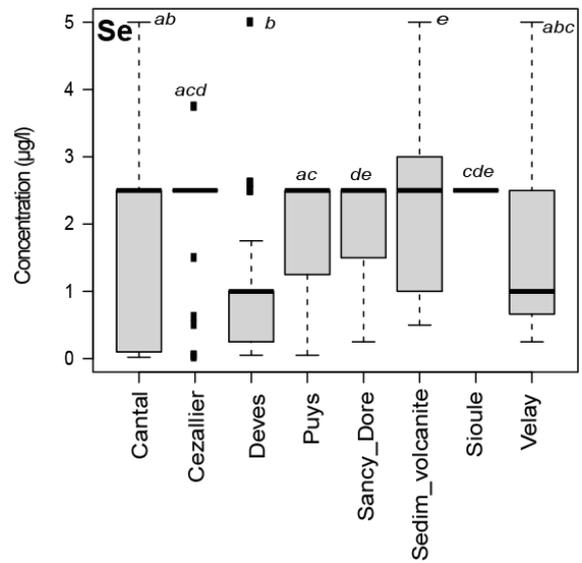
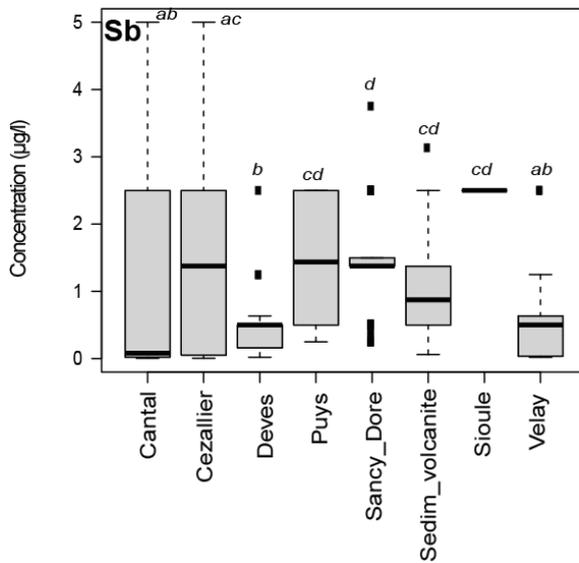
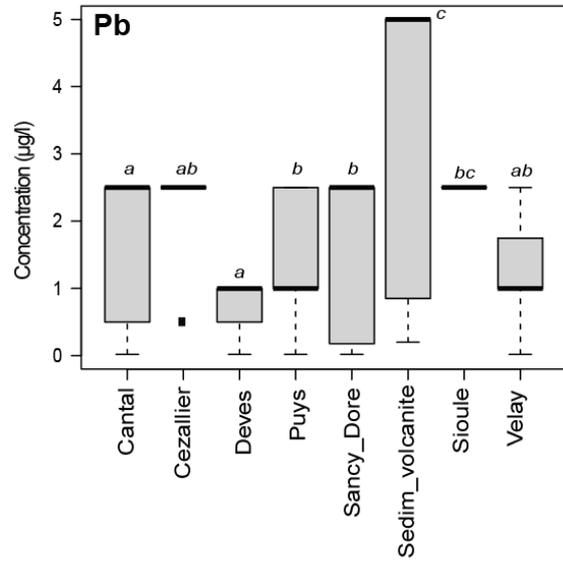
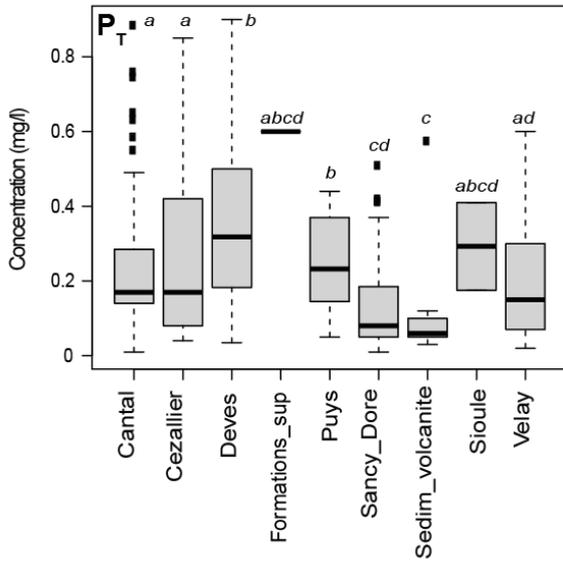


Figure A1 : Concentrations en éléments traces, mineurs et majeurs selon les entités lithologiques présentes dans la lithologie socle dans le domaine du Massif central. La barre indique la médiane et les carrés correspondent aux mesures supérieures au troisième quartile ou inférieures au premier quartile. Les lettres symbolisent les résultats du test de Kruskal-Wallis puis du test post hoc de Nemenyi (p -value < 0,05).







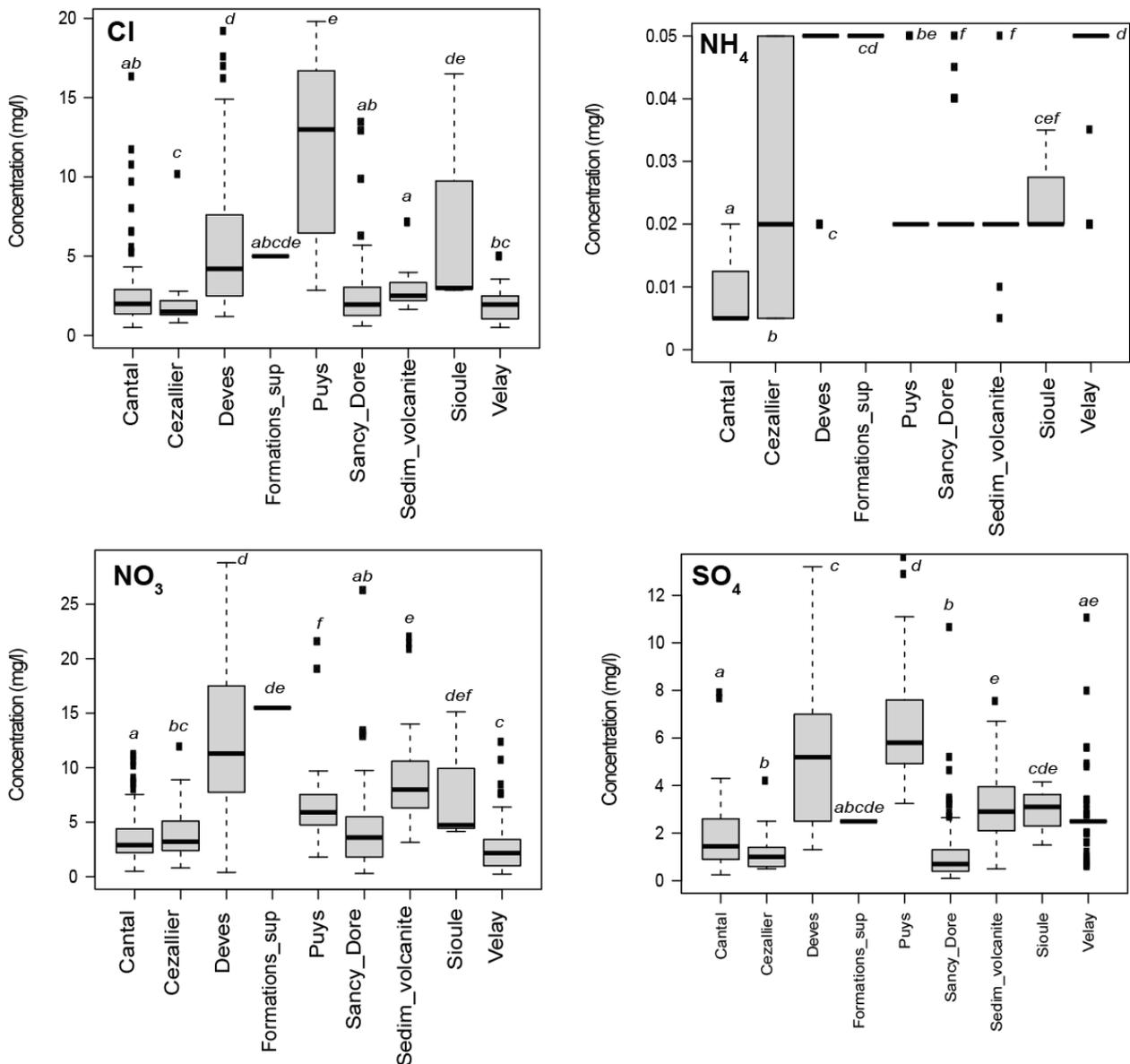


Figure A2 : Concentrations en éléments traces, mineurs et majeurs selon les entités lithologiques présentes dans la lithologie volcanique dans le domaine du Massif central. La barre indique la médiane et les carrés correspondent aux mesures supérieures au troisième quartile ou inférieures au premier quartile. Les lettres symbolisent les résultats du test de Kruskal-Wallis puis du test post hoc de Nemeny (p -value < 0,05).

Anomalies hydrogéochimiques identifiées au sein des différentes entités BDLISA niveau 1 du domaine du Massif central

Le test Post-hoc appliqué à chaque élément exclut l'hypothèse d'un possible regroupement multiélément de manière systématique entre deux ou plusieurs systèmes lithologiques au sein du bassin du Massif central. Cela résulte en partie de l'influence des nombreuses valeurs inférieures aux limites de détection (corrigées par des valeurs de LQ/2) composant les distributions des concentrations de nombreux éléments traces (As, Cd, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Se, Zn). De plus, les multiples similitudes (intra éléments) des distributions statistiques entre les

systèmes lithologiques dénotent une grande variabilité au sein de certains systèmes lithologiques présentant un très grand nombre d'échantillons, comme pour les systèmes de socle et volcaniques. Cette forte variabilité peut masquer de possibles différences statistiques au sein d'un système lithologique donné. Pour limiter l'influence de tels biais sur le test Post-hoc, et donc de s'assurer de la validité du regroupement des entités BDLISA niveau 1 par système lithologique, une analyse ainsi qu'un test Post-hoc intra-lithologie est nécessaire au sein de chacun des systèmes lithologiques.

Pour les systèmes de socles, ces derniers regroupent 6 sous-groupes lithologiques au sein de bassin du Massif central: (1) les formations superficielles, ainsi que les systèmes (2) plutonique, (3) métamorphique, (4) orthogneissique, (5) sédimentaires & volcaniques et (6) à lithologie non définie. Le test Post-hoc, appliqué à chacun des 6 sous-groupes lithologiques, indique des similitudes (totales ou partielles) entre les différents sous-groupes lithologiques en termes de distributions statistiques des échantillons pour la plupart des éléments étudiés. Seul le système plutonique se différencie statistiquement en termes de distributions pour les concentrations en cuivre et en plomb, bien que les concentrations ne soient pas sensiblement plus élevées qu'au sein des autres sous-groupes lithologiques. De manière générale, le sous-groupe lithologique des systèmes sédimentaires & volcaniques se distingue (de manière non significative) des autres groupes par des concentrations médianes et de percentiles 75 plus élevées. Toutefois, il est important de noter que la distribution des concentrations au sein de ce sous-groupe est issue d'un jeu d'échantillons plus réduit, ce qui induit une distribution plus étirée sur les histogrammes pour de nombreux éléments. Ce cas précis illustre la robustesse des résultats du test statistique pour la différenciation ou le groupement des sous-groupes lithologiques. Le test Post-hoc valide donc, de manière générale, le regroupement de chacun des sous-groupes lithologiques au sein d'un seul groupe caractérisant les systèmes de socles du bassin du Massif central.

Pour les systèmes volcaniques, ces derniers regroupent 8 sous-groupes régionaux correspondant chacun à un Mont, un Massif, une chaîne de Puys ou vallée issue de l'histoire volcanique de la chaîne du Massif central, correspondant (1) au Mont Cantal, (2) au Massif du Cézallier, (3) au Massif du Devès, (4) à la chaîne des Puys, (5) au massif du Sancy & au Mont dore, (6) à la vallée de la Sioule, (7) aux Monts du Velay et (8) aux systèmes sédimentaires et volcaniques non définis. Le test Post-hoc, appliqué à chacun des 8 sous-groupes régionaux, indique des similitudes (totales ou partielles) entre les différents sous-groupes régionaux en termes de distributions statistiques des concentrations de la plupart des éléments étudiés, incluant le phosphore. Seule les échantillons issus de la chaîne des Puys se différencient statistiquement en termes de distributions des échantillons pour les concentrations en fluor, qui sont sensiblement plus élevées en comparaison des autres sous-groupes lithologiques. Il est donc recommandé de traiter les échantillons issus de la Chaîne des Puy de manière indépendante pour la détermination de concentrations en fluor au sein des systèmes volcaniques.

Au sein des autres systèmes lithologiques, aucun des sous-groupes ne se distingue significativement par une distribution des concentrations en un élément donné au sein des systèmes alluviaux et sédimentaires d'après le test Post-hoc. Pour le système du socle du Morvan, regroupant les sous-groupes de roches (1) plutoniques, (2) métamorphiques, (3) sédimentaires & volcaniques, les tests post-hoc indiquent une distribution des concentrations propres aux roches plutoniques pour de nombreux d'éléments (As, Cd, Cr, Mn, Hg, Ni and Zn) et propres aux roches sédimentaires volcaniques pour quelques éléments (Cr, F, Hg and P). Toutefois, les concentrations de la plupart des éléments concernés restent faible (influence des limites de quantifications) ou dans la gamme de concentrations des autres sous-groupe, à l'exception du phosphore dans les roches plutoniques et du fluor dans les roches sédimentaires & volcaniques. Il est donc recommandé de traiter de manière indépendante les échantillons issus des roches plutoniques pour le phosphate et les échantillons issus des roches sédimentaires et volcaniques pour le fluor.

Fortes concentrations identifiées au sein des entités BDLISA niveau 2 et niveau 3 du domaine du Massif central

Afin de localiser l'origine des très fortes concentrations observées au sein des systèmes lithologiques, un travail d'identification des valeurs extrêmes a été appliqué à l'échelle des entités BDLISA niveau 2 et BDLISA niveau 3 à l'ensemble des échantillons utilisés au sein du bassin du Massif central. Une entité est considérée comme présentant des concentrations extrêmes pour un élément dissous donné lorsque la concentration médiane au sein de l'entité (BDLISA niveau 2/BDLISA niveau 3) est égale ou supérieure à la norme de potabilité (classe 3 et classe 4).

