



Origine du sélénium et compréhension des processus dans les eaux du bassin Seine-Normandie

Rapport final

BRGM/RP-59445-FR

Mai 2011

Étude réalisée dans le cadre des projets
de Recherche du BRGM

L. Gourcy, J. Lions, R. Wyns, M.C. Dictor, A. Brenot, C. Crouzet, J.P.Ghestem

Vérificateur :

Nom : P. Ollivier

Date : 10 mai 2011

Signature :

Approbateur :

Nom : N. Dörfliger

Date : 23 juin 2011

Signature :

En l'absence de signature, notamment pour les rapports diffusés en version numérique,
l'original signé est disponible aux Archives du BRGM.

Le système de management de la qualité du BRGM est certifié AFAQ ISO 9001:2008.

Mots clés : sélénium, eaux souterraines, hydrogéochimie, CFC, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, $\delta^{34}\text{S}$, bassin de Paris

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante : **L. Gourcy, J. Lions, R. Wyns, M.C. Dictor, A. Brenot, C. Crouzet, J.P. Ghestem** (2011) – Origine du sélénium et compréhension des processus dans les eaux du bassin Seine-Normandie. Rapport final. BRGM/RP-59445-FR, 180 p., 118 ill., 5 Ann.

© BRGM, 2011, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Synthèse

L'occurrence dans les eaux souterraines de sélénium à des concentrations dépassant les normes de potabilité est un problème qui se pose dans plusieurs secteurs de l'est et du sud du bassin de Paris. Une origine naturelle est invoquée pour expliquer des concentrations en sélénium dans les eaux supérieures à $10 \mu\text{g.l}^{-1}$. L'Agence de l'eau Seine-Normandie et le BRGM ont financé un projet de recherche et développement également soutenu par le Conseil Général de l'Essonne d'une durée de 36 mois initié en 2008 dont les objectifs étaient : i) définir avec précision l'origine du sélénium dans les captages et sources du bassin de Paris, ii) mettre en évidence les processus et mécanismes à l'origine de ces fortes teneurs, iii) définir l'impact des eaux souterraines sur les eaux de surface, iv) replacer les résultats acquis dans le contexte géologique régional et v) proposer des modes de gestion des captages AEP afin de minimiser les problèmes liés aux fortes concentrations en sélénium dans les eaux souterraines.

La première phase de l'étude a consisté en la préparation d'une base de données intégrant les informations disponibles et au traitement de cette information dans le but de mettre en évidence des relations entre les concentrations en sélénium et les caractéristiques des forages ou autres éléments dissous. Cette phase a permis de sélectionner la vingtaine de points qui ont fait l'objet d'un suivi des paramètres physico-chimiques.

Une étude bibliographique a montré que les différentes espèces chimiques du sélénium, leur mobilité et leur biodisponibilité dans l'environnement sont fortement influencés par la présence des bactéries.

La deuxième phase a permis, à l'aide des analyses de divers paramètres (chimie des majeurs et traces, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{18}\text{O-SO}_4$, carbone organique dissous, âge de l'eau) des eaux souterraines et des roches, de confirmer que l'origine du sélénium était naturelle. Parmi les quelques roches analysées les argiles et sables noirs et ligniteux de l'Yprésien montrent les plus fortes concentrations en sélénium ($>10 \text{ mg.kg}^{-1}$ et jusqu'à 695 mg.kg^{-1}). Les argiles vertes du Stampien et les marnes infragypseuses du Ludien présentent aussi des concentrations en sélénium supérieures (1 mg.kg^{-1}) aux concentrations attendues dans des formations calcaires, carbonatées ou de grès ($<0,08 \text{ mg.kg}^{-1}$; Fordyce, 2005). Les analyses chimiques, la modélisation géochimique et les isotopes montrent que le sélénium est principalement associé aux formations géologiques riches en sulfures comme les roches à forte concentration en pyrite ou les formations riches en matières organiques comme les argiles ligniteuses. Les gypses ne marquent pas chimiquement les eaux souterraines riches en sélénium de manière prédominante.

La troisième phase, étude de l'impact des eaux souterraines sur les eaux de surface, a montré que les rivières riches en sélénium se trouvent toutes dans des secteurs où les eaux souterraines sont également fortement impactées par cet élément. Sur un seul forage, à Gironville-sur-Essonne (dép.91), il a pu être montré que les concentrations

les plus élevées en sélénium des eaux de rivières correspondent aux périodes où le cours d'eau est le plus fortement soutenu par les eaux souterraines.

L'étude des relations hydrodynamiques - contexte géologique – processus hydrogéochimiques - teneurs en sélénium a permis de mettre en évidence différents modes d'enrichissement en sélénium des eaux souterraines et la présence de sélénium dans plusieurs niveaux géologiques du bassin de Paris pour les forages analysés en période de hautes et basses eaux.

Les espèces du sélénium ne sont pas en équilibre avec l'état d'oxydoréduction du système tel que mesuré dans les eaux. C'est le Se(VI) qui est largement dominant dans les eaux de surface et eaux souterraines.

Il existe peu de variations saisonnières des concentrations en sélénium pour les forages sélectionnés pour l'étude ; il n'est donc pas possible d'établir une tendance pour les concentrations mesurées. L'âge apparent des eaux souterraines est relativement ancien (une cinquantaine d'années), ce qui est en accord avec des systèmes hydrogéologiques à inertie. Des changements importants de concentrations sur quelques stations sont dus à un changement dans le mode d'exploitation ou un changement du laboratoire en charge des analyses. En effet l'élément sélénium est délicat à analyser et une variation de 3 µg.l⁻¹ pour une concentration moyenne de 8 µg.l⁻¹ n'est pas significative. Pour cette raison et du fait de l'absence de mesure du niveau dynamique de l'aquifère au niveau des captages, l'étude de la corrélation entre les variations des niveaux d'eau et de concentrations en sélénium n'a pas permis de confirmer l'hypothèse d'un dénoisement, lors de l'exploitation, du ou des niveaux géologiques riches en sélénium.

Toutefois le traitement de l'ensemble des données permet d'établir des zones géographiques homogènes en termes d'origine du sélénium dans les eaux et de mécanismes d'enrichissement. On propose 7 secteurs géographiques. Pour le Clermontois le niveau riche en sélénium est le Thanétien. Dans l'Hurepoix (Eure) les niveaux enrichis en sélénium sont la molasse du Gâtinais et le toit des sables de Fontainebleau. Dans l'Hurepoix en Essonne, le sélénium semble majoritairement venir des niveaux du Ludien avec toutefois une possibilité d'enrichissement des sables de Fontainebleau. En Grande Beauce c'est la molasse du Gâtinais qui permettrait un fort enrichissement des eaux souterraines en sélénium. Dans la Brie les fortes concentrations en sélénium sont liées à la présence de l'Infraludien. Ainsi, sur la partie est de ce secteur, là où l'Infraludien est absent on ne note aucun forage riche en sélénium. Sur ces secteurs le captage inclus le niveau géologique riche en sélénium ou, plus fréquemment, l'exploitation entraîne une baisse du niveau dynamique et un dénoyage des formations riches en sélénium. Par oxydation le sélénium est alors mis en solution sous forme de séléniate. Sur deux autres secteurs, la Montagne de Reims et Provins ce sont les niveaux de l'Yprésien qui permettent un enrichissement des eaux (argiles, sables de Cuise, sables ligniteux...). Les eaux circulent sur les niveaux riches en matière organique et forment des sources qui ensuite peuvent se réinfiltrer dans la craie. L'utilisation d'amandements issus de ces formations de l'Yprésien peut aussi être directement responsable d'un enrichissement des eaux de la craie.

Sommaire

1. Contexte et objectifs de l'étude.....	15
1.1. CONTEXTE.....	15
1.2. OBJECTIFS	18
2. Synthèse des connaissances sur la biogéochimie du sélénium	19
2.1. INTRODUCTION.....	19
2.2. PROCESSUS BIOGEOCHIMIQUES.....	19
2.2.1. La spéciation du sélénium	19
2.2.2. Transformations d'oxydo-réduction du sélénium	20
2.3. CONCLUSION	23
3. Principes généraux de géochimie.....	25
3.1. INTERACTIONS CHIMIQUES EAU-ROCHE CONTROLANT LA MOBILITE DES ELEMENTS DANS LES SYSTEMES NATURELS	25
3.1.1. Les mécanismes mis en jeu	25
3.1.2. Les paramètres influençant la mobilité des éléments traces.....	31
3.2. PRESENCE ET MOBILITE DU SELENIUM DANS LES EAUX	34
3.2.1. Géochimie du sélénium.....	34
3.2.2. Occurrences du sélénium dans les systèmes naturels	36
3.2.3. Chemin réactionnel et comportement du sélénium.....	38
4. Les points de prélèvement	39
4.1. CRITERES DE SELECTION DES POINTS DES PRELEVEMENTS	39
4.1.1. Introduction	39
4.1.2. Contexte hydrogéologique.....	39
4.1.3. Liste des points	40
4.2. PRESENTATION DES STATIONS POUR PRELEVEMENTS D'EAU SOUTERRAINE	42
4.2.1. Chilleurs-aux-Bois (Loiret)	42
4.2.2. Engenville (Loiret)	42
4.2.3. Marsainvilliers (Loiret)	43
4.2.4. Champmotteux (Essonne).....	43