Ainsi, à l'échelle des entités BDLISA niveau 2 les échantillons des entités :

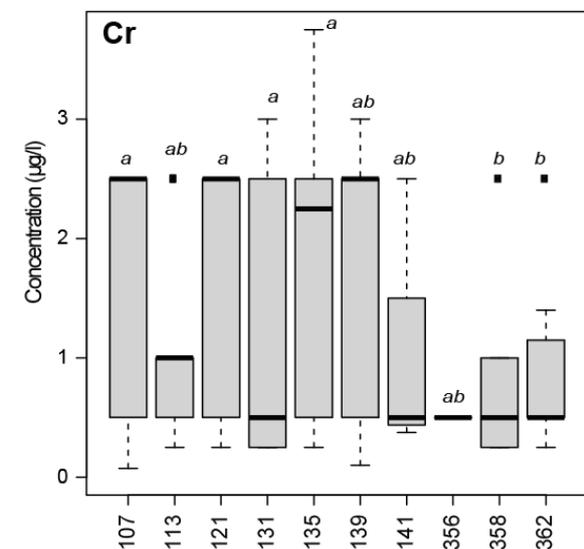
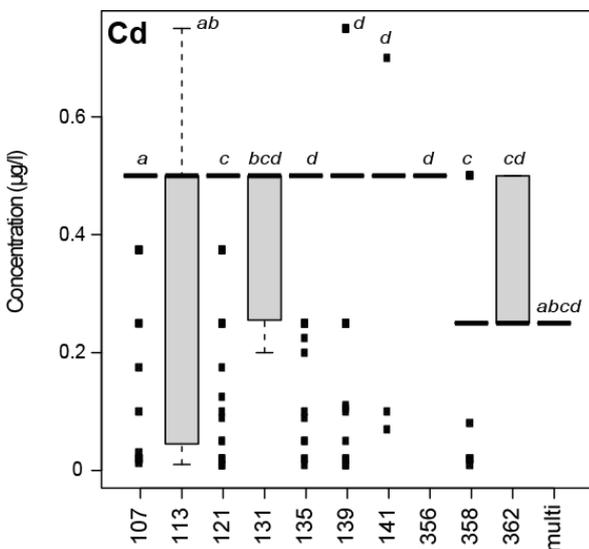
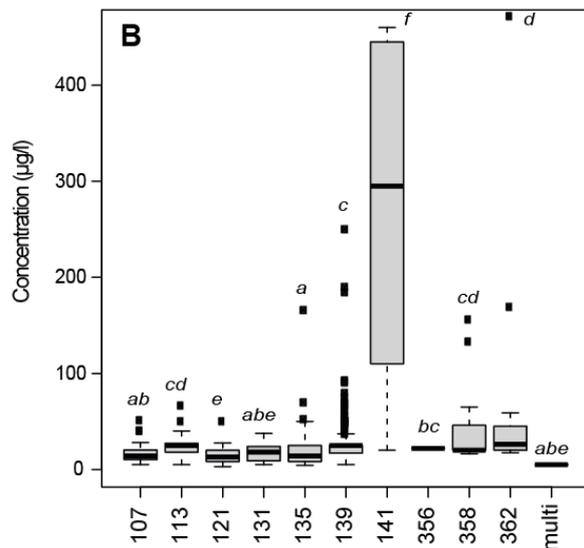
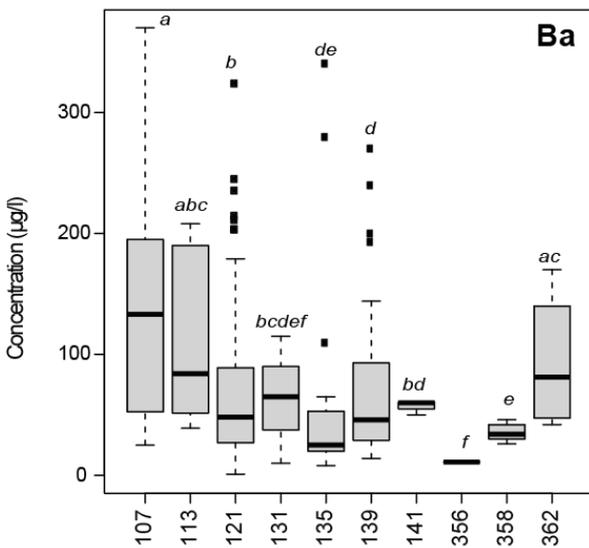
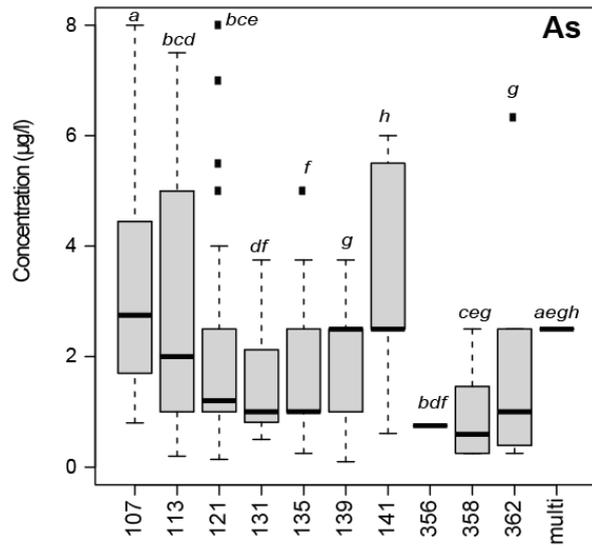
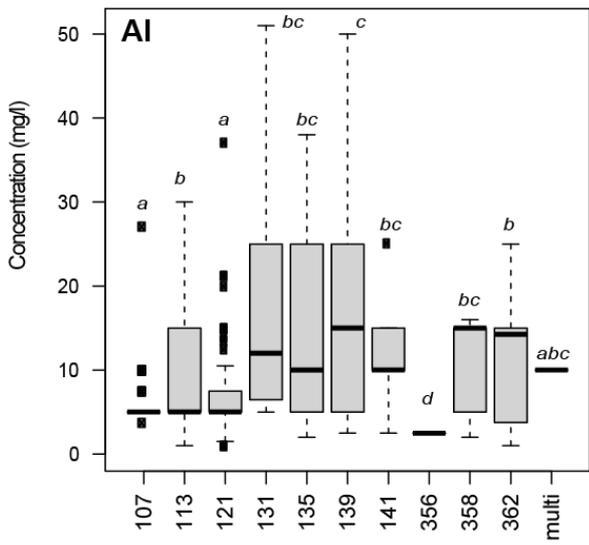
- 113CR présentent une concentration (médiane) en As (26 µg/l) supérieure à la norme de potabilité (> 10 µg/l).
- 201AA et 527AN présentent des concentrations (médianes) en Cu (190 µg/l et 170 µg/l, respectivement) supérieures à la norme de potabilité (> 10 µg/l).
- 527AC présentent une concentration (médiane) en Pb (6 µg/l) supérieure à la norme de potabilité (> 5 µg/l).
- 527AL, 527AM, 527AO présentent une concentration (médiane) en Pb égale à la limite de norme de potabilité (5 µg/l).
- 151AA présentent une concentration (médiane) en Se (15 µg/l) supérieure à la norme de potabilité (> 10 µg/l).

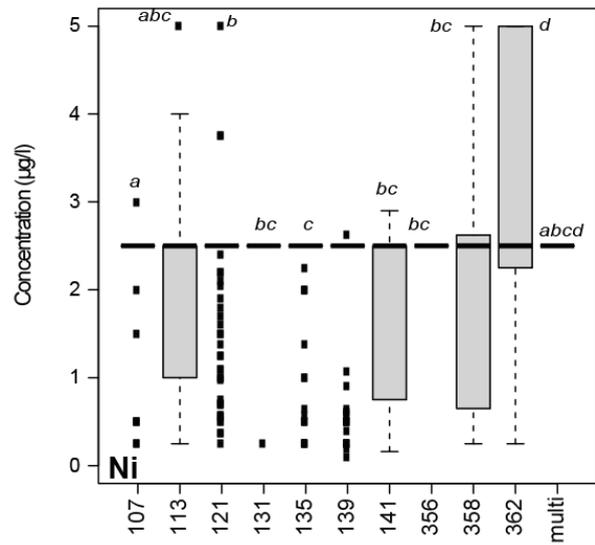
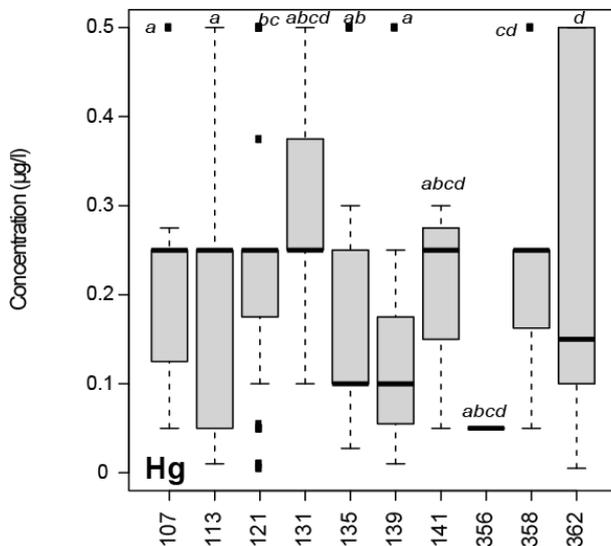
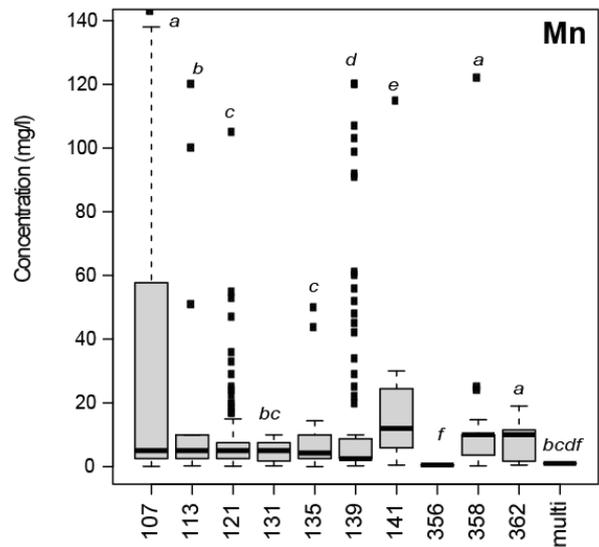
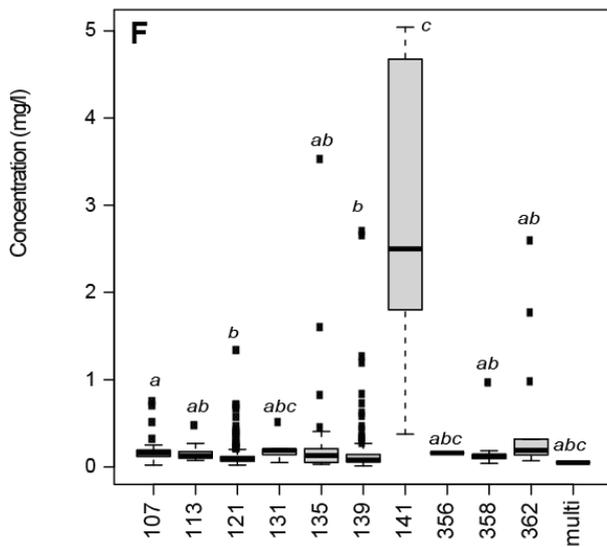
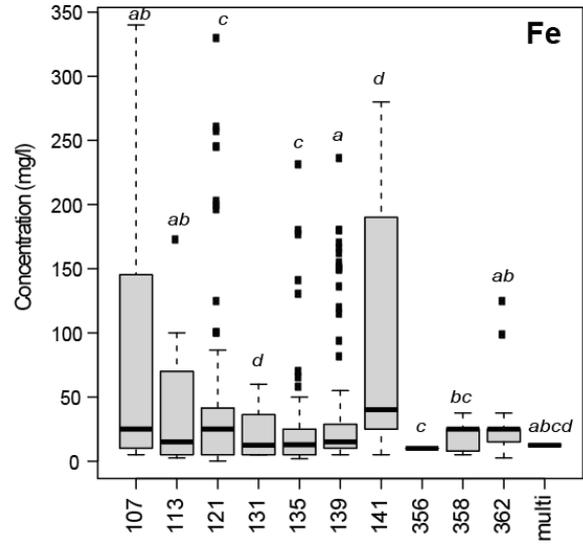
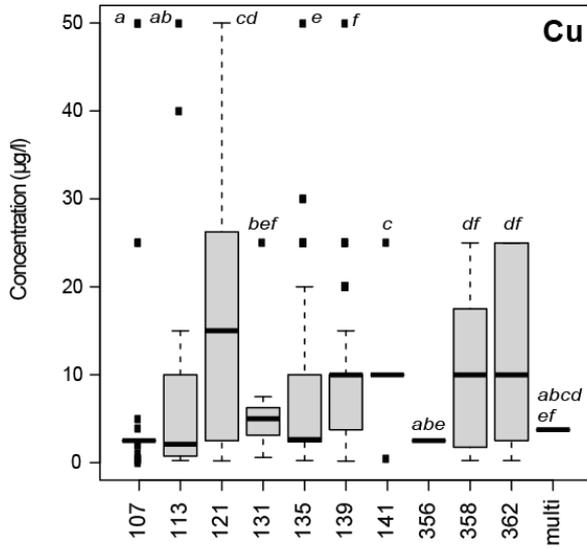
De manière similaire, à l'échelle des entités BDLISA niveau 3 les échantillons des entités :

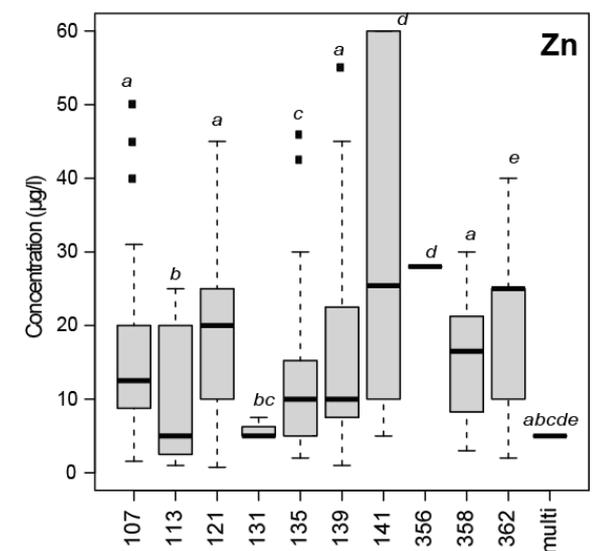
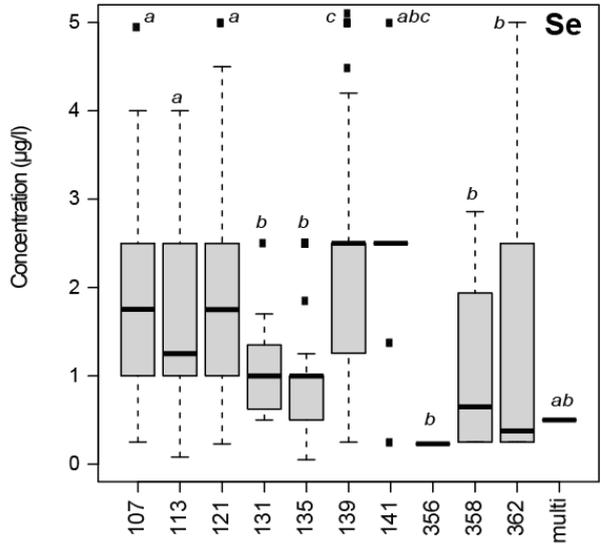
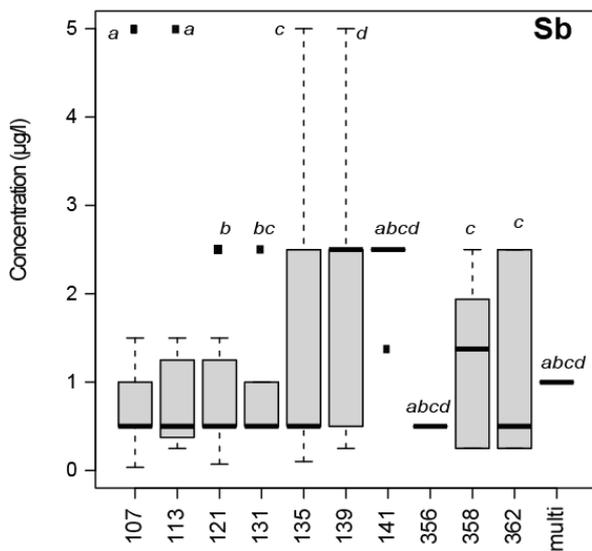
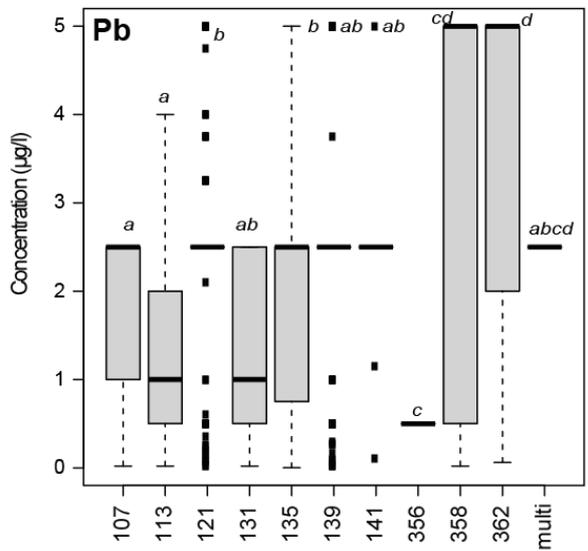
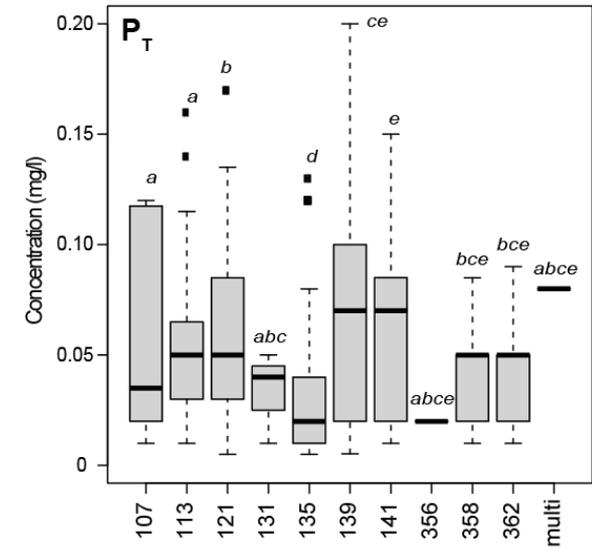
- 203AA01, 203AE03, 203AI05 et 113CR01 présentent des concentrations (médianes) en As (22 µg/l, 52 µg/l et 42 µg/l, respectivement) supérieures à la norme de potabilité (> 10 µg/l).
- 201AE03 présentent une concentration (médiane) en Cu (190 µg/l) supérieure à la norme de potabilité (> 100 µg/l).
- 203AA03, 900AB48, et le regroupement des entités 113AL05, 113AL07 et 900AB46 présentent des concentrations (médianes) en Mn (190 µg/l, 112,5 µg/l et 82 µg/l) supérieures à la norme de potabilité (> 50 µg/l).
- 205AC01 et le regroupement des entités 158AA01 et 203AI15 présentent des concentrations (médianes) en Pb égales à la norme de potabilité (5 µg/l).