4.2.5. Baulne (Essonne).....	44
4.2.6. Courdimanche-sur-Essonne (Essonne)	45
4.2.7. La Forêt-Sainte-Croix (Essonne)	45
4.2.8. Gironville-sur-Essonne (Essonne)	45
4.2.9. Morsang-sur-Seine (Essonne).....	46
4.2.10. Nainville-les-Roches (Essonne)	46
4.2.11. Saclas (Essonne).....	47
4.2.12. Amillis (Seine-et-Marne)	47
4.2.13. Beautheil F2 (Seine-et-Marne).....	48
4.2.14. Jouy-sur-Morin (Seine-et-Marne)	48
4.2.15. Labruyère (Oise).....	49
4.2.16. Aunay-sous-Auneau (Eure-et-Loir)	50
4.2.17. Morainville (Eure-et-Loir)	50
4.2.18. Sainville (Eure-et-Loir)	51
4.2.19. Boursault (Marne)	51
4.2.20. Marfaux (Marne)	52
4.2.21. Nesle-la-Reposte (Marne).....	53
4.2.22. Oeuilly (Marne)	54
4.2.23. Sézanne (Marne).....	54
4.2.24. Sonchamp (Yvelines).....	55
4.3. LES STATIONS DE SUIVI DES EAUX DE SURFACE	55
4.3.1. Marne à Oeuilly (départ.51)	55
4.3.2. L'Aubetin à Beautheil (départ.77)	56
4.3.3. L'Essonne à Gironville-sur-Essonne	56
4.4. LES PRELEVEMENTS DE ROCHES.....	57
4.5. PROGRAMME DE MESURES	59
4.5.1. La campagne d'avril 2009 de collecte des eaux souterraines et de surface.....	59
4.5.2. La campagne d'octobre 2009 de collecte des eaux souterraines et de surface	59
4.5.3. Le suivi mensuel.....	60
4.5.4. Analyses des roches	60
4.5.5. Autres données disponibles.....	61
5. Résultats des campagnes hautes eaux et basses eaux	63
5.1. PRESENTATION DES RESULTATS.....	63
5.2. CHIMIE DES ELEMENTS MAJEURS ET TRACES DISSOUS	65

5.3. CAS PARTICULIER DU SELENIUM	72
5.4. CALCULS DE SPECIATION	76
5.5. ROLE DU POTENTIEL D'OXYDOREDUCTION.....	80
5.6. LES TERRES RARES.....	83
5.7. SYNTHESE SUR LA CHIMIE DES EAUX.....	85
5.8. LES ISOTOPES STABLES DE LA MOLECULE D'EAU	85
5.9. LES ISOTOPES DU SOUFRE	89
5.10. DATATION DES EAUX	92
6. Le suivi mensuel	95
6.1. LES DONNEES DISPONIBLES	95
6.2. PRESENTATION DU CHIMISME DES EAUX.....	98
6.3. CAS PARTICULIER DU SELENIUM	100
6.3.1. Mobilité du sélénium.....	100
6.3.2. Evolution mensuelle du sélénium	101
6.3.3. Corrélation avec d'autres éléments dissous	102
7. Relation entre contexte géologique – niveau des nappes – pompages.....	111
7.1. CONTEXTE GEOLOGIQUE.....	111
7.1.1. Hypothèses de travail.....	111
7.1.2. Caractérisation du sélénium dans les roches	111
7.2. RELATION ENTRE LES FORMATIONS CAPTEES ET LE NIVEAU DYNAMIQUE DANS LES FORAGES.....	118
7.2.1. Les ouvrages prélevés en avril et octobre 2009	118
7.2.2. Synthèse	125
7.3. INFLUENCE DES RELATIONS NAPPES-RIVIERES.....	128
7.3.1. Concentrations en sélénium des cours d'eau du bassin Seine-Normandie	128
7.3.2. Etude des relations nappes-rivière	132
7.4. RELATIONS AVEC LES NIVEAUX D'EAU ET VOLUMES POMPES.....	135
7.4.1. Remarques préliminaires.....	135
7.4.2. Secteur de la Brie – Seine-et-Marne et Marne sud	136
7.4.3. Secteur de Provins – Marne	140

7.4.4. Secteur Hurepoix – Eure-et-Loir	141
7.4.5. Secteur La Grande Beauce - Loiret	144
7.4.6. Secteur Hurepoix – Essonne	148
7.4.7. Secteur Montagne de Reims (Dép.51).....	154
7.4.8. Secteur Clermontois (Dép.60)	157
8. Conclusions.....	159
8.1. RESUME DES APPORTS DE L'ETUDE	159
8.2. SECTORISATION DES INFORMATIONS	161
9. Bibliographie	167

Liste des illustrations

Illustration 1 : Concentrations maximales (données en $\mu\text{g.l}^{-1}$) en sélénium dans les points d'eau souterraine du bassin de Paris et concentrations inférieures à une limite de quantification (données extraites d'ADES) sur la période 1990-2008 pour les eaux de tous les réseaux de surveillance sauf celui des installations classées	16
Illustration 2 : Cycle biochimique simplifié du sélénium avec les réactions de (a)réduction dissimilatrice (précipitation biocontrôlée), (b) réduction assimilatrice, (c) alkylation, (d) déalkylation, (e), oxydation, (f) précipitation bio induite, (g) disproportionation (d'après Lenz et Lens, 2009).	20
Illustration 3 : Domaine de potentiel d'oxydoréduction (à pH 7) pour des réactions catalysées par les bactéries	26
Illustration 4 : Evolution des espèces en solution selon les réactions de réductions successives	28
Illustration 5 : Diagramme Eh-pH pour les espèces du sélénium	35
Illustration 6 : Résumé des formations tertiaires de la bordure est du bassin de Paris (en rouge les formations riches en matière organique. argiles, pyrite)	40
Illustration 7 : Liste des points d'eau retenus pour l'étude sélénium	41
Illustration 8 : Zone de protection immédiate du forage de Chilleurs-aux-Bois (dép.45, Loiret).....	42
Illustration 9 : Château d'eau au captage de Marsainvilliers (dép.45, Loiret)	43
Illustration 10 : Le captage de Champmotteux (dép.91, Essonne)	44
Illustration 11 : Installation au captage de Baulne (dép.91, Essonne)	44
Illustration 12 : Gironville-sur-Essonne (dép.91) – forage	45
Illustration 13 : Localisation du forage de Morsang-sur-Seine (dép.91, Essonne).....	46
Illustration 14 : Périmètre de protection du forage d'Amillis (dép.77, Seine-et-Marne).....	47

Illustration 15 : Le forage de Beautheil (départ.77, Seine-et-Marne) en bordure de l'Aubetin.....	48
Illustration 16 : Local technique du captage de Jouy-sur-Morin (départ.77, Seine-et-Marne).....	49
Illustration 17 : Périmètre de protection du captage de Morainville (départ.28)	50
Illustration 18 : Environnement du captage de Sainville (départ.28, Eure-et-Loir) en Beauce	51
Illustration 19 : Localisation du lieu de prélèvement des échantillons d'eau à Boursault (départ.51, Marne).....	52
Illustration 20 : Le réservoir du captage de Marfaux (départ.51, Marne)	53
Illustration 21 : Périmètre de protection du captage de Nesle-La-Reposte (départ.51, Marne)	53
Illustration 22 : Prélèvement d'eau au captage d'Oeuilly (départ.51, Marne)	54
Illustration 23 : Périmètre de protection immédiat du captage de Sézanne	55
Illustration 24 : Prélèvement dans la rivière Marne à Oeuilly (départ.51)	56
Illustration 25 : La rivière Essonne à Gironville-sur-Essonne (départ.91).....	57
Illustration 26 : Localisation dans l'échelle stratigraphique des échantillons de roches et cuttings de forages.....	58
Illustration 27 : Localisation des points de prélèvements des eaux souterraines, des eaux de surface et des roches/cuttings, indication des niveaux stratigraphiques renseignés dans la BSS pour les forages considérés, localisation des stations de mesure de débit des rivières et des piézomètres utilisés pour l'étude	62
Illustration 28 : Localisation des campagnes 2009 de hautes eaux (avril) et basses eaux (octobre) selon la piézométrie de deux stations de la zone d'étude.....	63
Illustration 29 : Diagramme de Piper pour les eaux collectées en avril et octobre 2009	64
Illustration 30 : Ca vs HCO ₃ (a) et Ca+Mg vs HCO ₃ (b) des eaux des campagnes hautes et basses eaux	65
Illustration 31 : Comparaison des concentrations en Sr par rapport au Ca, Ba, Li et F dans les eaux des campagnes d'avril et octobre 2009	66
Illustration 32 : Diagrammes binaires pour les eaux des campagnes d'avril et octobre 2009	68
Illustration 33 : Ca vs SO ₄ (a) et Ca vs B (b), Ba vs SO ₄ (c) et Ba vs Li (d) pour les eaux collectées lors des deux grandes campagnes	70
Illustration 34 : Ba vs SiO ₂ dans les eaux souterraines collectées en avril et octobre 2009	71
Illustration 35 : Concentrations en manganèse et fer en fonction du potentiel Redox mesuré dans les eaux souterraines prélevées en avril et octobre 2009	72
Illustration 36 : Concentrations en Se+IV et Se+VI en fonction du potentiel Redox pour les eaux collectées en avril et octobre 2009	75
Illustration 37 : Relation entre Se total et l'uranium et le sulfate pour les eaux collectées en avril et octobre 2009.....	76

Illustration 38 : Indice de saturation des eaux vis-à-vis de la dolomite et de la calcite pour l'ensemble des campagnes d'avril et d'octobre	77
Illustration 39 : Concentrations en Ca vs. Mg (meq.l ⁻¹) pour l'ensemble des eaux collectées en avril et octobre 2009	78
Illustration 40 : Comparaison entre le potentiel d'oxydoréduction mesuré (pe mesuré) et calculé (pe calculé) pour différents couples Redox	80
Illustration 41 : Eh (mV) vs. pH pour l'ensemble des prélèvements effectués en avril et octobre 2009	81
Illustration 42 : Diagramme de Pourbaix Eh-pH pour le sélénium ([Se]=10 ⁻⁷) calculé pour une eau de composition moyenne à partir des analyses effectuées (GWB avec LLNL thermodynamic database thermo.dat)	82
Illustration 43 : Diagramme de Pourbaix Eh-pH pour le sélénium ([Fe]=10 ⁻⁶). Equilibres pour une eau de composition moyenne à partir des analyses effectuées (GWB avec LLNL thermodynamic database thermo.dat)	83
Illustration 44 : Profil des terres rares normalisées pour les points prélevés en juillet 2009	84
Illustration 45 : δ ² H vs δ ¹⁸ O pour l'ensemble des eaux collectées en avril et octobre 2009	86
Illustration 46 : δ ² H vs δ ¹⁸ O pour les eaux souterraines collectées en avril et octobre 2009 et quelques valeurs de la littérature pour le bassin de Paris	87
Illustration 47 : Répartition spatiale des valeurs de δ ¹⁸ O	88
Illustration 48 : Distribution des δ ² H le long d'un axe ouest-est – Effet de continentalité	89
Illustration 49 : δ ³⁴ S vs SO ₄ (mmol.l ⁻¹) pour les eaux collectées en avril 2009 et quelques champs de valeurs tirés de la littérature	90
Illustration 50 : δ ³⁴ S vs δ ¹⁸ O du SO ₄ pour les eaux collectées en avril 2009	91
Illustration 51 : δ ³⁴ S vs Se (a) et SO ₄ vs Se (b) pour les eaux collectées en avril 2009 (et octobre 2010)	92
Illustration 52 : Pourcentage d'eau jeune aux captages échantillonnés en avril et octobre 2009 et évolution du δ ¹⁸ O	93
Illustration 53 : Différentes chroniques piézométriques du secteur de la Beauce	96
Illustration 54 : Différentes chroniques piézométriques du secteur nord-ouest de la Beauce	96
Illustration 55 : Différentes chroniques piézométriques du secteur de la Brie	97
Illustration 56 : Différentes chroniques piézométriques de la craie de la Marne et de l'Oise	98
Illustration 57 : Evolution mensuelle de la température et de la conductivité aux 10 stations de suivi	99
Illustration 58 : Diagramme de Pourbaix Eh-pH pour le sélénium ([Se]=10 ⁻⁷) pour les pints du suivi mensuel calculé pour une eau de composition moyenne à partir des analyses effectuées (GWB avec LLNL thermodynamic database thermo.dat)	101
Illustration 59 : Evolution mensuelle des concentrations en sélénium, de la piézométrie régionale et des débits sur la Marne, l'Essonne et l'Aubetin	102