Il ressort de cet exercice que seules les concentrations extrêmes en As déterminées au sein de certaines entités de BDLISA niveau 3 induisent de manière non systématique des concentrations médianes au-dessus de la norme de potabilité au sein des entités BDLISA niveau 2 (influence de l'entité 113CR01 sur les concentrations médianes 113CR). Toutefois, les concentrations médianes extrêmes au sein des entités BDLISA niveau 2 ne présentent pas d'influence significative sur les concentrations médianes déterminées au sein des entités BDLISA niveau 1. Cela n'exclut cependant pas une influence sur les valeurs de percentiles 90 des concentrations des éléments mentionnés (utilisé pour la définition du fond hydrogéochimique) au sein des entités BDLISA niveau 1, et possiblement au sein d'un des grands types de systèmes lithologiques auxquels les entités appartiennent.

Considérant le nombre limité d'entités concernées, les échantillons issus des entités BDLISA niveau 2 ou BDLISA niveau 3 présentant des concentrations au-dessus des normes de potabilité (identifiées ci-dessus) ne semble pas avoir un poids statistique important sur les valeurs de percentile 90 des concentrations des éléments listés. L'identification de phases minérales pouvant justifier une origine naturelle des fortes concentrations reste recommander pour exclure une possible influence anthropique.







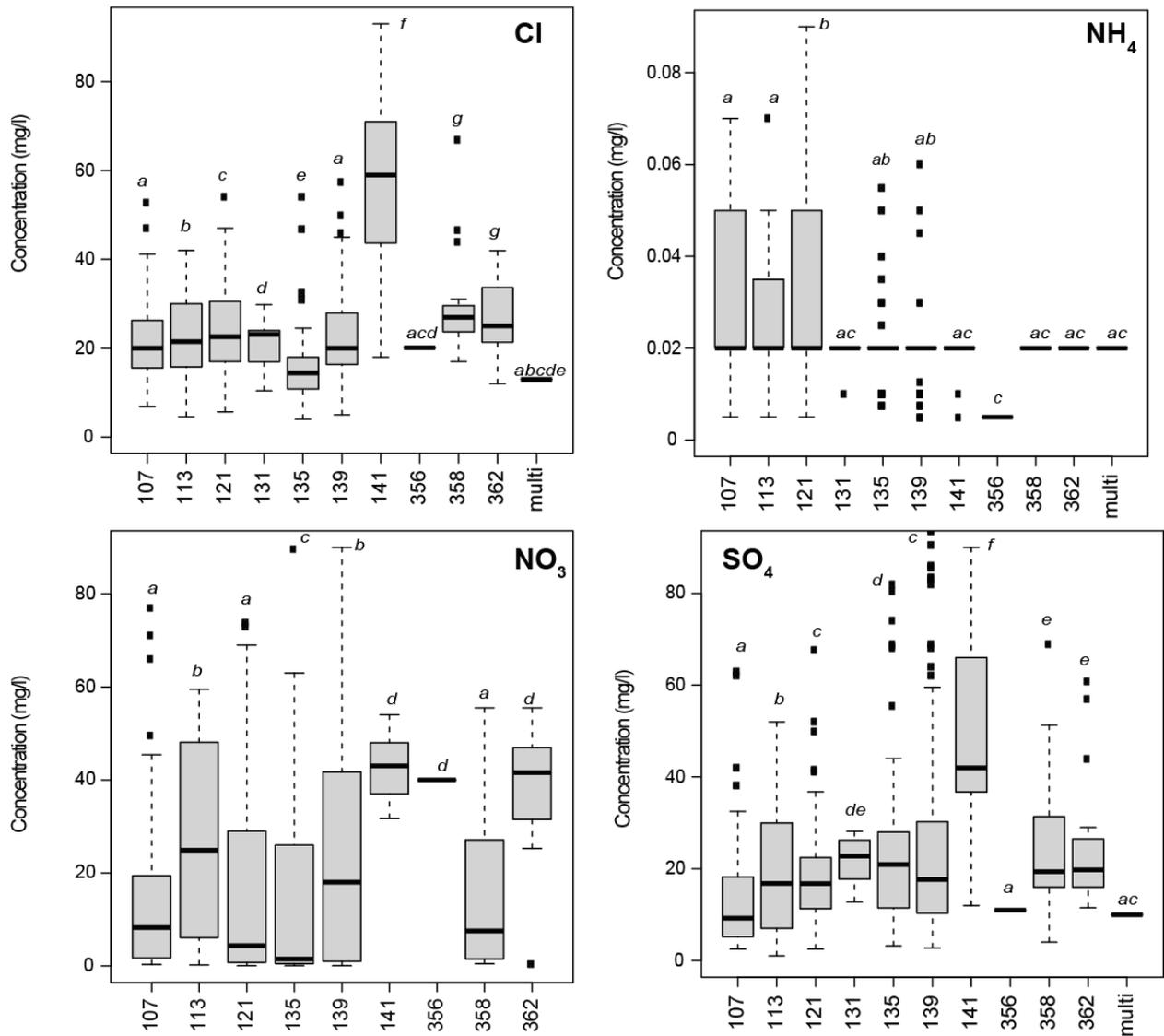
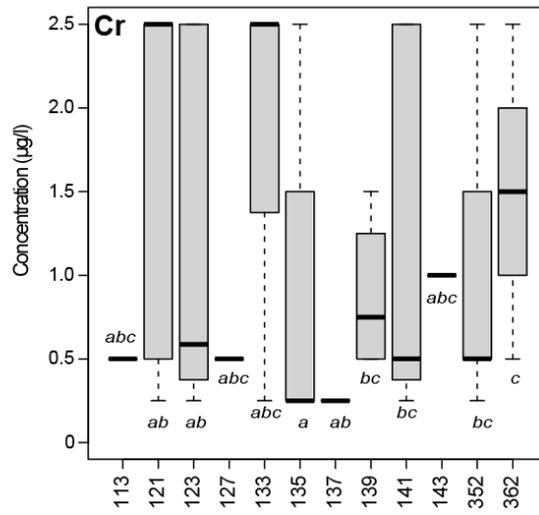
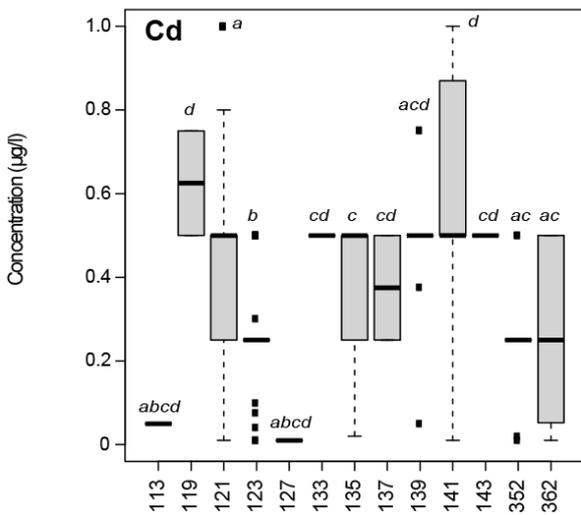
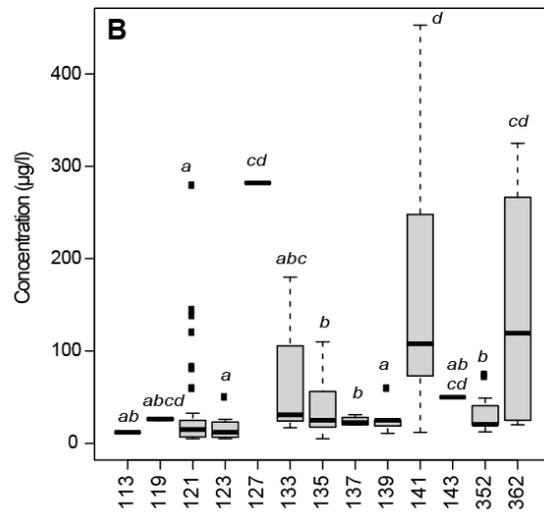
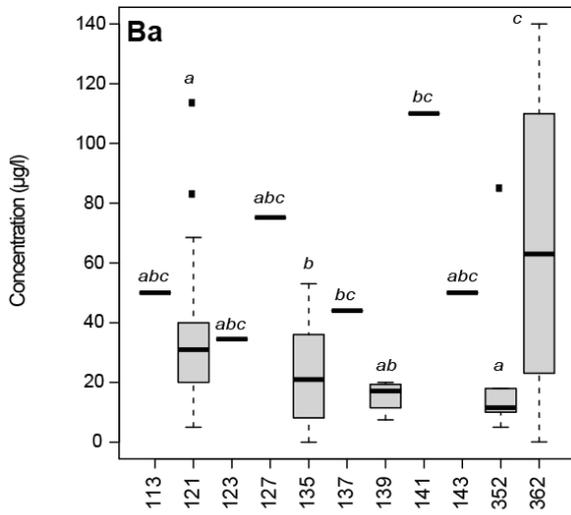
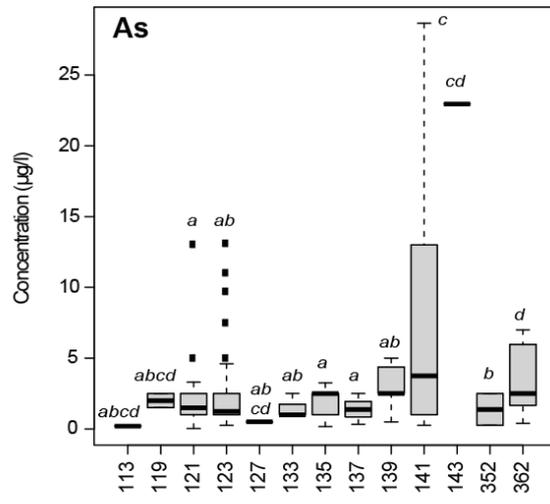
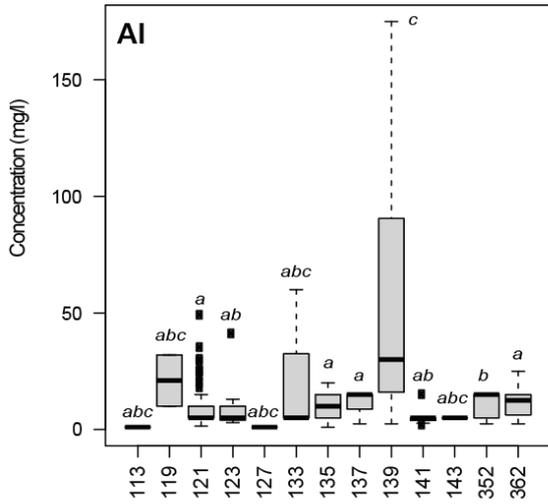
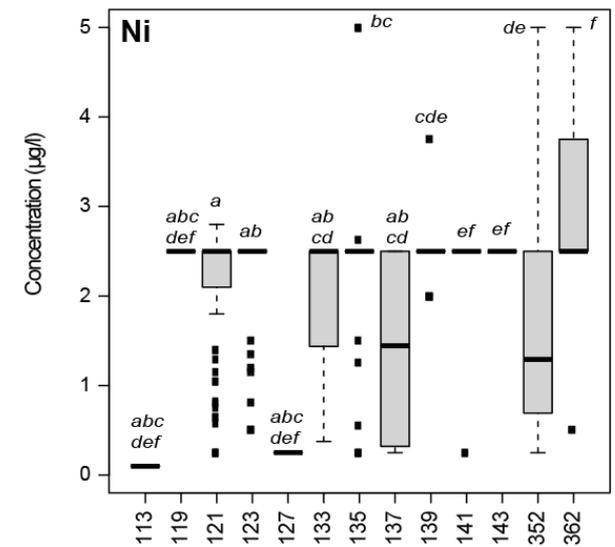
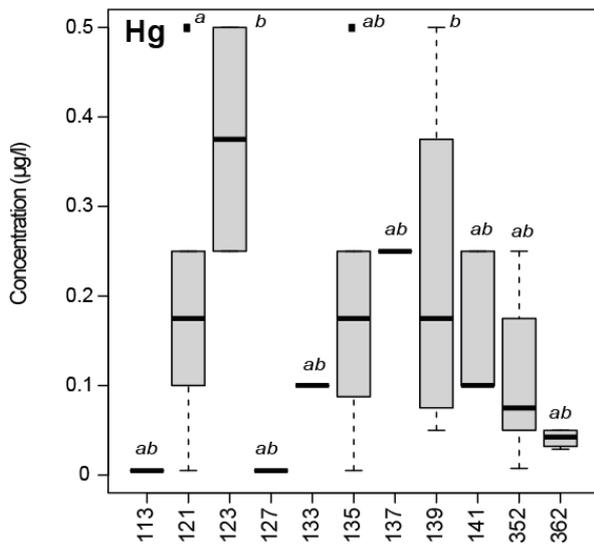
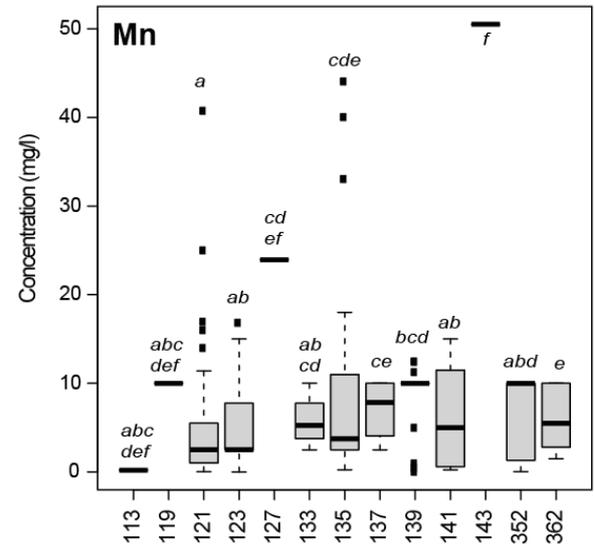
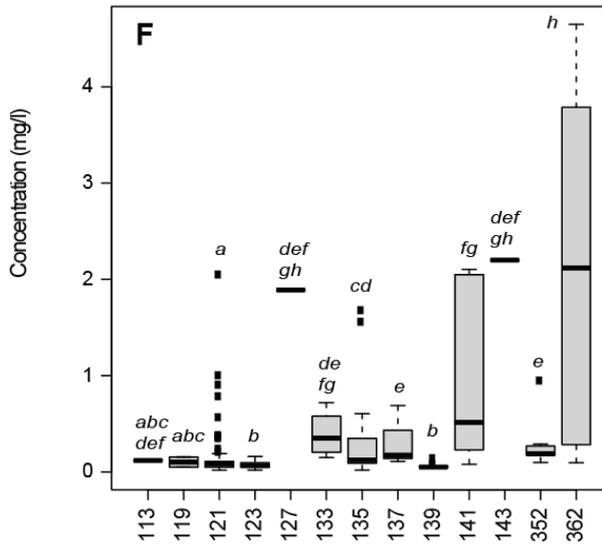
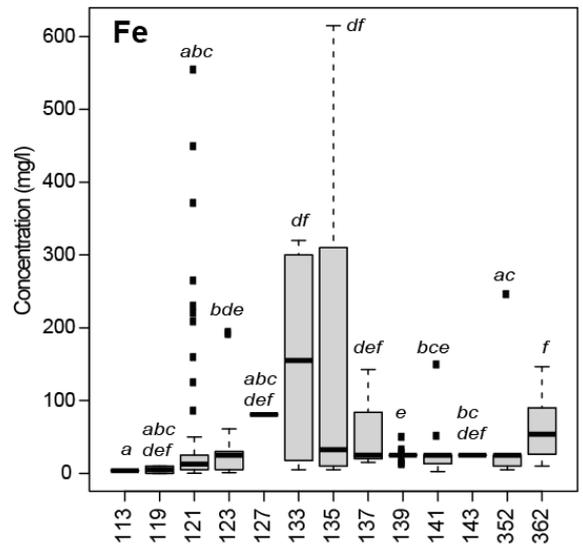
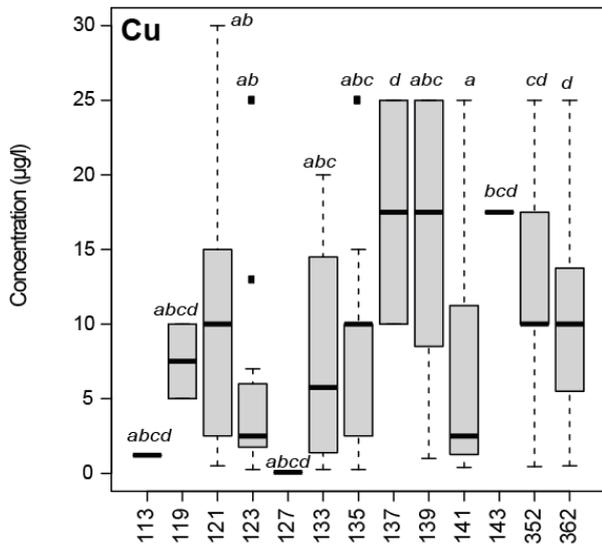
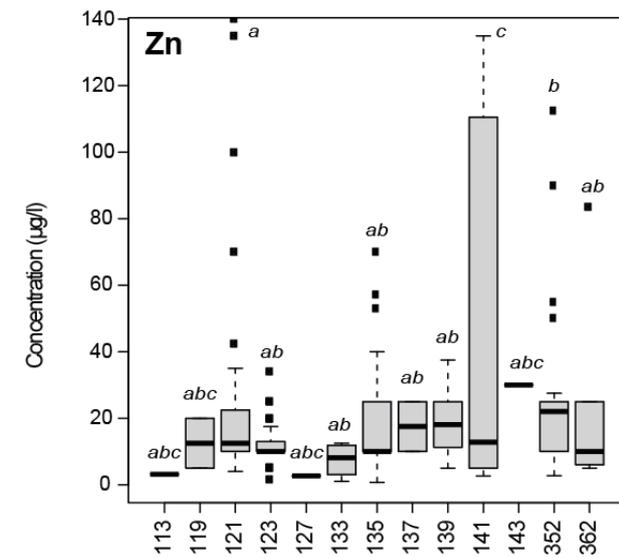
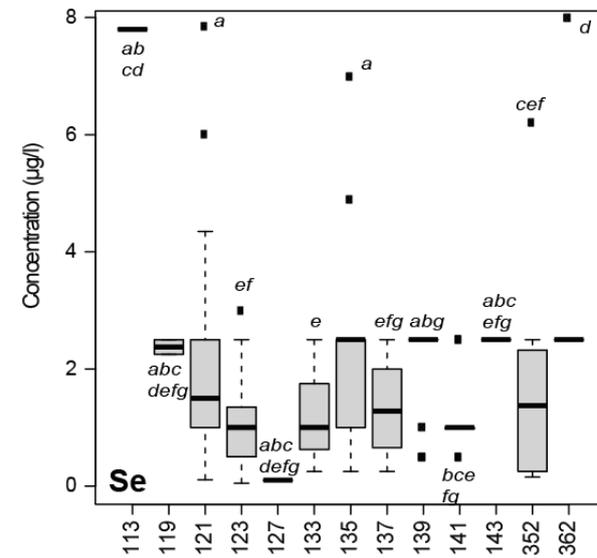
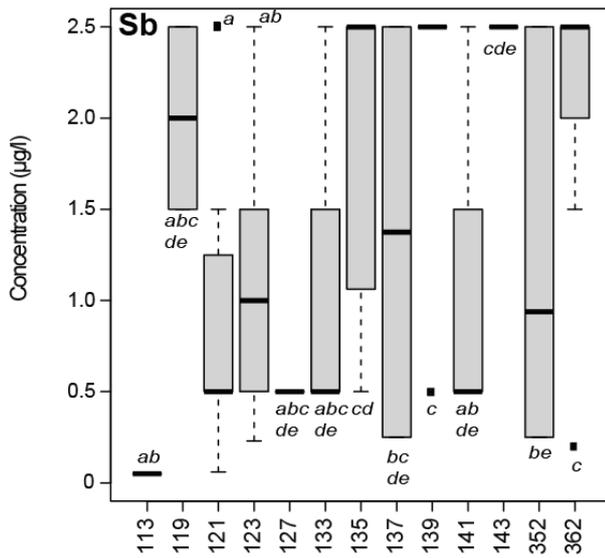
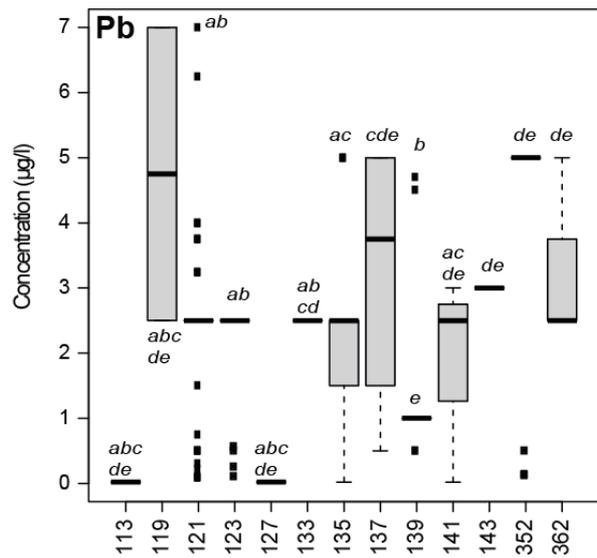
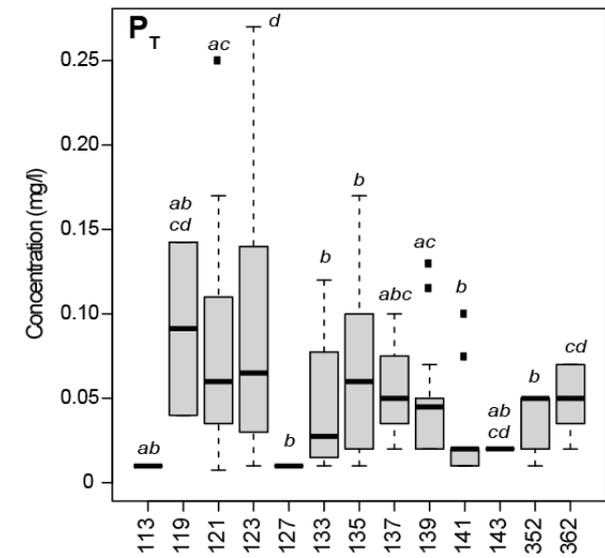


Figure A3 : Concentrations en éléments traces, mineurs et majeurs selon les entités BDLISA niveau 1 présentes dans la lithologie carbonatée dans le domaine du Bassin parisien. La barre indique la médiane et les carrés correspondent aux mesures supérieures au troisième quartile ou inférieures au premier quartile. Les lettres symbolisent les résultats du test de Kruskal-Wallis puis du test post hoc de Nemeny (p -value < 0.05).







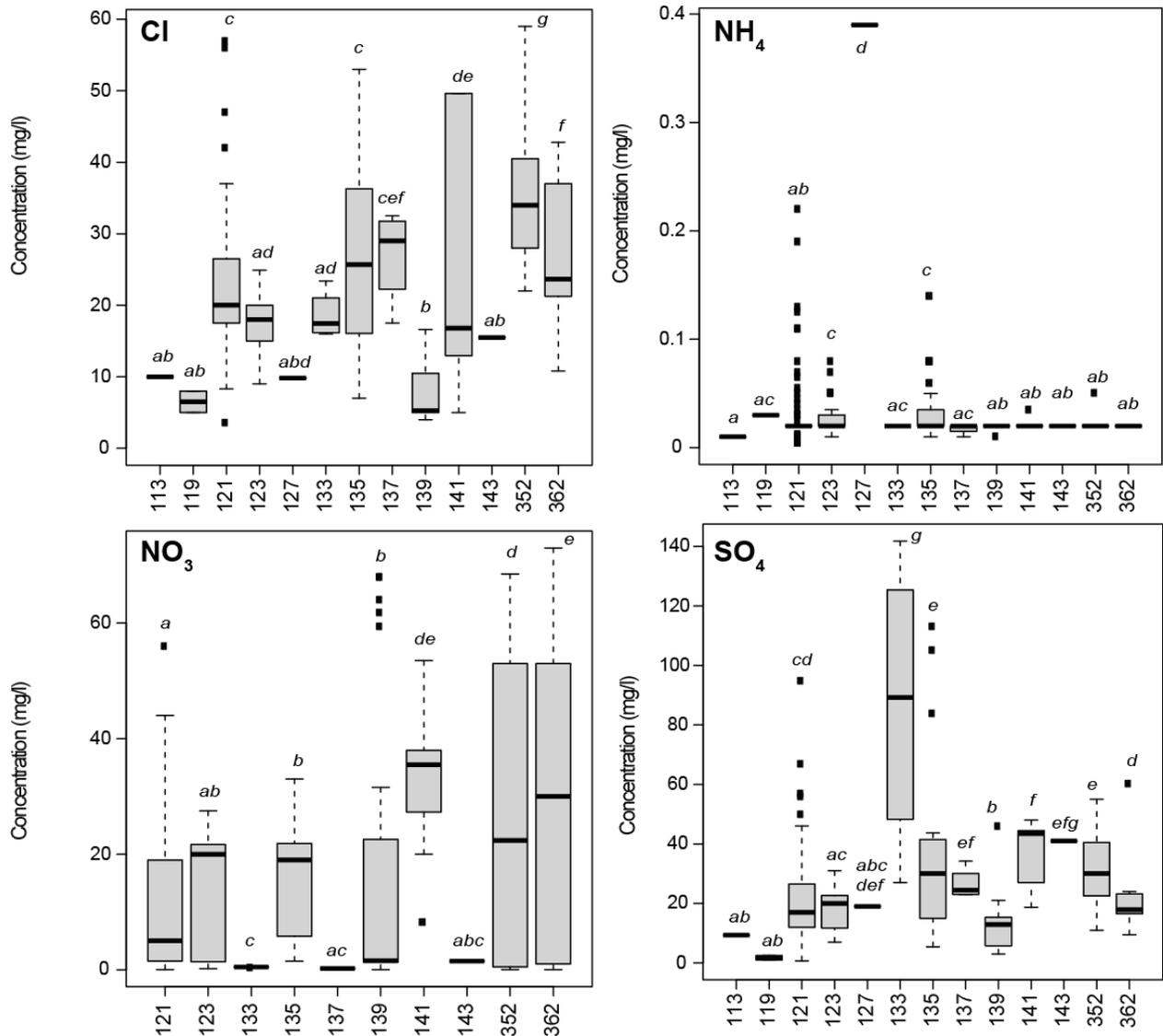
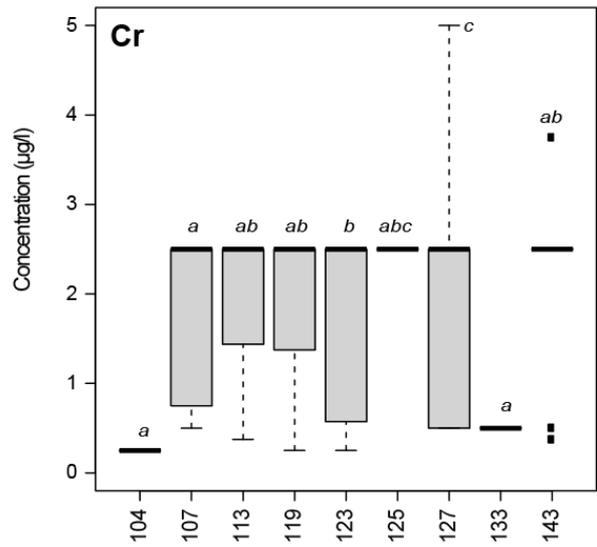
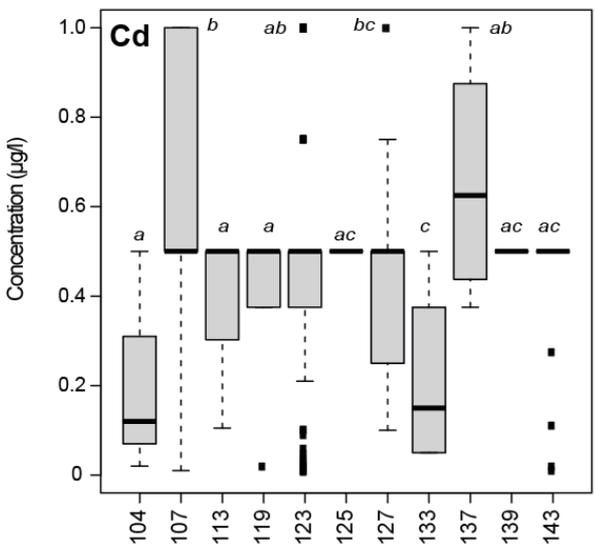
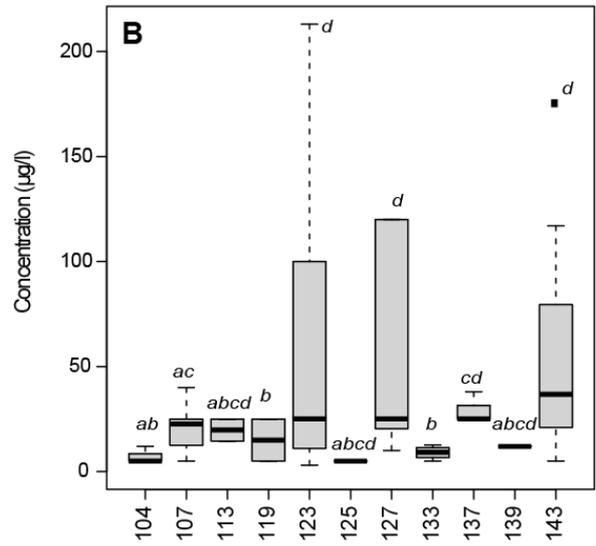
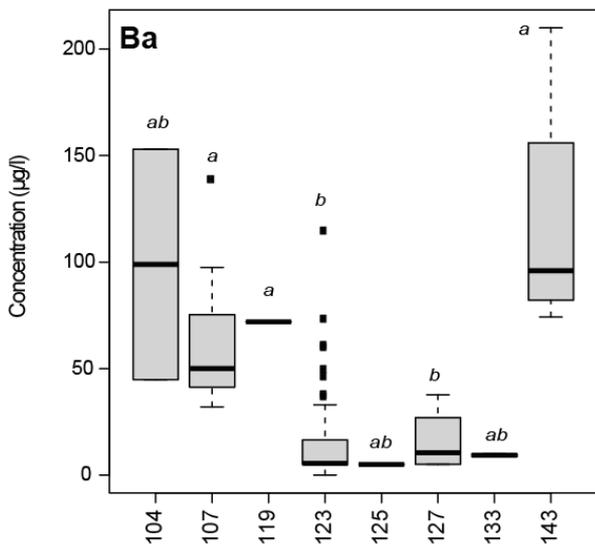
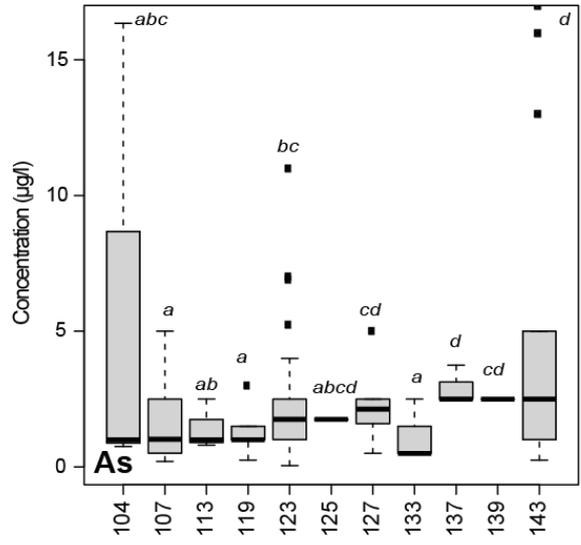
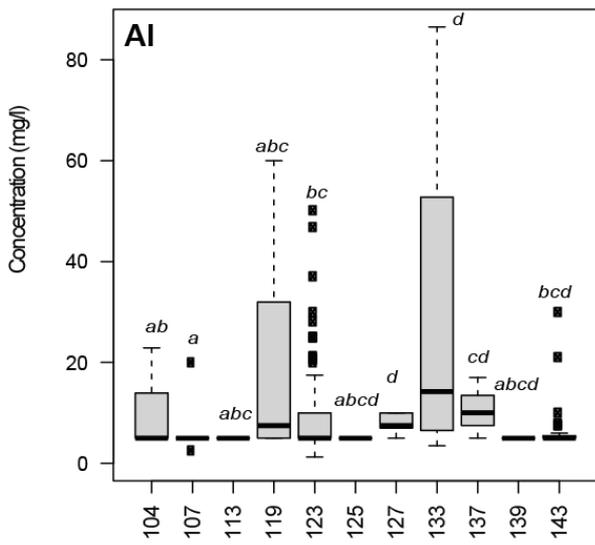
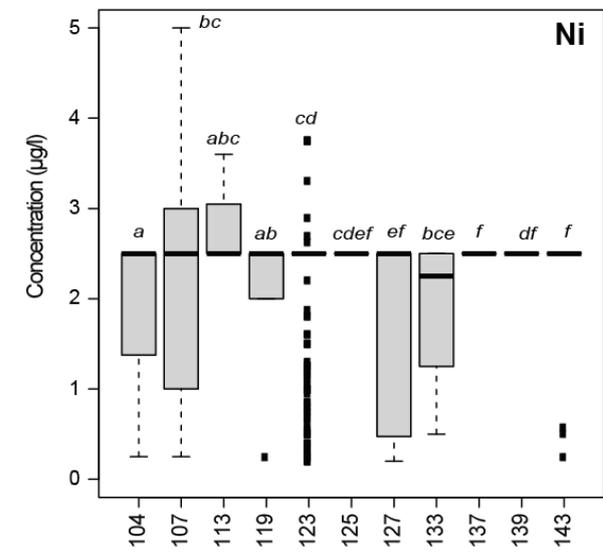
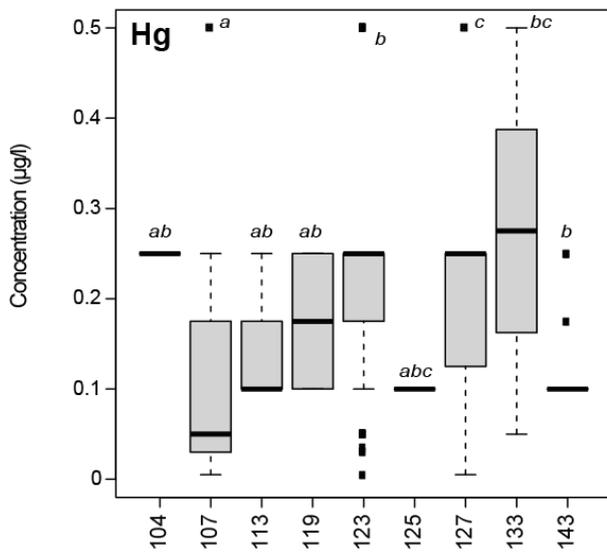
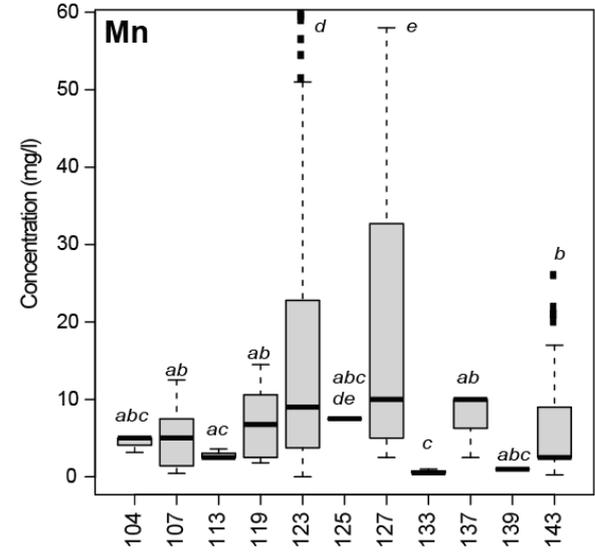
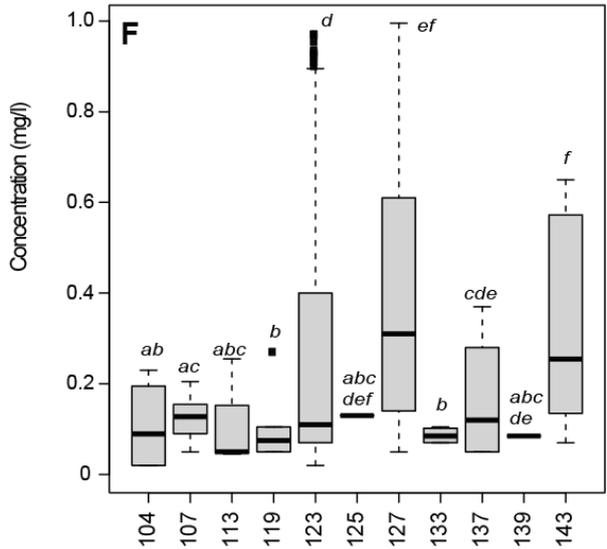
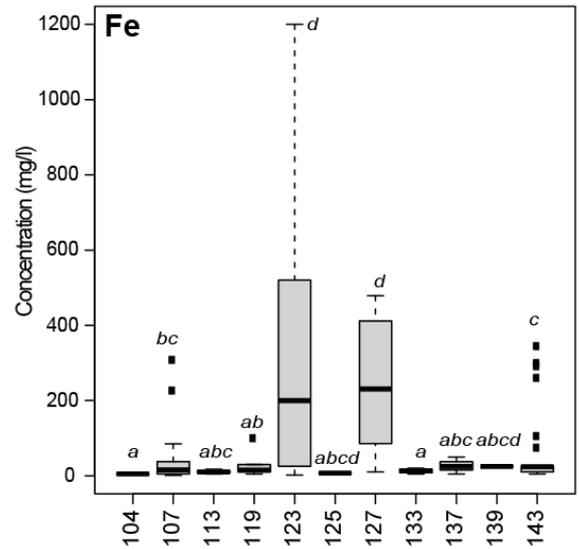
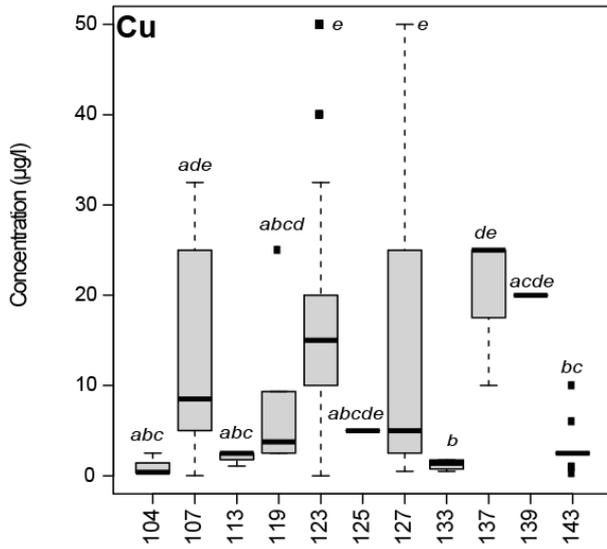
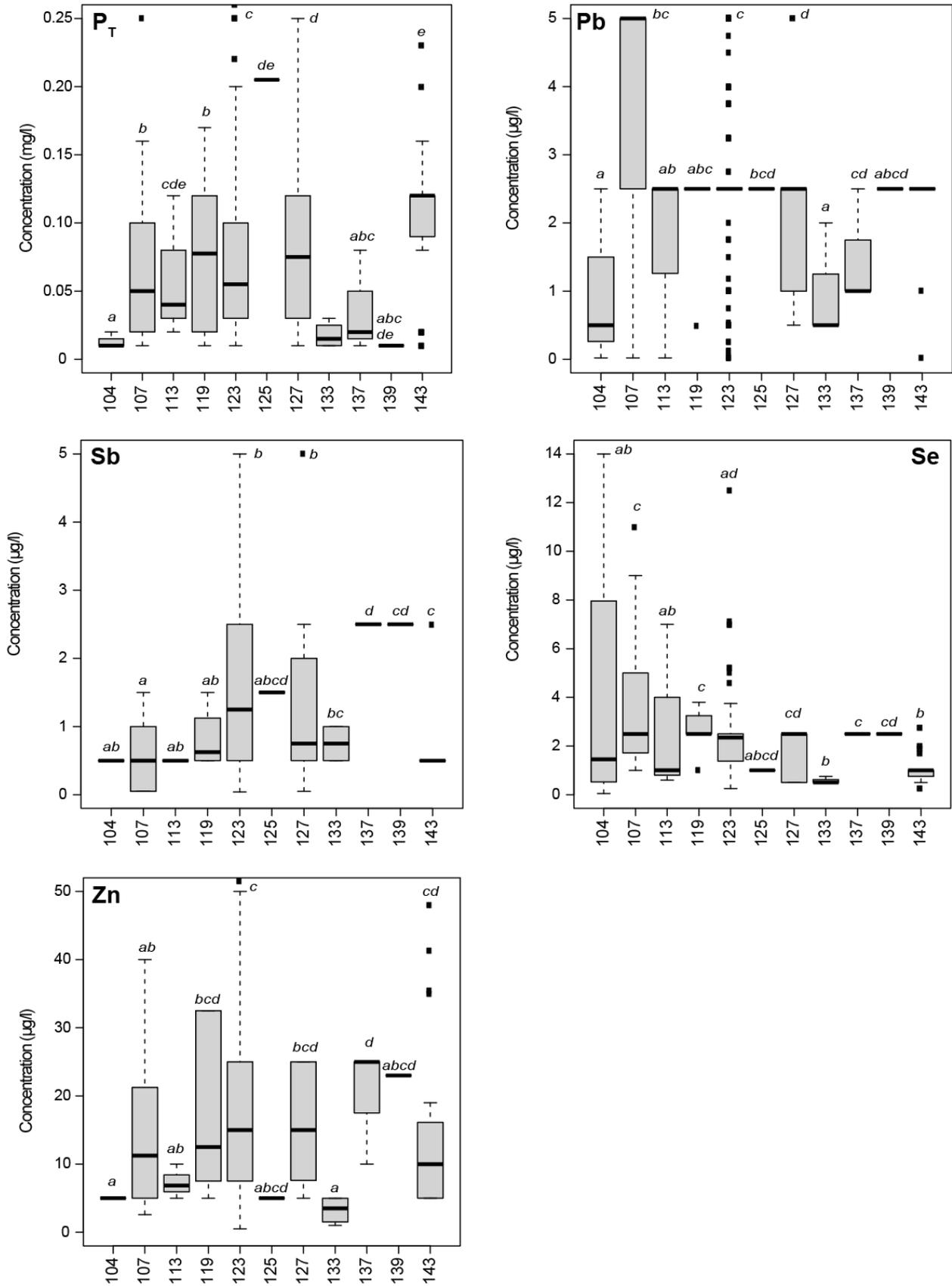


Figure A4 : Concentrations en éléments traces, mineurs et majeurs selon les entités BDLISA niveau 1 présentes dans la lithologie sédimentaire mixte dans le domaine du Bassin parisien. La barre indique la médiane et les carrés correspondent aux mesures supérieures au troisième quartile ou inférieures au premier quartile. Les lettres symbolisent les résultats du test de Kruskal-Wallis puis du test post hoc de Nemeny (p -value < 0.05).