Illustration 60 : Evolution temporelle 2009-2010 de Se, NO ₃ et Cl à Beauthail (dép.77)	103
Illustration 61 : Evolution temporelle 2009-2010 de Se et Ba à Champmotteux (dép.91).....	103
Illustration 62 : Evolution temporelle 2009-2010 de Se et F à Marsainvilliers (dép.45).....	104
Illustration 63 : Evolution temporelle 2009-2010 de Se, Cl et NO ₃ à Morainville (dép.28)	104
Illustration 64 : Evolution temporelle 2009-2010 de Se et NO ₃ de la rivière Aubetin	105
Illustration 65 : Evolution temporelle 2009-2010 de Se, U et Ba de la rivière Essonne	105
Illustration 66 : Suivi mensuel : Se vs. NO ₃ (à g.) et Se vs carbone organique total (à d.)	106
Illustration 67: Relation entre le sélénium et le nitrate à Jouy-le-Châtel.....	107
Illustration 68 : Relation entre le sélénium et le nitrate à Beauthail (dép.77)	107
Illustration 69 : Relation entre le sélénium et le nitrate à Marsainvilliers (dép.45).....	108
Illustration 70 : Suivi mensuel : Se total vs U et O ₂ dissous vs Se total	108
Illustration 71 : Suivi mensuel : Se total vs Cl et Se total vs Ba.....	109
Illustration 72 : Localisation des prélèvements de roches et cuttings.....	112
Illustration 73 : Fractionnement du sélénium extrait pour l'échantillon des marnes infraludiennes à l'aide du protocole d'extraction séquentielle (en µg.g ⁻¹ à gauche et en % à droite). Les barres d'erreur représentent l'écart-type entre les triplicats.....	116
Illustration 74 : Fractionnement du sélénium extrait pour l'échantillon de marnes blanches à l'aide du protocole d'extraction séquentielle (en µg.g ⁻¹ à gauche et en % à droite). Les barres d'erreur représentent l'écart-type entre les triplicats.	117
Illustration 75 : Forages pour lesquels l'origine du sélénium n'a pu être identifiée	125
Illustration 76 : Forages pour lesquels l'origine du sélénium pourrait se situer dans les marnes supra- ou infragypseuses.....	126
Illustration 77 : Forages pour lesquels le sélénium provient de l'oxydation par dénoyage d'horizons réducteurs	126
Illustration 78 : Exemple de l'oxydation par dénoyage d'horizons réducteurs à pyrite/matière organique	127
Illustration 79 : Forages pour lesquels le sélénium proviendrait de la réinfiltration dans l'aquifère d'eaux ayant lessivé des faciès réducteurs situés en amont, et/ou du lessivage d'amendements ligniteux	127
Illustration 80 : Exemple de réinfiltration d'eaux ayant lessivé les sulfures d'une nappe perchée	128
Illustration 81 : Distribution des concentrations maximum en sélénium en µg.l ⁻¹ dans les eaux de surface et dans les eaux souterraines	130
Illustration 82 : Concentrations mensuelles en sélénium de quelques rivières du bassin Seine-Normandie. Année 2009.....	131
Illustration 83 : Concentration en sélénium au forage d'Oeuilly (dép.51), dans les eaux de la Marne à Oeuilly (dép.51), débit de la rivière Marne à La Ferté-sous-Jouarre (2009) et à Châlons-sur Marne (2010) et hauteur d'eau de l'aquifère de la craie mesurée sur le piézomètre de Reims	132

Illustration 84 : $\delta^{18}\text{O}$ des eaux souterraines au forage d'Oeuilly (départ.51), des eaux de la Marne à Oeuilly, débit de la rivière Marne à La Ferté-sous-Jouarre (2009) et à Châlons-sur Marne (2010) et hauteur d'eau de l'aquifère de la craie mesurée sur le piézomètre de Reims.....	132
Illustration 85 : Concentration en sélénium au forage de Beautheil (départ.77), dans les eaux de l'Aubetin à Beautheil, débit de la rivière Aubetin à Pommeuse et hauteur d'eau de l'aquifère à Bannost.....	133
Illustration 86 : $\delta^{18}\text{O}$ des eaux souterraines au forage de Beautheil (départ.77), dans les eaux de l'Aubetin à Beautheil, débit de la rivière Aubetin à Pommeuse et hauteur d'eau de l'aquifère à Bannost.....	133
Illustration 87 : Concentration en sélénium au forage de Gironville-sur-Essonne (départ.91), dans les eaux de la rivière Essonne à Gironville-sur-Essonne, débit de l'Essonne à Guigneville et hauteur d'eau de l'aquifère mesurée à Boutigny (niveau non NGF).....	134
Illustration 88 : $\delta^{18}\text{O}$ des eaux du forage de Gironville-sur-Essonne (départ.91) et des eaux de la rivière Essonne à Gironville-sur-Essonne, débit de l'Essonne à Guigneville et hauteur d'eau de l'aquifère mesurée à Boutigny (niveau non NGF).....	135
Illustration 89 : Variations du niveau piézométrique à Bannost et Piézarches et des concentrations en sélénium des eaux souterraines à Beautheil (départ.77).....	136
Illustration 90 : Niveau d'eau « dynamique » au forage, hauteur d'eau de l'aquifère à Bannost et concentration en sélénium sur le forage de Beautheil (départ.77).....	137
Illustration 91 : Evolution des concentrations en nitrates, sélénium, sulfates, âge des eaux et $\delta^{18}\text{O}$ au forage de Beautheil (départ.77).....	138
Illustration 92 : Concentrations en sélénium sur le forage d'Amillis (départ.77) et niveau piézométrique à Bannost.....	139
Illustration 93 : Concentrations en sélénium sur le forage de Sézanne (départ.51) et niveau piézométrique à Saulsotte (02603X1064/P).....	141
Illustration 94 : Concentration en sélénium à Morainville (départ.28) et hauteurs d'eau mesurées à Sainville (départ.28).....	142
Illustration 95 : Concentration en sélénium et volumes pompées à Morainville (départ.28) et hauteurs d'eau mesurées à Sainville (départ.28) sur la période mars 2009-avril 2010.....	142
Illustration 96 : Evolution sur la période 2009-2010 des concentrations en sélénium, nitrates, âge de l'eau et $\delta^{18}\text{O}$ au forage de Morainville (départ.28).....	144
Illustration 97 : Evolution des concentrations en sélénium à Marsainvilliers (départ.45) et hauteur d'eau au piézomètre d'Engenville (départ.45).....	145
Illustration 98 : Volumes pompés et concentrations en sélénium à Marsainvilliers (départ.45) et hauteur d'eau à Engenville (départ.45) sur la période 2009-2010.....	145
Illustration 99 : Evolution sur la période 2009-2010 des concentrations en sélénium, chlorure, âge de l'eau et $\delta^{18}\text{O}$ au forage de Marsainvilliers (départ.45).....	146
Illustration 100 : Volumes pompés, hauteurs d'eau et concentrations en sélénium à Engenville (départ.45) sur la période 2009-2010.....	147
Illustration 101 : Volumes pompés et concentrations en sélénium à Chilleurs-aux-Bois (départ.45) et hauteur d'eau à Attray sur la période 2009-2010.....	147

Illustration 102 : Evolution des concentrations en sélénium à Courdimanche-sur-Essonne (départ.91) et hauteur d'eau au piézomètre de Mainvilliers	148
Illustration 103 : Concentration en sélénium à Courdimanche-sur-Essonne (départ.91), hauteurs d'eau mesurées à Mainvilliers (départ.28) et niveau dynamique à Boutigny (départ.91) sur la période mars 2009-avril 2010	149
Illustration 104 : Evolution sur la période 2009-2010 des concentrations en sélénium et nitrates au forage de Courdimanche-sur-Essonne (départ.91).....	149
Illustration 105 : Evolution des concentrations en sélénium à Gironville-sur-Essonne (départ.91) et hauteur d'eau au piézomètre de Mainvilliers	150
Illustration 106 : Concentration en sélénium à Gironville-sur-Essonne (départ.91), hauteurs d'eau mesurées à Mainvilliers et niveau dynamique à Boutigny sur la période mars 2009-avril 2010	150
Illustration 107 : Evolution sur la période 2009-2010 des concentrations en sélénium, chlorure et $\delta^{18}\text{O}$ au forage de Gironville-sur-Essonne (départ.91)	151
Illustration 108 : Concentration en sélénium à Champmotteux (départ.91) et hauteurs d'eau mesurées au piézomètre de Mainvilliers (départ.28)	151
Illustration 109 : Concentration en sélénium et volumes pompés à Champmotteux (départ.91), hauteurs d'eau mesurées à Mainvilliers sur la période mars 2009-avril 2010	152
Illustration 110 : Evolution sur la période 2009-2010 des concentrations en sélénium et baryum au forage de Champmotteux (départ.91)	152
Illustration 111 : Concentration en sélénium à la Forêt-Sainte-Croix (départ.91) et hauteurs d'eau mesurées au piézomètre de Congerville	153
Illustration 112 : Concentration en sélénium à Nainville-les-Roches (départ.91) et hauteurs d'eau mesurées au piézomètre d'Attray	154
Illustration 113: Concentration en sélénium à Saclas (départ.91) et hauteurs d'eau mesurées au piézomètre d'Attray (départ.45).....	154
Illustration 114 : Concentration en sélénium à Oeuilly (départ.51) et hauteurs d'eau mesurées au piézomètre de Reims	155
Illustration 115 : Concentration en sélénium à Oeuilly (départ.51) et hauteurs d'eau mesurées au piézomètre de Reims sur la période 2009-2010	155
Illustration 116 : Evolution sur la période 2009-2010 des concentrations en sélénium, sulfate, $\delta^{18}\text{O}$ et âge de l'eau au forage d'Oeuilly (départ.51).....	156
Illustration 117 : Concentration en sélénium à Boursault (départ.51) et Marfaux (départ.51) et hauteurs d'eau mesurées au piézomètre de Reims sur la période 2009-2010	157
Illustration 118 : Carte des secteurs « homogènes » (cercles rouges) en termes d'origine du sélénium et mécanismes d'enrichissement.....	165