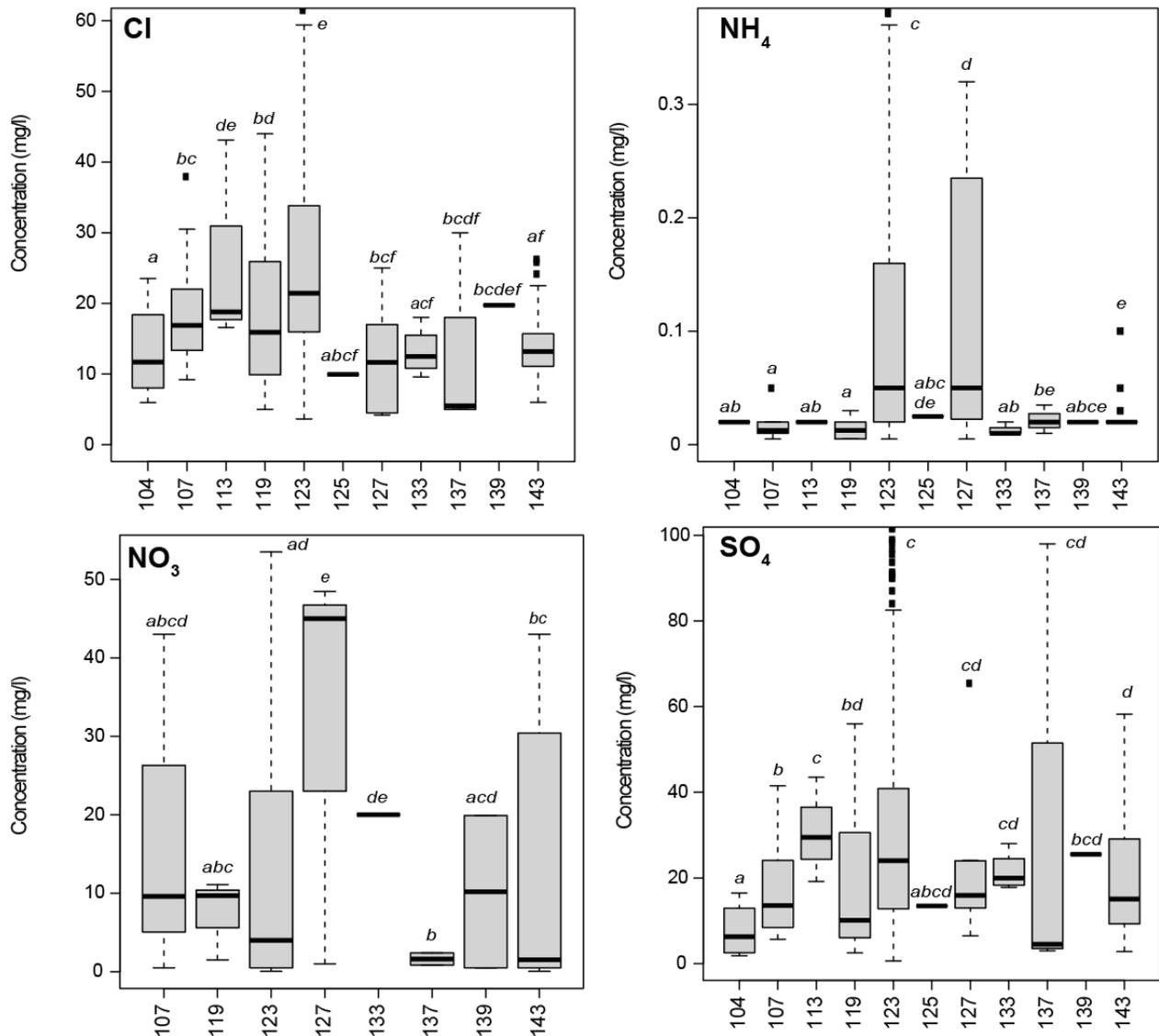


Figure A5 : Concentrations en éléments traces, mineurs et majeurs selon les entités BDLISA niveau 1 présentes dans la lithologie silicite dans le domaine du Bassin parisien. La barre indique la médiane et les carrés correspondent aux mesures supérieures au troisième quartile ou inférieures au premier quartile. Les lettres symbolisent les résultats du test de Kruskal-Wallis puis du test post hoc de Nemeny (p -value < 0.05).

Anomalies hydrogéochimiques identifiées au sein des différentes entités BDLISA niveau 1 du domaine du Bassin parisien

Afin de remédier à ces possibles biais, une analyse intra-lithologie est nécessaire au sein de ces systèmes. Au sein du bassin de Paris, les systèmes lithologiques sont composés de sous-groupes identifiés par un numéro d'entité issue de la classification BDLISA. Le test Post-hoc appliqué à chacune des entités (BDLISA niveau 1) composant les systèmes lithologiques permet d'identifier :

- au sein des systèmes alluviaux, une distribution des concentrations en baryum propre à l'entité 928, où les valeurs sont supérieures aux autres entités du système
- au sein des systèmes carbonatés, une distribution des concentrations en aluminium propre à l'entité 356, où les valeurs sont supérieures aux autres entités du système, ainsi qu'une distribution des concentrations en bore et en fluor propre à l'entité 141, où les valeurs sont également supérieures aux autres entités du système
- aucun élément ne se distingue à la fois par de fortes concentrations et une distribution propre à une entité particulière au sein des systèmes sédimentaires, sédimentaires mixtes et à lithologie non définie.

Il est donc recommandé de traiter les échantillons issus de l'entité 928 de manière indépendante pour définir les concentrations de référence en baryum au sein des systèmes alluviaux. De même, il est recommandé de traiter les échantillons issus de l'entité 356 de manière indépendante pour la détermination de concentrations de référence en baryum, et l'entité 141 de manière indépendante pour la détermination de concentrations de référence en bore et fluor au sein des systèmes carbonatés du bassin de Paris.

Fortes concentrations identifiées au sein des entités BDLISA niveau 2 et niveau 3 du domaine du Bassin parisien

Afin de localiser l'origine des très fortes concentrations observées au sein des systèmes lithologiques, un travail d'identification des valeurs extrêmes a été appliqué à l'échelle des entités BDLISA niveau 2 et BDLISA niveau 3 à l'ensemble des échantillons utilisés au sein du bassin de Paris. Une entité est considérée comme présentant des concentrations extrêmes pour un élément dissous donné lorsque la concentration médiane au sein de l'entité (BDLISA niveau 2/BDLISA niveau 3) est supérieure à la norme de potabilité (classe 3 et classe 4 **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**).

Ainsi, à l'échelle des entités BDLISA niveau 2 les échantillons des entités :

- 123AA (705 µg/l), 123 AG (210 µg/l), 127AG (282 µg/l), 141AC (274 µg/l), 141AI (710 µg/l) et 141AK (295 µg/l) présentent des concentrations (médianes) en B supérieures à la norme de potabilité (> 200 µg/l).
- 107AF (233 µg/l), 119AC (240 µg/l), 121AS (1360 µg/l), 123AE (228 µg/l), 123AG (312 µg/l) et 127AA (231 µg/l) présentent des concentrations (médianes) en Fe supérieures à la norme de potabilité (> 200 µg/l).
- 121AS présentent une concentration (médiane) en Mn (58 µg/l) supérieure à la norme de potabilité (> 50 µg/l).
- 123AA présentent une concentration (médiane) en Pb (10 µg/l) supérieure à la limite de la norme de potabilité (5 µg/l).
- 107AC, 135AG, 352AC, 358AD et 362AF présentent une concentration (médiane) en Pb égale à la limite de norme de potabilité (5 µg/l).
- 121AB présentent une concentration (médiane) en Se (13 µg/l) supérieure à la norme de potabilité (> 10 µg/l).

De manière similaire, à l'échelle des entités BDLISA niveau 3 les échantillons des entités :

- 107AA07, 107AF05 et 141AG05 présentent des concentrations (médianes) en As (13 µg/l, 12 µg/l et 11 µg/l, respectivement) supérieures à la norme de potabilité (> 10 µg/l).

- 127AA99 (470 µg/l), 123AA10 (705 µg/l), 127AG05 (282 µg/l), 141AC01 (274,5 µg/l), 141AI03 (1400 µg/l), 141AK01 (295 µg/l) et 362AE15 (266 µg/l) présentent des concentrations (médianes) en B supérieures à la norme de potabilité (> 200 µg/l).
- 107AA05 (880 µg/l), 119AC01 (240 µg/l), 121AA11 (371 µg/l), 121AB03 (800 µg/l), 121AB11 (209 µg/l), 121AD20 (220 µg/l), 121AS30 (1360 µg/l), 123AC05 (460,5 µg/l), 123AE05 (239 µg/l), 123AG05 (315 µg/l), 127AA01 (230 µg/l), 127AA99 (411,15 µg/l), 135AA61 (340,5 µg/l), 135AE01 (1300 µg/l), 900AB51 (3082,5 µg/l) et 900AB57 (224,275 µg/l) présentent des concentrations (médianes) en Fe supérieures à la norme de potabilité (> 200 µg/l).
- 107AA03 (65 µg/l), 107AA05 (145,5 µg/l), 121AB03 (55 µg/l), 121AS30 (58 µg/l), 900AB51 (306 µg/l) et 900AB56 (155 µg/l) présentent des concentrations (médianes) en Mn supérieures à la norme de potabilité (> 50 µg/l).
- 123AA10 présentent une concentration (médiane) en Pb (10 µg/l) supérieure à la norme de potabilité (> 5 µg/l).
- 121AB03, 139AE01, 141AI01, 362AE03, 352AC01, 358AD01, 362AF01, 107AC01 et 135AG01 présentent des concentrations (médianes) en Pb égales à la norme de potabilité (5 µg/l).

Il ressort de cet exercice que les concentrations extrêmes en B, Fe et Pb déterminées au sein de certaines entités de BDLISA niveau 3 induisent, de manière non systématique, des concentrations médianes au sein des entités BDLISA niveau 2 au-dessus de la norme de potabilité. Ce cas de figure est avéré au sein du bassin Paris pour les concentrations :

- en B pour les entités 123AA (influencée par le poids des concentrations de l'entité 123AA10), 127AG (influencée par le poids des concentrations de l'entité 127AG05), 141AC (influencée par le poids des concentrations de l'entité 141AC01), 141AI (influencée par le poids des concentrations de l'entité 141AI03), et 141AK (influencée par le poids des concentrations de l'entité 141AK01).
- en Fe pour les entités 119AC (influencée par le poids des concentrations de l'entité 119AC01), 121AS (influencée par le poids des concentrations de l'entité 121AS30), 123AE (influencée par le poids des concentrations de l'entité 123AE05), 123AG (influencée par le poids des concentrations de l'entité 123AG05), 127AA (influencée par le poids des concentrations des entités 127AA01 et 127AA99).
- en Pb pour les entités 107AC (influencée par le poids des concentrations de l'entité 107AC01), 123AA (influencée par le poids des concentrations de l'entité 123AA10), 135AG (influencée par le poids des concentrations de l'entité 135AG01), 352AC (influencée par le poids des concentrations de l'entité 352AC01), 358AD (influencée par le poids des concentrations de l'entité 358AD01) et 362AF (influencée par le poids des concentrations de l'entités 362AF01).

De plus, les concentrations médianes fortes au sein des entités BDLISA niveau 2 ont, dans le cas particulier du Pb une influence significative sur les concentrations médianes déterminées au sein des entités BDLISA niveau 1 pour les entités 352 (systèmes sédimentaires mixtes), 358 (systèmes carbonatés) et 362 (systèmes carbonatés). Cela suggère un impact possible sur les valeurs de percentiles 90 (valeurs utilisées pour la définition du fond hydrogéochimique) des concentrations des éléments mentionnés au sein des systèmes carbonatés et sédimentaires mixtes. Toutefois, cela n'aura qu'un impact limité sur la définition du fond hydrogéochimique du Pb en raison des concentrations globalement proche ou égale à la valeur définie pour la norme de potabilité.

De manière plus générale, l'exclusion de certains échantillons issus des entités BDLISA niveau 2 ou BDLISA niveau 3 présentant des concentrations au-dessus des normes de potabilité

(identifiées ci-dessus) est à considérer en l'absence d'identification de phase minérale pouvant justifier une origine naturelle des fortes concentrations. Toutefois cette recommandation s'applique prioritairement aux entités présentant un écart extrême de concentrations (1 ordre de grandeur) avec la norme de potabilité, ce qui se limite à quelques entités dans le cas particulier du B et du Fe. Considérant le nombre conséquent d'entités présentant des concentrations aux dessus des normes de potabilité, il est préférable de conserver l'ensemble des autres entités aux dessus des normes de potabilité pour le calcul des concentrations de référence des concentrations dans les masses d'eau en l'absence d'identification de l'implication de pressions anthropiques.

Fortes concentrations identifiées au sein des entités BDLISA niveau 2 et niveau 3 du Massif armoricain

Afin de localiser l'origine des très fortes concentrations observées au sein des systèmes lithologiques, un travail d'identification des valeurs extrêmes a été appliqué à l'échelle des entités BDLISA niveau 2 et BDLISA niveau 3 à l'ensemble des échantillons utilisés au sein bassin du Massif armoricain. Une entité est considérée comme présentant des concentrations extrêmes pour un élément dissout donné lorsque la concentration médiane au sein de l'entité (BDLISA niveau 2/BDLISA niveau 3) est égale ou supérieure à la norme de potabilité.

Ainsi, à l'échelle des entités BDLISA niveau 2 les échantillons des entités :

- 193AC et 197AC présentent des concentrations (médianes) en Al (246 µg/l et 400 µg/l, respectivement) supérieures à la norme de potabilité (> 200 µg/l).
- 175AE présentent une concentration (médiane) en Cu (129 µg/l) supérieure à la norme de potabilité (> 50 µg/l).
- 173AC (212,5 µg/l), 175AC (536,5 µg/l), 179AE (395,25 µg/l), 191AC (5475 µg/l) et 900AB (747,5 µg/l) présentent des concentrations (médianes) en Fe supérieures à la norme de potabilité (> 200 µg/l).
- 113AF (97 µg/l), 121AF (100,75 µg/l), 175AA (311,5 µg/l), 175AG (75 µg/l), 175AK (725,5 µg/l), 179AE (109,5 µg/l), 181AC (505,5 µg/l), 183AA (203,35 µg/l), 183AE (139 µg/l), 187AE (65,825 µg/l), 187AG (125 µg/l), 189AA (103 µg/l), 191AC (490 µg/l), 197AC (59,5 µg/l) et 900AB (513 µg/l) présentent des concentrations (médianes) en Mn supérieures à la norme de potabilité (> 50 µg/l).
- 175AK (14,5 µg/l) et 199AC (11 µg/l) présentent des concentrations (médianes) en Ni supérieures à la norme de potabilité (> 10 µg/l).
- 201AM et 183AA présentent des concentrations (médianes) en Pb égales à la limite de norme de potabilité (5 µg/l).
- 183AA présentent une concentration (médiane) en Zn (780 µg/l) supérieure à la norme de potabilité (> 200 µg/l).

De manière similaire, à l'échelle des entités BDLISA niveau 3 les échantillons des entités :

- 193AA02 (298 µg/l), 193AC01 (246 µg/l), 197AA03 (240 µg/l) et 197AC01 (400 µg/l) présentent des concentrations (médianes) en Al supérieures à la norme de potabilité (> 200 µg/l).
- 187AA03, 191AA01 présentent des concentrations (médianes) en Sb (5 µg/l) supérieures à la norme de potabilité (> 3,5 µg/l).
- 181AA02 (12 µg/l), 183AA04 (11,625 µg/l) et 189AC02 (15 µg/l) présentent des concentrations (médianes) en As supérieures à la norme de potabilité (> 10 µg/l).

- 175AE03 (129 µg/l) présentent une concentration (médiane) en As supérieure à la norme de potabilité (> 100 µg/l).
- 121AF01 (330 µg/l), 173AC01 (212,5 µg/l), 174AA02 (1592,25 µg/l), 174AA04 (1880 µg/l), 175AC01 (536,5 µg/l), 179AA03 (207,5 µg/l), 179AE02 (1787,5 µg/l), 189AC02 (1267,5 µg/l), 191AC01 (5475 µg/l), 197AA02 (3536,5 µg/l), 199AE02 (292,5 µg/l) et 900AB52 (935 µg/l) présentent des concentrations (médianes) en Fe supérieures à la norme de potabilité (> 200 µg/l).
- 113AF01 (95 µg/l), 113AF05 (121 µg/l), 121AF03 (154 µg/l), 174AA02 (93,5 µg/l), 174AA04 (211,675 µg/l), 175AA01 (311,5 µg/l), 175AG01 (75 µg/l), 175AK01 (725,5 µg/l), 179AA03 (75,75 µg/l), 179AE02 (240 µg/l), 181AC01 (505,5 µg/l), 183AA03 (446 µg/l), 183AA04 (146,6 µg/l), 183AA06 (191 µg/l), 183AE01 (139 µg/l), 187AA02 (123 µg/l), 187AE01 (65,825 µg/l), 187AG01 (78 µg/l), 187AG03 (182,5 µg/l), 189AA01 (103 µg/l), 189AA02 (120,625 µg/l), 189AC02 (190 µg/l), 191AC01 (490 µg/l), 197AA02 (587 µg/l), 197AC01 (59,5 µg/l), 199AA03 (106,5 µg/l), 199AE02 (530 µg/l), 900AB52 (530 µg/l) et 900AB53 (91 µg/l) présentent des concentrations (médianes) en Mn supérieures à la norme de potabilité (> 50 µg/l).
- 175AK01 (14,5 µg/l), 179AE02 (10 µg/l), 187AA03 (12 µg/l) et 199AC01 (11 µg/l) présentent une concentration (médiane) en Ni supérieure à la norme de potabilité (> 10 µg/l).
- 113AF05 (1,2 µg/l) présentent une concentration (médiane) en P supérieure à la norme de potabilité (> 1 µg/l).
- 201AM01 présentent des concentrations (médianes) en Pb égales à la norme de potabilité (5 µg/l).
- 183AA03 (1273,5 µg/l); 183AA04 (1931,75 µg/l) présentent une concentration (médiane) en Zn supérieure à la norme de potabilité (> 200 µg/l).