Liste des annexes

Annexe 1 Tableau synthétique des données acquises lors des campagnes d'avril et octobre 2009.....	179
Annexe 2 Indices de saturation	183
Annexe 3 Données synthétique des analyses chimiques des roches	187
Annexe 4 Quelques relations entre éléments.....	190
Annexe 5 Etat de l'art sur la biogéochimie du sélénium.....	201

1. Contexte et objectifs de l'étude

1.1. CONTEXTE

L'occurrence dans les eaux souterraines de sélénium à des concentrations dépassant les normes de potabilité en France (arrêté du Journal Officiel du 11/01/2007), soit $10 \mu\text{g.l}^{-1}$, est un problème qui se pose dans plusieurs régions de France (Chery, 2006). C'est le cas sur le bassin Seine-Normandie et en particulier dans les départements du Loiret, de l'Eure-et-Loir, de Seine-et-Marne, de l'Essonne, du Val d'Oise et de la Marne (Illustration 1) où de fortes concentrations ont été relevées à la suite de nombreux dosages de sélénium réalisés par les DDASS et compagnies de distribution des eaux (DDASS, 77, 1997 ; DDASS 91, 1997 ; Chabart et al., 2006 ; Damien, 2006) au cours de ces dernières années et des travaux récents sur le fond géochimique naturel (Brenot et al., 2007).

Dans le cadre de l'application de la directive cadre européenne sur l'eau (Directive 2000/60/CE) et de la directive fille sur les eaux souterraines (Directive 2006/118/CE du Parlement Européen et du Conseil) des études locales sont nécessaires afin de fixer précisément des valeurs seuils qui permettront d'évaluer le bon état chimique des masses d'eau. Dans le cas du sélénium où une origine naturelle ou anthropique peut être invoquée pour expliquer des concentrations dans les eaux supérieures à $10 \mu\text{g.l}^{-1}$, il est indispensable de pouvoir définir avec précision les mécanismes d'enrichissement des eaux souterraines en cet élément et expliquer les variations et les tendances.

D'autre part les tendances observées ces dernières années montrent la nécessité de caractériser l'origine du sélénium dans les eaux afin d'en gérer les occurrences.

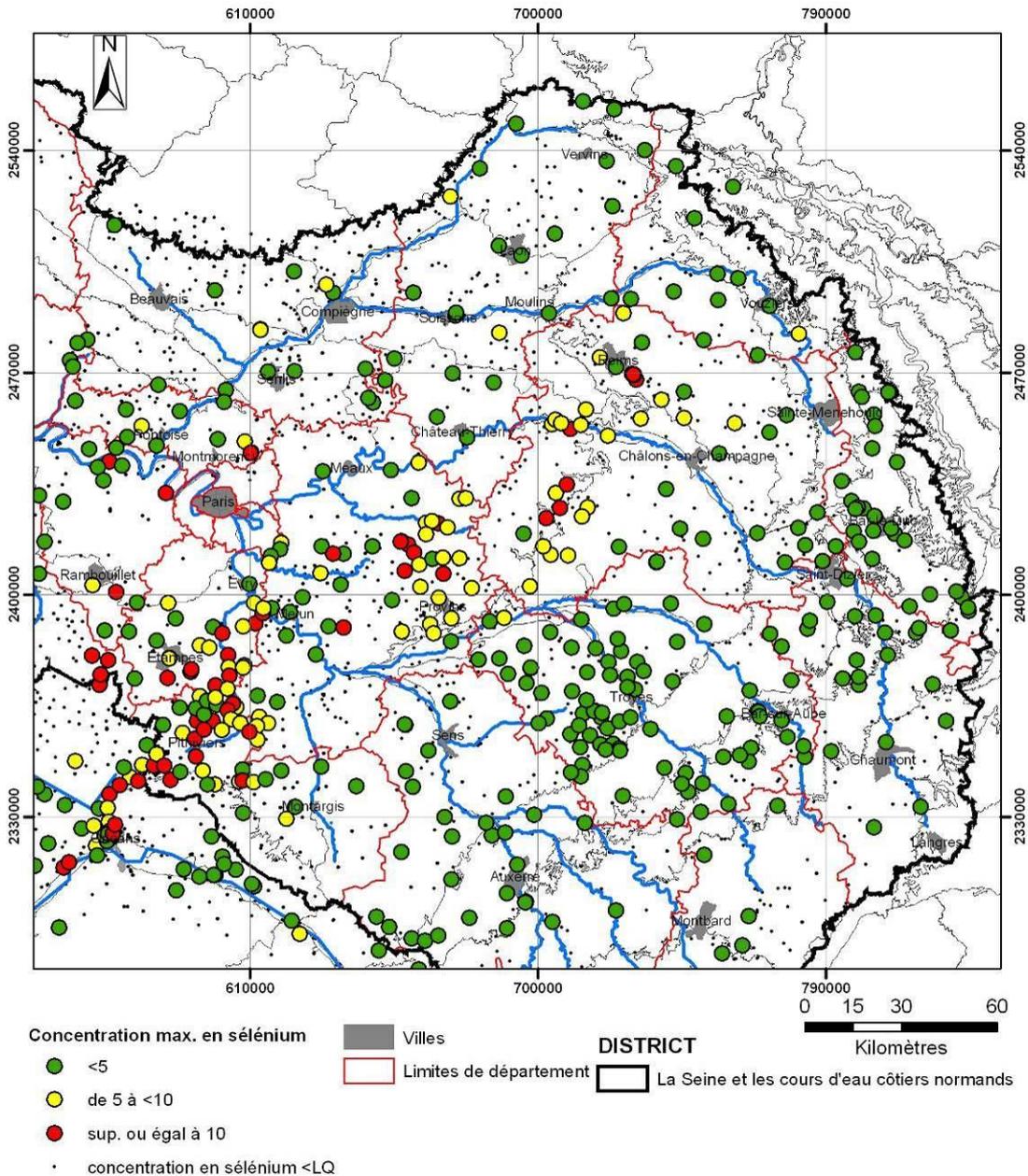


Illustration 1 : Concentrations maximales (données en $\mu\text{g.l}^{-1}$) en sélénium dans les points d'eau souterraine du bassin de Paris et concentrations inférieures à une limite de quantification (données extraites d'ADES) sur la période 1990-2008 pour les eaux de tous les réseaux de surveillance sauf celui des installations classées

Les causes possibles de la présence de sélénium sont multiples, et compte tenu de l'emploi de cet élément dans l'industrie ou en agriculture, plusieurs éventualités peuvent être envisagées : une source hospitalière, une origine industrielle, une conséquence de l'épandage de boues de stations d'épuration (ADEME, 1995), une

origine agricole par l'utilisation d'engrais sélénés ou une origine naturelle. Dans les écosystèmes terrestres, le sélénium peut être présent sous différents degrés d'oxydation : séléniure (-II), sélénium élémentaire (0), sélénite (+IV) et séléniate (+VI). Dans les sols et roches, les oxyanions Se (+IV) et Se (+VI) sont prédominants. Dans les eaux, le séléniate est présent en milieu aérobie alors que le sélénite est plus abondant en milieu réducteur (aquifère captif par exemple).

Des études préliminaires ont été réalisées pour tenter de déterminer l'origine des fortes concentrations observées dans les eaux des aquifères du bassin de Paris (Vernoux et al., 1998 ; Robaux, 2004 ; Damien, 2006 ; Chabart et al., 2006). Ces premières études indiquent que le sélénium mesuré dans les eaux souterraines est majoritairement d'origine naturelle.

Des données disponibles confirment que les fortes teneurs touchent divers aquifères et même certaines eaux de surface sur le bassin Seine-Normandie. Le phénomène initialement observé dans l'Essonne et la Seine-et-Marne s'est accentué dans ces deux départements et est maintenant également observé dans le Loiret, l'Eure-et-Loir et la Marne. Une corrélation semble s'établir entre ces anomalies et les niveaux géologiques concernés, avec des phénomènes de drainance (échanges verticaux de haut en bas ou vice-versa) possibles entre aquifères. Dans la Marne, le sélénium a été retrouvé dans une quinzaine d'ouvrages captant la nappe du Lutétien-Yprésien (Eocène) dans le secteur de la montagne de Reims (Chabart et al., 2006). Des concentrations élevées (proches de $10 \mu\text{g.l}^{-1}$) en sélénium ont également été mesurées dans les eaux de surface, notamment la rivière Essonne. Cependant, peu de valeurs sont disponibles pour les eaux de surface car cet élément n'est pas pris en compte dans les paramètres du suivi.

L'origine de ces anomalies, *a priori* naturelle, n'est pas encore confirmée et des doutes subsistent sur le ou les niveaux géologiques, ainsi que sur les mécanismes d'acquisition et les processus géochimiques, à l'origine de ces relargages de sélénium. Les relations entre les concentrations en sélénium et les paramètres hydrogéologiques (niveau de la nappe, pompages), chimiques (potentiel Redox, concentrations en autres éléments dissous ; Masscheleyn et al., 1993, Alfthan et al., 1995 ; Johannesson et al., 1996 ; Smedley et al., 2002) et biologiques (microorganismes par exemple ; Narasingarao et al., 2007) ne sont pas bien définies et la détermination à moyen et long terme des concentrations en sélénium aux points d'eau exploités est donc difficile à évaluer. Ceci pose un problème de gestion de la ressource en eau, du fait des actions à mettre en place par les exploitants lorsque les normes de potabilité sont dépassées et vis-à-vis de la directive cadre sur l'eau qui requiert un bon état des masses d'eau en 2015 (ou l'obligation de non détérioration de la ressource) se basant sur la détermination de valeurs seuils pour les éléments toxiques et indésirables (comme le sélénium).

Les connaissances sur les concentrations en sélénium en France dans les eaux souterraines et de surface comme dans les sols ou la roche sont limitées à des cas isolés. Les données disponibles sont peu nombreuses, et chaque aquifère et cours d'eau contaminé mériterait une étude approfondie. Ainsi, même s'il a été possible de définir une lithologie, l'Yprésien, favorable à la présence de sélénium dans les nappes

en Ile-de-France (Vernoux et al., 1998 ; Chery, 2006), on ne peut exclure une association avec d'autres contextes géologiques comme les marnes infra et supragypseuses (Robaux, 2004). L'étude récente effectuée dans la Marne (Chabart et al., 2006) a montré que les concentrations élevées en sélénium se trouvent dans diverses formations géologiques de type sédimentaire de manière non systématique.

L'état de l'art sur l'origine et le comportement du sélénium dans les eaux souterraines montre que des recherches sont nécessaires afin d'estimer les facteurs physiques, chimiques et biologiques amenant le relargage du sélénium dans les eaux et donc entraînant des fortes variations de concentrations dans l'eau.

Afin de lever les verrous de la connaissance sur la variabilité et tendances des concentrations en sélénium dans les eaux souterraines, la priorité est la détermination de l'origine du sélénium et l'évaluation de l'importance des processus hydrogéochimiques sur la variabilité spatiale et temporelle de cet élément dans les eaux.

1.2. OBJECTIFS

Le projet de recherche mené par le BRGM en collaboration avec l'Agence de l'eau Seine-Normandie et soutenu également par le Conseil Général de l'Essonne a pour objectifs :

- d'estimer l'origine du sélénium dans les captages et sources des bordures sud et est du bassin de Paris,
- de mettre en évidence certains processus et mécanismes à l'origine de ces fortes teneurs,
- d'évaluer l'impact des eaux souterraines sur les eaux de surface,
- de replacer les résultats acquis dans le contexte géologique régional,
- d'intégrer les résultats obtenus dans le cadre d'actions spécifiques de la DCE : relations eau souterraine-eau de surface, amélioration des réseaux de surveillance de la qualité des eaux souterraines, propositions de programmes de mesures pour atteindre le bon état des masses d'eau en 2015,
- de proposer des modes de gestion des captages AEP afin de minimiser les problèmes liés aux fortes concentrations en sélénium dans les eaux souterraines et d'assurer la distribution d'eau potable.

2. Synthèse des connaissances sur la biogéochimie du sélénium

2.1. INTRODUCTION

L'objectif de cette revue bibliographique est de réaliser un état de l'art dans le domaine des réactions biogéochimiques du sélénium, en mettant l'accent sur le rôle des bactéries. Une attention particulière sera portée sur les mécanismes biologiques de réduction du sélénium dans les eaux. Seule une synthèse est présentée ici, la revue bibliographique complète étant donnée en annexe 5.

Le cycle biogéochimique du sélénium va contrôler sa solubilité, son transport et sa biodisponibilité mais certains processus ne sont pas complètement connus. Il est donc nécessaire de mener des recherches sur sa spéciation et sa biogéochimie afin d'évaluer et de gérer précisément les risques liés au sélénium dans les environnements aquatiques.

2.2. PROCESSUS BIOGEOCHIMIQUES

2.2.1. La spéciation du sélénium

Dans les environnements naturels, le sélénium peut être trouvé sous 4 états d'oxydation : -II (séléniure, gazeuse), 0 (sélénium, solide), IV (sélénite, soluble) et VI (séléniate, soluble) et présent dans des phases inorganiques et organiques variées (Oram et al., 2008).

Les oxyanions solubles comme le séléniate [Se(VI)] et le sélénite [Se(IV)] sont les formes principales du sélénium dans les environnements oxiques. Ceux-ci disparaissent dans la zone de transition oxique/anoxique pour former le Se(0) qui est l'espèce dominante dans les conditions anoxiques (Stolz et Oremland, 1999). Les données thermodynamiques suggèrent que le Se(-II) existe dans des environnements très réducteurs sous forme de H_2Se et de séléniure métallique insoluble tels que le PbSe, le CuSe, le ZnSe, le FeSe ou de complexes polyanioniques (S_nSe^{n-}) (Herbel et al. (2003). Le séléniure d'hydrogène (H_2Se) est rapidement oxydé en Se élémentaire au contact de l'air. Le Se(-II) est aussi trouvé sous forme d'organosélénium dans les protéines contenant des acides aminés tels que la sélélocystéine et la sélénométhionine. De plus, les formes méthylées les plus communes, (séléniure diméthylé, diséléniure diméthylé) sont volatiles (Stolz et al., 2006).

La réduction du Se(VI) en Se(IV) se produit entre les réactions de réduction du manganèse et du nitrate. L'utilisation des oxyanions séléniés comme accepteurs terminaux d'électrons est donc thermodynamiquement favorable. Il faut noter que dans l'environnement la réduction du séléniate ou du sélénite va entrer en compétition avec celles des nitrates, des sulfates, du fer et de la méthanogénèse (Lenz et Lens, 2009).

La transformation du sélénium dans la nature est majoritairement d'origine biologique car la réduction chimique du Se(VI) n'est pas favorisée dans des conditions de température et de pH physiologique. Il semble improbable que la réduction abiotique du séléniate sous forme de « green rust » joue un rôle primordial dans la nature.

Le changement d'état redox va entraîner l'immobilisation du Se en conditions réductrices et le relargage du Se en conditions oxydées.

2.2.2. Transformations d'oxydo-réduction du sélénium

Les transformations biologiques du sélénium peuvent être réalisées via les réactions de réductions assimilatrices ou dissimilatrice, d'alkylation, de déalkylation et d'oxydation (Illustration 2).

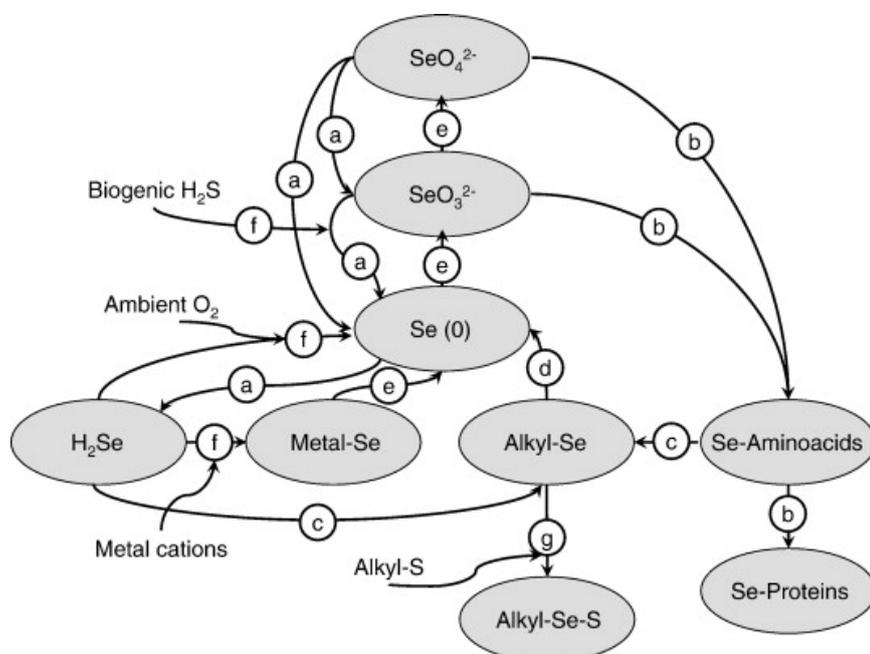


Illustration 2 : Cycle biochimique simplifié du sélénium avec les réactions de (a) réduction dissimilatrice (précipitation biocontrôlée), (b) réduction assimilatrice, (c) alkylation, (d) déalkylation, (e), oxydation, (f) précipitation bio induite, (g) disproportionation (d'après Lenz et Lens, 2009).

Les oxyanions SeO_4^{2-} (séléniate) et SeO_3^{2-} (sélénite) sont transformés biologiquement en formes volatiles de Se comme le sélénure diméthyle (DMSe) ou le disélénure diméthyle (DMDS) et sous forme insoluble de Se élémentaire (Se^0).

La volatilisation du sélénium est considéré comme un mécanisme de protection utilisé par les microorganismes afin d'échapper à la toxicité du sélénium et est considéré comme un processus important dans le cycle global du Se (Dungan et al., 2003). La réduction des oxyanions séléniés en Se^0 , qui est moins toxique et non biodisponible de

par son caractère insoluble, a été mise en évidence chez de nombreuses bactéries et est aussi considérée dans certains cas comme un mécanisme de détoxification.

Réduction dissimilatrice du sélénium : mécanisme de détoxification

- **Conditions anaérobies**

La réduction du sélérate a été étudiée à partir d'échantillons de sols, d'eaux et de sédiments prélevés dans divers environnements riches en Se. Cette activité réductrice est rapide avec $100 \text{ mg Se(VI).l}^{-1}$ réduit en 1 semaine. Cette réduction du sélénium en Se(0) est indépendante du sulfate. Cette dernière est par ailleurs inhibée par la présence de nitrates et d'oxydes de manganèse.

La réduction du sélénium est ubiquiste dans les environnements aquatiques mais dans ce cas la réduction du sélérate en sélénite est l'étape militante de l'élimination du sélénium en Se(0).

De nombreuses bactéries réduisent le séléniate et/ou le sélénite comme stratégie de détoxification ou comme génération d'énergie via la voie dissimilatrice. Les bactéries anaérobies respirant le Se vont utiliser les oxyanions (séléniate et sélénite) comme accepteurs terminaux d'électrons et les précipiter sous forme de granules de sélénium élémentaire rouge (Se(0)) en condition anaérobie.