Il ressort de cet exercice que les concentrations extrêmes en Al, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn déterminées au sein de certaines entités de BDLISA niveau 3 induisent de manière non systématique des concentrations médianes au sein des entités BDLISA niveau 2 au-dessus de la norme de potabilité. De plus, les concentrations médianes fortes au sein des entités BDLISA niveau 2 ont, dans le cas du Fe (entité 90), Mn (entités 113, 121, 183 et 900), Pb (entité 201) et Zn (entité 183), un impact significatif sur les concentrations médianes déterminées au sein des entités BDLISA niveau 1. Cela suggère un impact possible sur les valeurs de percentiles 90 des concentrations des éléments mentionnés (utilisé pour la définition des valeurs du fond hydrogéochimique) au sein des entités BDLISA niveau 1, ainsi qu'au sein d'un des grands types de systèmes lithologiques auxquels les entités listées appartiennent.

De manière plus générale, l'exclusion de certains échantillons issus des entités BDLISA niveau 2 ou BDLISA niveau 3 présentant des concentrations au-dessus des normes de potabilités (identifiées ci-dessus) est à considérer prioritairement pour les échantillons présentant un écart extrême de concentrations (1 ordre de magnitude) avec la norme de potabilité en l'absence d'identification de phases minérales pouvant justifier des fortes concentrations. Toutefois, ce cas précis reste très limité. Considérant le nombre conséquent d'entités présentant des concentrations au-dessus des normes de potabilités, comme illustré dans le cas du Mn et du Fe, il est préférable de conserver l'ensemble des entités pour le calcul des concentrations de référence des concentrations dans les masses d'eau en l'absence d'identification de l'implication de pression anthropiques.

Annexe 4

Descriptif des points de la campagne complémentaire

Comparatif des points d'eau sélectionnés et finalement prélevés

Région	Domaine	BDLISA	Nb de Points échantillonnés	Nb de Points retenus
AUV	Cézallier		1	1
	migmatites paradérivées		1	1
	monzogranites, granodiorites		4	3
	paragneiss, leptynites, amphibolites		1	1
	Sancy-Mont dore		1	1
	Trias	143AB_143AD	1	
	Velay - sable et formation volcanique tertiaire		1	1
	Quaternaire	113AL07	4	4
BOU	Calcaire du Sinémurien - Lias	141AG	1	1
	Lias	141AG	1	1
	Quaternaire	113AL	1	1
	Tertiaire+quaternaire	113AL	1	
	Trias - couche silicifiée	143AB	1	1
BRE	Domaine varisque de Bretagne centrale (Rennes)	195AA02	1	1
		199AA02	1	1
	Domaine varisque ligero-senan (Quimper-Angers)	199AE02	1	1
	Domaine varisque medio-armoricain occidental	187AG02	2	2
		191AG01	5	5
	Sédimentaire	104AB01; 104AC08	2	2
	Sédimentaire	104AC08	4	3
CEN				
	Calcaires éocènes	113AC	3	1
	Cénomaniens	123AC	2	2
		123AE_123AG	3	2
	Craie Séno-turonien	121AB	1	
		121AC	1	
		121AD	1	
		121AP	1	1
	Dogger	139AD_139AP	3	2
	Lias	141AG	2	1
	Trias	143AB_143AD	4	4
	Formation d'Ardente	104AA	1	
LIM	monzogranites, granodiorites Péralumineux		3	3
PDL	Craie du Séno-Turonien	121AA	1	1
	Dogger	139AP	1	1

	Domaine cadomien normano-breton	Schistes-grès-wackes cadomiens	1	1
	Domaine varisque de Bretagne centrale (Rennes)	wackes, schistes, grès, arkoses du Briovérien sup-cadomien	1	1
	domaine varisque de Bretagne centrale	Schistes, ampélites, quartzites, grès du Silurien ou Quartzites, grès, arkos, schistes de l'Ordovicien	1	1
	Domaine varisque ligero-senan (Quimper-Angers)	argiles, sables, cailloutis pliocènes à pléistocènes du bassin de Blain	1	1
	Domaine varisque nantais	Micaschistes, quartzites, paragneiss, briovérien, cambrien, ordovicien	2	2
	domaine varisque nantais	Schistes, métawackes, phtanites briovériens ou metabasaltes, tuffites, schistes verts	1	1
	Domaine varisque sud-armoricain breton	Leucogranites peralumineux Guérande	1	1
	Domaine varisque sud-armoricain	Monzogranites, granodiorites prox Loire	1	1
	Domaine varisque sud-armoricain vendeen	Schistes, quartzites, amphélites, phtanites ordovicien, silurien	1	1
	Domaine varisque sud-armoricain	Schistes, grès, arkoses, calcaires cambrien (SE 85)	2	2
	Domaine varisque sud-armoricain	Paragneiss, amphibolite, leptynite, orthogneiss cambrien, ordovicien centre 85	1	1
	Domaine varisque sud-armoricain	Métawackes, schistes, micaschistes briovérien, cambrien	1	1
	Lias	141AG	1	1
	sables et grès du Bartonien	113AD	2	
POC	Cénomaniens	123AE	2	
		123AG	1	
	Domaine varisque nantais	201AM	1	1
	Eocène (calcaire)	113AC	3	2
	Infra-Toarcien	141AK	2	2
	monzogranites, granodiorites	201AA	1	1
	Séno-Turonien	121AD	4	3
Total			94	73

Caractéristiques des points d'eau prélevés

Num_BSS	Lieu-dit	Commune	Region	Dpt	Usage	Nature	Prof	Entité ciblée		Num_BD_Lisa
05915X0035	FONTAINE BERTHONNIAU	LEIGNES-SUR-FONTAINE	POC	86		FONTAINE		Eocène (calcaire)	libre	113AC
05678X0001	SOURCE DE LA TOUCHE-JOLINE	ARCHIGNY	POC	86		FONTAINE		Eocène (calcaire)	libre	113AC
05674X0083	LA FONTAINE	CHENEVELLES	POC	86		SOURCE		Eocène (calcaire)	libre	113AC
05124X0003	BOURDIGAL	SAINT-LEGER-DE-MONTBRILLAIS	POC	86		SOURCE		Séno-Turonien	libre	121AD
05415X0077	FONTAINE DE BOISGROLIER	THURE	POC	86		FONTAINE		Séno-Turonien	libre	121AD
05418X0067	COMMANDERIE	OYRE	POC	86		FONTAINE		Séno-Turonien	libre	121AD
05672X0223	LES DUPLAIS	VOUNEUIL-SUR-VIENNE	POC	86		SOURCE		Séno-Turonien	libre	121AD
05406X0062	LA RENAUDIÈRE	CHOUPPES	POC	86		SOURCE		Cénomaniens	libre	123AG
06387X0032	LA RENAUDRIE	PRESSAC	POC	86		SOURCE		IT	libre	141AK
05391X0023	LINIERS	MOUTIERS-SOUS-ARGENTON	POC	79		SOURCE		Domaine varisque nantais	libre	201AM
06624X0028	LA MAS TAUREAU	BRILLAC	POC	16		SOURCE		monzogranites, granodiorites		201AA
05401X0022	FONTAINE DE SAINT MESMIN	MOUTERRE-SILLY	POC	86		SOURCE		Cénomaniens		123AE
06387X0025	LE RIBOURGEON	PRESSAC	POC	86		FORAGE	53	IT		141AK
BSS003RCTU	LA REILLE	TAIZE	POC	79		FORAGE	?	Cénomaniens		123AE
05734X0005	Auberge de sausoux	Valigny	AUV	3	Eau domestique	Forage		Trias	Captif	143AB_143AD
06198X0023	mairie	HYDS	AUV	3	piezometre	Puits	12.51	monzogranites, granodiorites		
06214X0004/MONTO	village montolin	TRETEAU	AUV	3	domestique	Forage				113AL07
06226X0001	ecole	BARRAIS BUSSOLLE	AUV	3	piezometre	Puits	9.45	monzogranites, granodiorites		
06215X0032/3372	Montifaut	SAINT-POURCAIN-SUR-SIOULE	AUV	3	irrigation	Forage				113AL07

06455X004 1	chez Parret	SERVANT	AUV	3	piezo metre	Puits	6	paragneiss, leptynites, amphibolites		
06461X001 8	stade	BROUT VERNET	AUV	3	piezo metre	Forage				113AL07
06465X002 3	les Brees	MAYET d ECOLE	AUV	3	irrigati on	Puits				113AL07
06923X000 4	calvaire	LA GOUTELLE	AUV	63	piezo metre	Puits	5.3 5	migmatites paradérivées		
07164X004 3	Le Roc	ORCIVAL	AUV	63	piezo metre	Forage	13. 04	sancy-Mont dore		
07184X000 1	Fraisse	DOMAIZE	AUV	63	piezo metre	Puits	6.3 2	monzogranite s, granodiorites		
07657X001 8	font sainte	MOLOMPIZ E	AUV	15	piezo metre	Puits	4.9	Cézallier		
08144X001 0	cimetiere	SAUGUES	AUV	43	piezo metre	Puits	8.0 5	monzogranite s, granodiorites		
08163X001 9	le pont	SAINT- FRONT	AUV	43	piezo metre	Forage	48	Velay - sable et formation volcanique tertiaire	captiv e	
05235X001 0/F2	Crangy	CHATILLON -EN-BAZOIS	BOU	58	Eau	Forage		Trias - couche silicifiée	captiv e	143AB
05492X000 6/SOURCE		Beaumont- Sardolles	BOU	58	/	Source		Calcaire du Sinémurien - Lias		141AG
05743X003 4/S1	Complexe sportif de la nièvre	ST-PIERRE- LE- MOUTIER	BOU	58	irrigati on	Forage		Lias	captiv e	141AG
A créer	La Croix	St- Germain- Chassenay	BOU	58	/	Source		Tertiaire+quat ernaire	libre	113AL
A créer	Brelandier	Decize	BOU	58	/	Source		Quaternaire	libre	113AL
A créer	Pissot le moulin de la soublière	La Gaudaine	CEN	28	prélèv ement en aval	Source		Cénomancien	Libre	123AC
04563X010 5	Lessay	Channay- sur-Lathan	CEN	37	Piézo uniqu em.	Forage		Craie Séno- turonien	Captif	121AB
04862X000 3	Chemin des Chantiers	Bourgueil	CEN	37	Piézo uniqu em.	Piézom ètre		Cénomancien	Captif	123AE_1 23AG
05156X001 1	La Forge	Vou	CEN	37	Piézo uniqu em.	Puits		Cénomancien	Libre	123AE_1 23AG
05208X001 1	Champ de la Truie	Nerondes	CEN	18	Piézo uniqu em.	Puits		Dogger	Libre	139AD_1 39AP
A créer	La Jonchère	Vicq- Exemptet	CEN	36	/	Source		Lias	Libre	141AG (+

										influence formations d'Ardenes)
a créer	Village	Vicq-Exempt	CEN	36	/	Puits				Formations d'Ardenes
05712X0016	Boisramier	Ambrault	CEN	36	Piézo uniuem	Puits		Dogger	Libre	139AD_139AP
05447X0112	Cité St Jean	Châteauro ux	CEN	36	Géoth ermie	Forage		Trias	Captif	143AB_143AD
05447X0133/F	Cité St Jean	Châteauro ux	CEN	36	Géoth ermie	Forage		Dogger	Captif	139AD_139AP
05716X0008/F1	Pré Porcher	Nohant-Vic	CEN	36	Reco. AEP	Forage artésien		Trias	Captif	143AB_143AD
05716X0009/F2	Pré Porcher	Nohant-Vic	CEN	36	Reco. AEP	Forage artésien		Lias	Captif	141AG
05943X0006	Ribattes	Montgivray	CEN	36	Ancien AEP	Puits		Trias	Libre	143AB_143AD
05953X0012	Sinquin	Loye-sur-Arnon	CEN	18	Piézo uniuem.	Piézom ètre		Trias	Libre	143AB_143AD
05165X0016	Belletière	Chatillon-sur-Indre	CEN	36	Piézo uniuem.	Forage		Calcaires éocènes	Libre	113AC
04261X2003	Lancommun	Saint-Aubin-le-Depeint	CEN	37	Agrico le	Forage		Cénomani en	Libre	123AC
04631X0060	La Gare	Concressault	CEN	18	Piézo uniuem.	Forage		Cénomani en	Libre	123AE_123AG
04316X0061	Camping	Clémont	CEN	18	Ancien AEP, désor mais piézo	Forage		Craie Séno-turonien	Captif	121AP
A créer	les maisons rouges	Sepmes	CEN	37	Piézo uniuem.	forage	56	????	Libre	-
05162X0008	La Bouquetière	Villeloin-Coulange	CEN	37	Piézo uniuem.	Puits		Craie Séno-turonien	Libre	121AC
03925X0025/F	Clos des Fuselleries	Précigné	PDL	72	Eau domes tique ?	Forage ?		Lias	libre	141AG
04248X0020/F		Vaulandry	PDL	49	piézo DCE + irrigati on	Forage		Craie du Séno-Turonien	libre	121AA
04552X0111/PZ2		Fontaine-Milon	PDL	49	piézo DCE	Forage		Dogger	captif	139AP

04565X006 3/P	la Baraudière	La Breille les pins	PDL	49	usage jardin	puits		sables et grès du Bartonien	libre	113AD
04565X006 2/P	la Baraudière	La Breille les pins	PDL	49	non utilisé	Puits	9.1 8	sables et grès du Bartonien	Libre	113AD
04883X012 4/F	le coudray	cigogné	CEN	37	usage jardin	puits	12. 72		libre	113AC?
non déclaré	le may	athée-sur- Cher	CEN	38	usage jardin	puits	7.8		libre	113AC?
04205X002 9/F	le bout des haies	vay	PDL	44	usage agricol e	forage	50	Domaine varisque ligero-senan (Quimper- Angers)	libre	7
04202X001 3/S9		derval	PDL	44	piezo metre	piezom etre	58	Domaine varisque de Bretagne centrale (Rennes)	libre	8
05101X012 9/PZ	la croix verte	saint macaire en mauges	PDL	49	piezo metre	piezom etre	37	Domaine varisque nantais	libre	2
05864X006 9/F	la belociere	antigny	PDL	85	usage agricol e	forage	12	Domaine varisque sud- armorica in vendéen	libre	5
05637X014 0/P	la doucière	mouillon s en pards	PDL	85	usage jardin	puits	11. 6	Domaine varisque sud- armorica in vendéen	libre	5
05622X004 1/F	marga	la ferriere	PDL	85	Agrico le	forage	40	Domaine varisque sud- armorica in vendéen	libre	14
05616X003 8/F	rue beausejour	la mothe achards	PDL	85	usage jardin	forage	51	Domaine varisque sud- armorica in vendéen	libre	4
05354X000 88/F	la maison neuve	rocheservie re	PDL	85	Agrico le	forage	83	Domaine varisque sud- armorica in vendéen	libre	12
04807X005 2/F	la peignerie	frossay	PDL	44	Agrico le	forage	52	Domaine varisque sud- armorica in breton	libre	15
04496X003 2/F	la maisonneuve de gras	guerande	PDL	44	Agrico le	forage	72	Domaine varisque sud- armorica in breton	libre	6
045150021/ F	le mordelais	fay de bretagne	PDL	44	Agrico le	forage	50	Domaine varisque nantais	libre	1