- **Conditions aérobies**

Certaines espèces bactériennes sont capables de réduire les formes oxydées du sélénium en conditions aérobies ou de micro aérophile.

- **Biochimie**

Les bactéries réductrices du sélénium possèdent des enzymes hautement spécifiques qui ne sont pas inhibées par la présence de nitrates, nitrites ou de sulfate (Lenz et Lens, 2009). Ces microorganismes tolèrent des concentrations en sélénium comprise entre $5 \mu\text{g.l}^{-1}$ et $2000 \mu\text{g.l}^{-1}$ en transformant cet élément par des réactions d'oxydo-réduction et par conversion des espèces inorganiques en composés organiques par méthylation (Chasteen et Bentley, 2003).

Réduction indirecte du sélénium

Les bactéries sulfato-réductrices (BSR) possèdent la capacité enzymatique de réduire le sélénite en concentrations nanomolaires en sélénium élémentaire via différentes voies : voie dissimilatrice, voie assimilatrice et par réduction directe du Se en Se⁰ (Hockin et Gadd (2003)). Les BSR sont aussi capables de la formation d'espèces méthylées comme le DMSe et le DMDS_e. La réduction du sélénium sous ses formes oxyanioniques est aussi réalisée par les sulfures produits lors des mécanismes de réductions dissimilatrices chez les BSR.

Oxydation du sélénium : mécanisme de mobilisation

Le sélénium Se(0) va rester immobilisé dans les sédiments tant que les conditions anoxiques sont maintenues. Mais des changements hydrologiques, qui vont entraîner un abaissement de la nappe voire assécher les sédiments contaminés par le Se(0) ou altérer le sous-sol contenant du Se(0), vont permettre une exposition des sols et des sédiments à l'oxygène atmosphérique. Dans ces conditions, le Se(0) sera susceptible d'être ré oxydé pour former les oxyanions mobiles. Mais les vitesses de réaction d'oxydation du Se(0) sont 3 à 4 fois plus faible que celles des réactions de réduction dissimilatrice dans des sédiments anoxiques. D'après Dowdle et Oremland (1998), le mécanisme d'oxydation serait constitutif et dépendant d'une source organique de donneur d'électron (lactate, glucose) plutôt que du Mn(II) et du Fe(II) pour les bactéries hétérotrophes. Dans le cas des bactéries du cycle du soufre, l'oxydation du Se(0) serait réalisée par les enzymes impliquées dans la génération d'énergie à partir des composés soufrés réduits.

Le couplage oxydation de l'arsénite et réduction du séléniate a été récemment mis en évidence chez la bactérie ML-SRAO (apparentée au genre *Bacillus*) (Fisher et Hollibaugh, 2008). L'importance écologique de ce couplage n'est pas encore bien connu dans le cas du lac Mono Lake mais ce processus peut être pris en compte comme un autre mécanisme de mobilisation de l'arsenic et du sélénium et est susceptible d'exister dans d'autres environnements naturels ou pollués.

Réduction du Se(0) en Se(-II)

Une bactérie alcalinophile selenium-respiratrice, *Bacillus selenitireducens*, qui possède la capacité d'utiliser l'arséniate, le nitrate ou le fumarate comme accepteur d'électron, est capable de réduire le Se(0) en Se(-II) (Herbel et al., 2003). Les auteurs ont aussi observé que la capacité à réduire le sélénium élémentaire en séléniure était associé à la réduction dissimilatrice du Se(IV) en Se(0) mais pas à celle de la réduction du Se(VI) (Herbel et al., 2003). Cette capacité de certaines bactéries à réduire le Se(0) en séléniure dans les sédiments anaérobies pourraient être à l'origine des espèces séléniées présents dans les roches sédimentaires.

Méthylation du sélénium

La volatilisation et la méthylation sont des processus majeurs du cycle biogéochimique du Se dans les environnements terrestres et aquatiques. La méthylation du sélénium spontanée est observée dans des boues usées aqueuses et des extraits de sols biologiquement actifs, reflet d'une origine microbienne. Ce processus a aussi été mis en évidence dans de nombreux environnements non contaminés après dopage avec des composés séléniés organiques ou inorganiques mettant en évidence son caractère ubiquiste. Le diméthylsélénide (DMS₂) apparaît comme étant l'espèce volatile majoritaire émise dans l'air

2.3. CONCLUSION

La solubilité du sélénium est largement contrôlée par son état d'oxydo-réduction. Tandis que les formes oxydées du sélénium (sélénite Se^{+IV} et séléniate Se^{+VI}) sont solubles dans une large gamme de conditions géochimiques, le Se^0 et le Se^{2-} ont des solubilités très faibles.

De nombreuses bactéries sont capables de respirer le séléniate ou le sélénite. De l'ordre de 16 espèces bactériennes et archaea ont été décrites dans la littérature comme étant capables de croître en couplant l'oxydation des substrats organiques à la réduction dissimilatrice des oxyanions (sélénite et séléniate). Le Se élémentaire produit est stocké sous forme de granules soit dans le cytoplasme, soit à la surface des cellules dans une gangue d'exopolysaccharide sécrétée lors du mécanisme de résistance. De plus, la réduction du sélénium par les sulfures produits lors de la réduction dissimilatrice par les bactéries sulfato-réductrices a aussi été mise en évidence.

D'un autre côté, certains microorganismes sont capables d'oxyder le Se^0 ou les sélénydes pour former du sélénite et du séléniate. Mais cette réaction est considérée comme ayant une cinétique 1000 fois plus lente que celle des processus de bio-réduction.

Enfin, les formes organiques du sélénium sont immobilisées dans la matière organique via l'assimilation microbienne dans les acides aminés et les protéines et mobilisées dans l'atmosphère via la méthylation biologique.

3. Principes généraux de géochimie

Le comportement des éléments inorganiques dans les eaux souterraines et les systèmes naturels est complexe car contraint par différents types de mécanismes. Ainsi avant de discuter de la mobilité du sélénium, un rappel est proposé sur les mécanismes mis en jeu et les paramètres contrôlant la mobilité des éléments inorganiques.

3.1. INTERACTIONS CHIMIQUES EAU-ROCHE CONTROLANT LA MOBILITE DES ELEMENTS DANS LES SYSTEMES NATURELS

La composition chimique des eaux est contrôlée d'une part par la nature des matériaux géologiques avec lesquels interagissent les eaux et d'autre part le temps de contact avec ces matériaux. Aussi, les eaux souterraines acquièrent une composition chimique souvent très marquée par les interactions avec les roches.

Ainsi, pour la gestion de la qualité de la ressource, la prise en compte des interactions entre les eaux souterraines et les roches est nécessaire. En effet, les aquifères sont le siège de processus géochimiques qui souvent participent aux phénomènes de relargage d'éléments traces ou d'atténuation naturelle.

En effet, les réactions géochimiques intervenant dans les aquifères ont plusieurs atouts, elles permettent l'élimination des particules en suspension, la biodégradation de certains composés organiques, des bactéries, virus et parasites mais également l'élimination des substances organiques et inorganiques par des phénomènes d'adsorption ou de précipitation. A l'inverse, on peut noter des effets néfastes pour la qualité de l'eau liés aux réactions géochimiques comme l'augmentation de la minéralisation, des teneurs en ammonium, des teneurs en fer et manganèse liés aux modifications des conditions d'oxydoréduction ou la dissolution des minéraux.

3.1.1. Les mécanismes mis en jeu

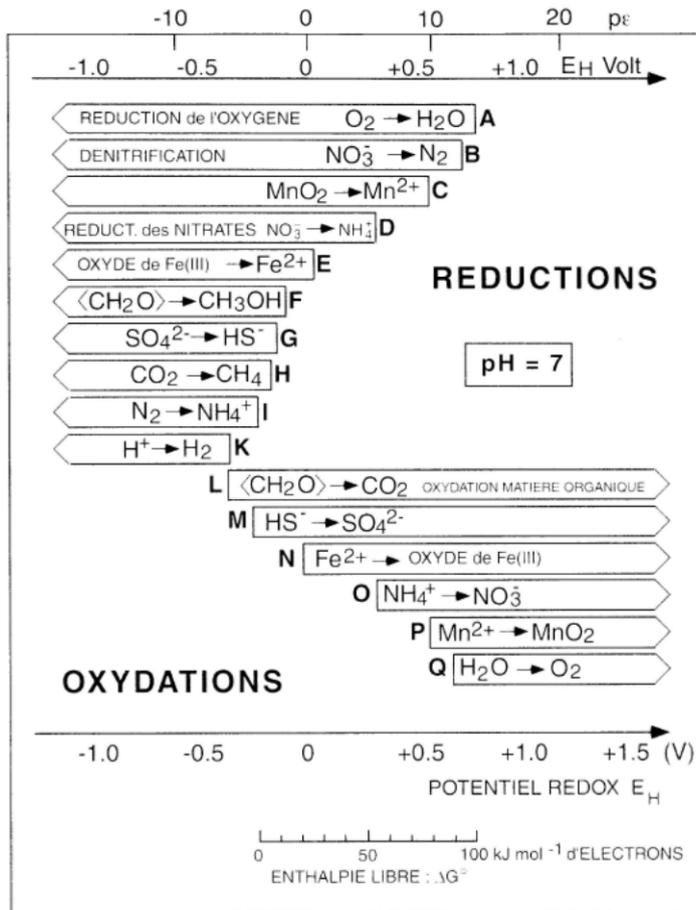
Dans les systèmes naturels, on distingue trois types d'interaction : la filtration biologique, la filtration chimique et la filtration physique. Bien que ces modes de filtration soient distincts, il faut garder en mémoire qu'ils agissent simultanément voire de manière complémentaire.

a) Les mécanismes biologiques

Les principales réactions biologiques qui s'opèrent consistent à la minéralisation de la matière organique notamment au travers des réactions de réduction induites ou catalysées par les microorganismes.

- **Les réactions de réduction et le potentiel d'oxydoréduction**

La dégradation aérobie du carbone dans les zones bien oxygénées entraîne la consommation d'oxygène utilisé par les bactéries comme agent oxydant. Dès que l'oxygène vient à manquer, les bactéries sont capables de poursuivre la dégradation en utilisant d'autres agents oxydants selon une succession bien définie : nitrates, manganèse... (Illustration 3). Ces réactions entraînent l'évolution progressive du système vers des conditions réductrices.