4508X0005/ F	le pas	bouvron	PDL	44	Agrico le	forage	82	Domaine varisque nantais	libre	1
03913X002 4/F	clairret	bierné	PDL	53	Agrico le	forage	80	Domaine varisque de Bretagne centrale (Rennes)	libre	3
02505X000 1/F	la haute chaboissiere	saint aignan de couptrain	PDL	53	Agrico le	forage	80	Domaine cadomien normano- breton	libre	9
a créer	monteil	le chauchet	LIM	23	Agrico le	forage			libre	
a créer	bouchezy	saint chabrais	LIM	23	Agrico le	puits	4.2 5		libre	
a créer	peyroux roueix	saint chabrais	LIM	23	Agrico le	forage	58		libre	
02782X004 7/PZ	GOLDEVENNEC	KERPERS	BRE	22	piézo mètre	Forage	31	Domaine varisque medio- armoricaïn occidental		187AG02
02828X007 3/F	La Tournerie	GAHARD	BRE	35	AEP	Forage	19	Sédimentaire		104AC08
02826X001 6/F1 + 02826X001 9/F2	LA CHAUMIERE (Mélange F1 + F2)	FEINS	BRE	35	AEP	Forage	31 et 30	Sédimentaire		104AB01 ;104AC0 8
02822X000 5/P	LA MOTTE AUX ANGLAIS SISEAU 35000298	DINGE	BRE	35	AEP	Puits	11. 45	Sédimentaire		104AB01 ;104AC0 8
02812X023 8/PZ	LE GUEMAIN	QUIOU(LE)	BRE	22	piézo mètre	Forage	30	Sédimentaire		104AC08
04184X005 3/FE7	STATION DU GUE BLANDIN	SAINT- JACUT-LES- PINS	BRE	56	AEP	Forage	12 0	Domaine varisque ligero-senan (Quimper- Angers)		199AE02
03504X002 6/F	PRE D'ABAS (Ninian)	LES FORGES (MOHON)	BRE	56	AEP	Forage	12 8	Domaine varisque de Bretagne centrale (Rennes)		199AA02
03495X002 6/P1	Brambazo	BUBRY	BRE	56	AEP	Puits	7	Domaine varisque de Bretagne centrale (Rennes)		195AA02
03532X003 5/S35	LA JANAIS - CITROEN	CHARTRES- DE- BRETAGNE	BRE	35	indust riel	Forage	30	Sédimentaire		104AC08

02408X001 8/P1	TRAON-MEUR	LANNEANO U	BRE	29	AEP	Puits	4	Domaine varisque medio- armoricaïn occidental	191AG01
02761X004 2/F	SOURCE DE LITIEZ	FEUILLEE(L A)	BRE	29	AEP	Source	0	Domaine varisque medio- armoricaïn occidental	191AG01
02761X004 1/F	SOURCE DE ROCH AR FEUNTEUN	BOTMEUR	BRE	29	AEP	Source	0	Domaine varisque medio- armoricaïn occidental	191AG01
02762X001 0/P1	COAT MOCUN	HUELGOAT	BRE	29	AEP	Puits		Domaine varisque medio- armoricaïn occidental	191AG01
03113X003 1/F	LE FELL	SPEZET	BRE	29	piézo mètre	Forage	31	Domaine varisque medio- armoricaïn occidental	191AG01
03114X002 3/F	BELLEVUE	SAINTE- HERNIN	BRE	29	piézo mètre	Forage	55	Domaine varisque medio- armoricaïn occidental	187AG02

Fond hydrogéochimique naturel du bassin Loire-Bretagne

Num_BSS	Lieu-dit	preleveur	Nom prélève	Date RDV	Température	Cond 25°C (µ	pH	O² en %	O2 dissous (m	Eh (mV) (bru	corrige en mV	Commentaire	Retour_ANA
05915X0035	FONTAINE BER	PhSubra	05915X0035	28/04/2017	13	725	7.15		5	189.5	410.5		67 mg/l NO3
05678X0001	SOURCE DE LA	PhSubra	05678X0001	28/04/2017	13.3	885	7.05		7.56	169.7	388.9		x
05674X0083	LA FONTAINE	PhSubra	05674X0083	28/04/2017	12.2	790	6.97		4.48	242.8	464.2		x
05124X0003	BOURDIGAL	PhSubra	LES BOUILLON	03/05/2017	13.1	718	7.44	93.8	9.83	264	481.6		49 mg/l
05415X0077	FONTAINE DE	PhSubra	THURE	04/05/2017	11.6	834	7	74.4	7.97	315	533.9		67 mg/l NO3
05418X0067	COMMANDE	PhSubra	OYRE	04/05/2017	10.9	1184	6.71	48.6	5.3	259	479.8		x
05672X0223	LES DUPLAIS	PhSubra	VOUNEUIL SO	04/05/2017	14.3	1044	7.27	37.5	3.79	219	440.9		x
05406X0062	LA RENAUDIER	PhSubra	CHOUPPES	04/05/2017	10.1	788	7.46	35	3.98	227.3	449.1	Prélevé 50m	75 mg/l NO3
06387X0032	LA RENAUDRIE	PhSubra	06387X0032	28/04/2017	12	873	7.25		1.94	194.5	417.7	Echantillon bla	x
05391X0023	LINIERS	PhSubra	MOUTHIERS S	03/05/2017	11.8	587	7.63	68	7.29	219	438.4		x
06624X0028	LA MAS TAURI	PhSubra	06624X0028	27/04/2017	7.6	137	5.73		9.21	195.4	413.4	prélevé 150m	x
05401X0022	FONTAINE DE	PhSubra	fontaine saint	03/05/2017	13.8	1285	7.22	95.4	9.47	256	473.8	Bordure de cu	K-SO4
06387X0025	LE RIBOURGEC	PhSubra	PRESSAC	05/05/2017	13.4	609	7.66	51.5	5.15	258.4	479.3	Point supplém	x
B55003RCTU	LA REILLE	PhSubra	TAIZE - LA REIL	03/05/2017	13.2	1433	7.13	46.2	4.79	298.5	519.7	Remplace le 03	156 mg/l
05734X0005	Auberge de sa	Elise/steve		25-avr							224.6		
06198X0023	mairie	Elise	hyds	16-mai	12.7	642	6.92	59.1	6	326	546.3		x - K 26 mg/l
06214X0004	village monto	Elise/steve	TRETEAU	15-mai	13.9	780	7.05	84.1	8.36	285	503.6		x
06226X0001	ecole	Elise/steve	barrais busso	15/05/2017	12.3	440	6.91	49.8	5.12	312	532.9		x
06215X0032	Montfaut	Elise/steve	sauclet	15-mai	14.3	743	7.07	70	6.89	131	350.7	montfaut	x
06455X0041	chez Parret	Elise/steve	servant	16-mai	9.9	271	6.71	19.1	2.05	312	535.1		x
06461X0018	stade	Elise/steve	brout vermet	15-mai	14.8	528	7.33	53.6	5.33	297	517.8		x
06465X0023	les Brees	Elise/steve	mayet l'ecole	15-mai	13.7	762	7.3	2.7	0.27	7	231.4		x
06923X0004	calvaire	Elise/steve	la goutelle	16-mai	10.9	175	6.22	52.9	5.39	392	612.8		x
07164X0043	Le Roc	Elise/steve	orcival	16-mai	10	222	7.09	88	8.87	344	562.3		x
07184X0001	Fraisse	Elise/steve	domaize	16-mai	10.7	149	6.21	18.2	1.9	308	531.2		x
07421X0085	croouillot (font	Elise/steve	Non prélevé,									pas eu de retour des proprio	non
07657X0018	font sainte	Elise/steve	MOLOMPIZE	17-mai	9.1	210	7.02	3.5	0.36	229	453.3		x
07916X0008	aerodrome	Elise/steve	Non prélevé									on a faillit y l	non
08144X0010	cimetiere	Elise/steve	SAUGUES	17-mai	9.1	233	6.87	49.8	5.13	330	550.9		x
08163X0019	le pont	Elise/steve	SAINT-FRONT	17-mai	10.7	187	9.05	54.2	5.25	220	440.9		x
05235X0010	Crangy	Elise	Chatillon	24-avr	12.8	645	7.71	9.1	0.95	171	394.9		x
05492X0006	SOURCE	Elise	Beaumort	24-avr	14.1	603	7.79		18.87	286	497.1		x cod 2 mg/l
05743X0034	Complexe spot	Elise	ST-PIERRE-LE-N	24-avr	14	832	7.3	5.93	59.4	197	379.2		x
A créer	La Croix	Elise	Chassenay	24-avr	13.7	787	6.95	63.1	5.92	219	439.4		58 mg/l NO3
A créer	Brelandier	Elise	Decize	24-avr	13.2	522	6.81	44.1	4.38	240	461.5		x
A créer	Pissot le mou	Elise	gaudaine	18-avr	8.3	680	8.31	98.2	11.47	225	441.4	prélever à 200	x
04563X0105	Lessay	Elise/gwen	Channay-sur-L	19-avr	13.5	597	7.26	0.7	0.08	-170	54.5		x NH4 6mg/l/c
04862X0003	Chemin des Ch	Elise/gwen	Bourgueil	19-avr	14.7	533	7.94	1.1	0.11	-100	124.5		x
05156X0011	La Forge	Elise	Vou	20-avr	13.3	1237	7.33	86.5	9.13	269	487.1		172 mg/l NO3
05208X0011	Champ de la T	Elise	Nerondes	25-avr	11.4	731	7.13	10.8	1.15	123	346.8		x
A créer	La Jonchère	Elise	La Jonchene	25-avr	13.2	491	6.45	70.7	7.16	271	490.5		8 mg/l PO4 - c
a créer	Village	Elise	Vicq-Exemptel	25-avr	11.4	517	7.6	43.5	4.59	282	503.3		52 mg/l K, 4mg
05712X0016	Boisramier	Elise	ambrault	26-avr	13.6	626	7.14	22.3	2.27	143	366.0		35 mg/l K
05447X0112	Cité St Jean	Elise	chatauroux tr	26-avr	28.9	482	8.08	78	6.17	185	405.2		x
05447X0133	Cité St Jean	Elise	chatauroux d	26-avr	14.4	662	7.65	84.1	8.7	243	461.4		x
05716X0008	Pré Porcher	Elise	Vic F1	26-avr	11.9	354	8.27	58.3	6.16	60	280.2		x
05716X0009	Pré Porcher	Elise	Vic F2	26-avr	12	743	7.3	37.7	3.98	74	295.8		x
05943X0006	Ribattes	Elise	Montgiray	26-avr	13	420	8.09	5.7	0.59	154	378.2		x
05953X0012	Sinquin	Elise	loye/amon	26-avr	13.2	123	5.2	75.6	7.73	387	606.1		x
05165X0016	Belleitière	Elise	chatillon/indr	27/04/2017	12.7	615	6.85	14	1.48	290	513.5		x 2 mg/l cod
04261X2003	Lancommun	Elise	Saint-Aubint	04/05/2017	14.8	455	7.37	54.3	5.49	37	257.7		x
04631X0060	La Gare	Elise	Concressault	27-avr	12.7	494	7.31	49.9	5.19	301	521.9		x
04316X0061	Camping	Elise	Clémont	27-avr	12.2	188	7.31	47.1	5.02	-117	104.0		x
A créer	les maisons rd	Elise	Sepmes	20-avr	13.9	654	6.82	58.5	6.08	297	517.3		81 mg/l NO3
05162X0008	La Bouquetière	Elise	Villeloin	20-avr	12.1	577	7.58	2.5	0.27	149	373.4		76 mg/l NO3
03925X0025	Clos des Fusell	Elise	Préjigné	18-avr	14.7	726	7.25	70	7	229	448.6		50 mg/l NO3
04248X0020	F	Elise/gwen	Vaulandry	19-avr	11.4	795	7.38	20.3	2.22	-90	133.0		x
04552X0111	P22	Elise/gwen	Fontaine-Milo	19-avr	13.5	736	7.17	1.2	0.12	-24	200.5		x
04565X0063	la Baraudière	Elise	La breille les c	20-avr	14	133	5.72	49	5.1	229	450.0		x COD 5 mg/l
04565X0062	la Baraudière	Elise	baraudière	18-avr	13.1	632	6.7	16.4	1.73	-55	168.4		K 33 mg/l - CC
04883X0124	le coudray	Elise	Le Coudray	21-avr	12.9	640	7.31	66.4	7.05	287	506.6		52 mg/l NO3
non déclaré	le may	Elise	Le May	21-avr	12.4	786	7.11	45.5	4.91	257	478.1		17 mg/l K
04205X0029	le bout des ha	Elise	vay	10-mai	13.1	405	7.21	17.3	1.77	8	231.3		x
04202X0013	S9	Elise/gwen	derval	10-mai	13.3	201	5.92	1.1	0.11	204	428.5		x
05101X0129	la croix verte	Elise/gwen	st macaire en	10-mai	15.6	679	7.56	1.3	0.13	150	374.5		x
05864X0069	la belociere	Elise	antigny	10-mai	15.1	422	6.94	40.8	3.91	323	544.8		x
05637X0140	la doucière	Elise	mouillérons e	10-mai	14.6	687	6.33	34.6	3.44	354	576.1		x
05622X0041	marga	Elise	ferriere	10-mai	15.4	284	6.47	97.3	9.43	245	462.9		x
05616X0038	rue beausejou	Elise	la mothe ache	11-mai	13.5	876	6.5	33.3	3.38	316	538.2		x
05354X00088	la maison neu	Elise	roche servier	11-mai	13.1	667	7.23	53.6	5.48	250	470.7		x
04807X0052	la peignerie	Elise	frossay	11-mai	15.5	528	6.16	26.1	2.53	55.1	277.9		x
04496X0032	la maisonneu	Elise	guerande	11-mai	14.7	423	6.66	23.7	2.34	75	297.9		x
045150021	F le mordelais	Elise	fay de bretag	11-mai	14	496	6.7	16.1	1.6	90	313.5		x
4508X0005	F le pas	Elise	bouvron	11-mai	14.8	446	5.87	61.1	6	215	435.3		x
03913X0024	clairret	Elise	Bierne	09-mai	12	1430	7.13	16.6	1.76	268	372.1		x
02505X0001	la haute chab	Elise	saint aignan d	09-mai	12.6	407	6.91	72.9	7.65	262	433.2		cod 2 mg/l
a créer	monteil	Elise	le chauchet	18-mai	14.5	290	7.14	78.7	7.51	305	524.2		x
a créer	bouchezy	Elise	Bouchezy	18-mai	11.2	209	7.12	2.3	0.24	91	315.4		x
a créer	peyroux roue	Elise	Peyroux Roue	18-mai	14.1	1182	7	38.1	3.71	293	515.0		x
02782X0047	GOLDEVENNE	Florian	kerpert	11/04/2017	11.3	221	7.25		2.24	194	417.0		x
02828X0073	La Tournerie	Florian	gamard	12/04/2017	9.8	550	7.48		2.43	47	269.9		x
02826X0016	LA CHAUMIER	Florian	feins	12/04/2017	11.8	794	7.13		3.21	12	234.3		x
02822X0005	LA MOTTE AU	Florian	dinge	12/04/2017	11.8	581	7.26		0.5	-83	141.2		x
02812X0238	LE GUEMAIN	Florian	le quion	12/04/2017	12.5	661	7.29		0.22	130	354.4		x
04184X0053	STATION DU	Florian	st jacut les pir	13/04/2017	14.8	358	7.2		1.29	-51	172.7		x
03504X0026	PRE D'ABAS (H	Florian	les forges	13/04/2017	14.3	1008	7.98		8.3	100	318.7		x
03495X0026	Brambazo	Florian	bubry										



Centre scientifique et technique
Direction D3E
3, avenue Claude-Guillemain
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34
www.brgm.fr