Source : Sigg et al., 2000

Illustration 3 : Domaine de potentiel d'oxydoréduction (à pH 7) pour des réactions catalysées par les bactéries

Les réactions de réduction contrôlent ainsi le potentiel d'oxydoréduction du milieu qui évolue de façon continue, il est ainsi difficile de distinguer les différentes zones (zone de dénitrification, réduction du manganèse, ammonification, réduction du fer, réduction des sulfates, méthanisation). L'épaisseur des différents horizons, correspondant à chaque zone, est fonction des conditions physico-chimiques, de la composition des eaux, des teneurs en matières organiques et des apports en éléments oxydants.

Par exemple, lorsque la quantité de matière organique est limitée, les réactions de réduction se font plus difficilement et les horizons redox sont plus espacés que pour un sédiment riche en matière organique pour lequel l'évolution est très rapide. L'activité biochimique décroît en corrélation avec la diminution de la matière organique.

Le taux d'oxygène peut également augmenter au sein de la nappe, par ré-aération à travers le toit de celle-ci, mais il n'atteint jamais le taux d'oxygénation observé dans les cours d'eau. L'épaisseur de la zone réductrice peut également varier dans le temps et elle est notamment influencée par des évolutions saisonnières (température, teneur en oxygène...).

D'un point de vue géochimique, la zone réduite se caractérise notamment par :

- une absence d'oxygène associée à un taux important de CO₂
- une diminution de la concentration en matière organique
- une baisse du pH
- l'activité biologique

L'activité biologique est contrôlée par divers facteurs. L'un des premiers facteurs à considérer est la présence des microorganismes dans le milieu. En effet, il existe des conditions de croissance et de survie spécifiques pour chaque type de microorganismes. Certains organismes ne vivent que dans des conditions aérobies, d'autres au contraire ont besoin de conditions anaérobies.

L'intensité de l'activité biologique est reliée au temps de transfert, à la quantité de matière organique disponible, à la température et aux possibilités de ré-aération. A l'inverse, un taux important de certaines substances (métaux, produits phytosanitaires) peut affecter le développement de certains microorganismes.

Le temps de transfert doit être suffisant pour que la filtration des eaux soit notable. Gruenheid et al. (2005) ont testé deux contextes de filtrations différents : l'un correspondant à des conditions réductrices développées et un temps de transfert long (plus d'un an) et l'autre correspondant à un temps de transfert court (50 jours) et des conditions aérobies. Les résultats ont montrés qu'un temps de transit suffisamment important était nécessaire pour la bonne filtration de la majorité des composés organiques testés. En effet, les cinétiques de réactions peuvent être lentes, ainsi même si les conditions sont réunies pour la dégradation des composés, il faut que le temps soit suffisant pour parvenir à son élimination. La perméabilité et le gradient hydraulique contrôlent le temps de transfert : plus la perméabilité est faible, plus le temps de transfert est long et la consommation de la matière organique par les microorganismes importante, ce qui déplace les conditions d'oxydoréduction vers un pôle plus réducteur.

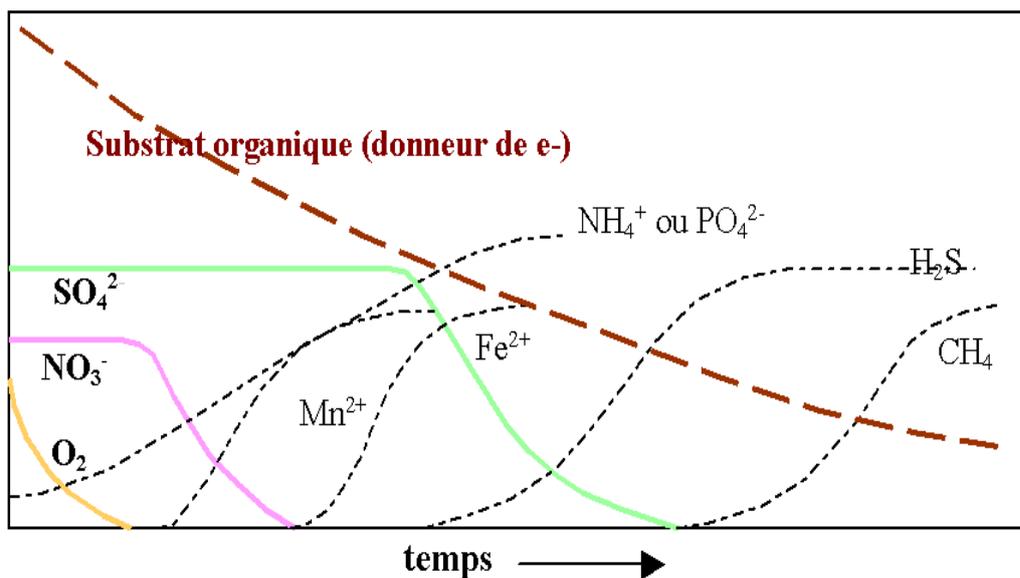
La présence importante de microorganismes se traduit souvent par la création d'un biofilm qui diminue la perméabilité du milieu et joue un rôle dans la filtration physique.

La possibilité de ré-aération joue un rôle primordial dans la formation de la zone réductrice. Plus le milieu sera aéré, moins le milieu sera réducteur.

- **Les phénomènes de biodégradation**

Ainsi l'ensemble des mécanismes biologiques conduisent à des phénomènes de dégradation ou d'atténuation qui vont être associés à la circulation des eaux. Ces mécanismes concernent les réactions d'oxydo-réduction qui ont lieu au niveau de la zone réduite comme la consommation de l'oxygène dissous, les réactions de dénitrification, de désulfuration et la réduction de certains métaux (Fe, Mn). Ces processus liés à des réactions d'oxydoréduction peuvent être fortement dépendant d'une catalyse biologique par des microorganismes.

L'illustration 4 permet d'illustrer selon l'intensité des réactions de réduction (croissante en fonction du temps) l'évolution des composés en solution (Curie, 2006). Alors que l'oxygène et les nitrates sont réduits en solution, on peut également noter l'augmentation de l'ammonium en solution. Pour des potentiels plus réducteurs le fer et le manganèse apparaissent en solution. Il est à souligner que l'augmentation de ces éléments en solution n'est pas favorable à une amélioration de la qualité des eaux.



Source : Curie 2006

Illustration 4 : Evolution des espèces en solution selon les réactions de réductions successives

Les microorganismes peuvent ainsi être responsables de (Darmendrail, 1987) :

- la diminution de la presque totalité des germes pathogènes,
- la diminution importante de NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^- ,
- la diminution de la charge organique (processus de méthylation et déméthylation),

- la diminution du taux d'oxygène,
- un éventuel relargage de métaux lourds mobiles en conditions réductrices, la présence de fortes quantités de matières organiques et le déficit d'agents oxydants (oxygène, nitrates) conduit à la dissolution réductive des oxy-hydroxydes puis des sulfures, causant le relargage des métaux associés (Kedziorek et al., 2008).

b) Les mécanismes chimiques

• Les réactions acido-basiques

Les réactions acido-basiques concernent les échanges de protons, H^+ , entre les solutés en solution et affectent les concentrations en éléments dissous en solution à travers les variations de protons en solution dont l'activité s'exprime par le pH. De faibles valeurs de pH traduisent une grande quantité de protons en solution, c'est-à-dire des conditions acides.

• Les réactions d'oxydoréduction

Les réactions d'oxydoréduction consistent en des échanges d'électrons entre solutés. La perte d'électrons par un composé correspond à son oxydation tandis que le gain d'électron par un élément associé correspond à la réduction. Par exemple, lorsque du fer dissous dans une eau dépourvue d'oxygène se mélange avec une eau oxygénée, alors le fer dissous et l'oxygène réagissent ensemble. Le résultat des réactions est l'oxydation du fer qui précipite généralement sous la forme d'oxy-hydroxydes et la réduction de l'oxygène.

Nous avons précédemment vu que de nombreuses réactions d'oxydoréduction sont catalysées, et donc fortement facilitées, par les microorganismes mais ces processus peuvent aussi se dérouler en l'absence d'activité biologique. Ainsi, les processus de dénitrification chimique peuvent avoir lieu en milieu acide et anoxique mais nécessitent la présence d'agents réducteurs comme le fer, le soufre ou le manganèse. Ce processus de dénitrification s'observe principalement dans les aquifères au sein desquels l'activité biologique est plus faible.

Les conditions d'oxydoréduction ont une influence majeure sur la solubilité de certains métaux (Fe, Mn, Cr, As, Se) plus solubles sous formes réduites et sur la stabilité des oxy-hydroxydes et des sulfures présents.

• Les processus de sorption

Le terme sorption désigne tous les processus à l'interface liquide/solide conduisant à un changement de phase du soluté (Sigg et al. 2000). Ces mécanismes sont l'échange d'ion, la complexation de surface, la précipitation de surface, l'absorption, la diffusion dans la phase solide. Selon la définition adoptée, on peut également inclure les mécanismes de précipitation/dissolution.

L'adsorption fait référence à un processus réversible qui met en jeu l'attraction d'une substance chimique par la surface d'une particule organique ou inorganique et sa rétention pour une durée dépendant de l'affinité entre ces dernières.

A la surface des solides sont présents des charges négatives et positives. Ces charges sont d'une part permanente c'est-à-dire indépendantes des conditions physico-chimiques du milieu et résultent de l'organisation et de la composition minéralogiques des solides et d'autre part variables. Ces charges variables dépendent notamment du pH. Les sites de surface offrent donc des possibilités de liaison avec les formes dissoutes.

De par leurs propriétés de surface, la matière organique, les argiles et les oxy-hydroxydes sont les principaux composants impliqués dans les processus de sorption. La composition de la phase solide conditionne donc le pouvoir de rétention du milieu. Ces phases comportent des sites de surface chargés positivement ou négativement. Les premiers constituent des pièges pour les anions dont l'arsenic ou le sélénium alors que les sites chargés négativement piègent les cations dont les métaux.

Selon la nature des liaisons mises en jeu entre le soluté et la surface, on peut distinguer l'adsorption non spécifique (ou échange d'ions) qui apparaît comme le processus d'adsorption principal pour les argiles et l'adsorption spécifique (ou complexation de surface) qui n'est possible qu'entre éléments ayant une configuration électronique adaptée (Sigg e al. 2000). Ce mécanisme est principalement observé à la surface des oxy-hydroxydes et de la matière organique.

La capacité d'adsorption des phases solides est dépendante de la densité de charge de surface et de leur surface spécifique et peut être appréhendée à partir de la mesure de la capacité d'échange cationique (CEC) ou anionique (CEA).

Les microorganismes, de par leur charge négative à la surface des parois sont aptes à adsorber des cations et des métaux. Le rôle des microorganismes dans le transport des polluants (métaux, phytosanitaires) est donc également à considérer. Leur diffusion est alors d'autant plus facile que la mobilité des microorganismes est forte et que la perméabilité est grande (Kim et al., 2003).

Il existe également des phénomènes de compétition entre les métaux et les cations majeurs, notamment le calcium. Par exemple, une minéralisation importante des eaux (augmentation de la force ionique et des cations en solution) est capable de diminuer la sorption des métaux, comme le fer et le manganèse, du fait de la compétition des cations sur les sites de sorption (Wang et al., 1997).

La présence dans le milieu d'agents complexant, comme l'EDTA, (Miretzki et al., 2006) peut entraîner la désorption des éléments sorbés. Les chlorures et les sulfates peuvent également jouer le rôle d'agent complexant en formant des complexes avec les métaux en solution limitant ainsi la disponibilité des métaux pour les processus de sorption.

La mobilité des différents métaux ne va pas dépendre uniquement de leurs affinités avec les phases porteuses mais aussi de la stabilité des liaisons. Les réactions qui risquent d'affecter les sites auxquels sont liés les éléments traces métalliques, sont en

effet susceptibles de provoquer leur remise en solution et par conséquent de rendre leurs transferts plus faciles. Ainsi, la mobilité des différents métaux dépend de la réversibilité de la sorption en fonction des éventuelles variations des conditions du milieu (pH, Eh, T).

De plus, la mobilité des différents métaux dépend de la fraction du métal dans la phase mobile (*i.e.* la phase dissoute) mais également de certains complexes mobiles auxquels sont associés les éléments métalliques. En effet, les particules sorbantes, tels les colloïdes, peuvent transiter en ayant adsorbé un élément métallique puis le libérer selon l'évolution des paramètres physico-chimiques au cours de son transfert. Ainsi, les processus d'adsorption peuvent permettre de favoriser le transfert de contaminants facilement sorbés via une mobilisation indirecte par les particules.

- **Les réactions de précipitation/dissolution**

Les processus de précipitation et de dissolution sont gouvernés par l'équilibre de solubilité d'une phase solide. Si une phase liquide est sursaturée vis-à-vis d'une phase solide, cette dernière aura tendance à précipiter. A l'inverse, si une phase est sous-saturée vis-à-vis d'une phase solide, celle-ci aura tendance à se dissoudre.

Un changement des conditions physico-chimiques du milieu peut conduire à la précipitation ou à la dissolution de certains minéraux par changement du pH (par exemple les carbonates) ou des conditions d'oxydo-réduction (par exemples les sulfures et les oxydes).

Au cours du transit des eaux souterraines au sein d'un aquifère, les conditions physico-chimiques peuvent changer conduisant à la précipitation de minéraux lorsque les eaux deviennent sursaturées vis-à-vis de ces phases ou à la dissolution des minéraux présents si les eaux deviennent sous-saturées. Par exemple, le calcium est l'une des substances qui est susceptible de précipiter lors de la venue en surface des eaux souterraines. En effet le dégazage du CO₂ entraîne une augmentation du pH et par suite peut engendrer la précipitation de carbonate de calcium.

3.1.2. Les paramètres influençant la mobilité des éléments traces

Les processus de rétention des métaux sont l'adsorption par les particules solides et la précipitation essentiellement sous formes de carbonates, de sulfures, des phosphates ou d'hydroxydes.

L'affinité relative entre les métaux et les phases solides caractérise les propriétés de rétention ou de mobilité de ces métaux. Certains métaux restent en quantités notables sous formes solubles (bore, strontium,...) et donc mobiles, tandis que d'autre forment des complexes par exemple avec la matière organique (cuivre, plomb,...).

a) Les phases porteuses

L'intensité des propriétés de rétention est spécifique aux métaux mais est également fonction de la quantité des constituants présents dans les sédiments : phases argileuses, substances humiques, sulfures, hydroxydes et oxydes de fer et de manganèse, carbonates,...

Les oxy-hydroxydes de fer et de manganèse sont des acteurs majeurs dans la rétention des métaux du fait de leurs propriétés de surface. La quantité d'ions métalliques adsorbés à la surface des groupes hydroxydes de fer et de manganèse est fortement dépendante du pH car leurs propriétés de sorption sont associées à la présence de charges variables (Sigg et al. 2000). Les oxy-hydroxydes sont sensibles aux variations des propriétés d'oxydoréduction du système et sont déstabilisées en conditions réductrices. Les métaux adsorbés sur ces particules sont alors remobilisés et peuvent être bio-disponibles. Le fer et le manganèse, composants ces phases, sont également remobilisés en solution. Une diminution de pH aura également les mêmes conséquences car les oxy-hydroxydes sont moins stables en conditions acides. Les oxydes de manganèse sont fortement dépendants de l'activité des microorganismes tandis que les oxydes de fer sont susceptibles de se former facilement en milieu abiotique (Gandy et al., 2007).

A l'inverse, les sulfures sont eux susceptibles d'être oxydés lors d'un changement des conditions d'oxydoréduction. Une oxydation est donc susceptible de provoquer le relargage des éléments (As, Se, Ni) sorbés à la surface des sulfures ou bien présents dans la matrice.

La présence d'argiles est un bon indicateur de l'efficacité de la filtration par adsorption et peut ainsi modifier la composition chimique des eaux. Les argiles sont également responsables de la filtration physique grâce à leurs faibles perméabilités. Cependant elles sont responsables de la diminution des échanges sur le plan quantitatif.

La présence de carbonates peut également jouer un rôle dans la filtration des polluants. Les carbonates sont surtout sensibles aux variations de pH, de la pression partielle de CO₂ et de température. Lors d'une diminution de la pression partielle de CO₂, les carbonates peuvent précipiter ou co-précipiter des métaux (FeCO₃, CdCO₃, MnCO₃). A l'inverse, une acidification du milieu va avoir pour effet de relarguer les métaux adsorbés ou co-précipiter suite à la dissolution des carbonates.

La matière organique a un fort pouvoir immobilisateur vis-à-vis des métaux (Calace et al. 2001). Dans les sols et les sédiments, bien que les argiles soient majoritaires, la matière organique contribue fortement à augmenter la CEC. Cependant, la matière organique peut être réduite par les microorganismes en condition réductrice et relarguer les métaux initialement adsorbés (Battin, 1999).

- La nature et la quantité de phases porteuses renseignent sur la capacité de rétention. Selon la présence plus ou moins grande de ces groupes et des affinités respectives des éléments traces avec ces particules, le phénomène de rétention sera plus ou moins important selon l'élément considéré.

- Afin d'évaluer la mobilité des éléments traces peu solubles, il faut prendre en compte d'une part l'affinité entre l'élément et les différentes particules et d'autre part la mobilité de ces dernières. En effet la mobilisation des éléments traces par voie colloïdale est possible si ces phases porteuses sont mobiles. Cette mobilité est favorisée lorsque les propriétés de filtration physique sont faibles (terrains grossiers).

b) Rôle des paramètres physico-chimiques

Chaque élément, selon ses caractéristiques chimiques, a un comportement spécifique. Lorsque le pH et/ou Eh (potentiel d'oxydo-réduction) sont élevés, on peut s'attendre à une bonne rétention des métaux. A l'inverse pour les métaux de transition et métalloïdes (As), présents sous formes d'oxyanions, on voit leurs concentrations augmenter en phase aqueuse avec l'augmentation du pH ou du Eh. Une diminution du potentiel Eh a pour conséquence non seulement la désorption de l'arsenic sur les groupements oxy-hydroxydes de fer mais en plus sa transformation sous forme As^{3+} , forme plus toxique que la forme As^{5+} .

L'alternance des conditions aérobies et anaérobies a tendance à favoriser l'atténuation des polluants d'une manière générale. Mais cette alternance peut aussi mener à la synthèse d'autres polluants (CH_4 , CO_2 , N_2O , NH_4 , phosphore, fer ou manganèse soluble).

On a vu précédemment que la mobilité des métaux peut aussi être augmentée avec la présence d'agent complexant dans les eaux comme les chlorures ou certains composés organiques synthétiques (NTA ou EDTA). La remobilisation par EDTA concerne surtout les éléments liés à la fraction organique comme le cuivre (Mueller, 2000).

Les multiples paramètres intervenant pouvant être liés, ceci montre toute la difficulté de la détermination de la mobilité des éléments traces d'une manière générale.

Définir un taux de rétention spécifique est complexe d'autant plus que l'adsorption est temporaire du fait de la réversibilité du mécanisme. Ainsi, le pouvoir de rétention inclut difficilement l'aspect temporel. Pour les eaux de surface, certains auteurs ont relevés des variations de concentration dans la rivière selon des cycles journaliers ou saisonniers. Par exemple, les concentrations en métaux dissous dans les eaux de surface sont susceptibles d'être plus importantes de nuit que de jour (Gandy et al., 2007). Le pH et le taux d'oxygénation de l'eau varient au cours de la journée ou selon les saisons et modifient les propriétés de rétention des sédiments.

On peut relever une nette différence du comportement du fer et du manganèse vis-à-vis de la majorité des autres métaux. Ils sont en effet particulièrement sensibles aux réactions d'oxydoréduction. Ils précipitent en milieu oxydant sous formes d'oxydes et d'hydroxydes et sont d'autant plus présents en solution que le milieu est réduit. Le fer et le manganèse solubles se retrouvent dès lors principalement où le taux d'oxygénation est plus faible. En milieu réducteur, la concentration en manganèse est contrôlée par la concentration en carbonates ($MnCO_3$). En milieu très oxydant, le

manganèse se présente aussi sous la forme de Mn^{3+} ou Mn^{5+} , formes très peu solubles et donc peu mobiles (Gandy et al., 2007).

3.2. PRESENCE ET MOBILITE DU SELENIUM DANS LES EAUX

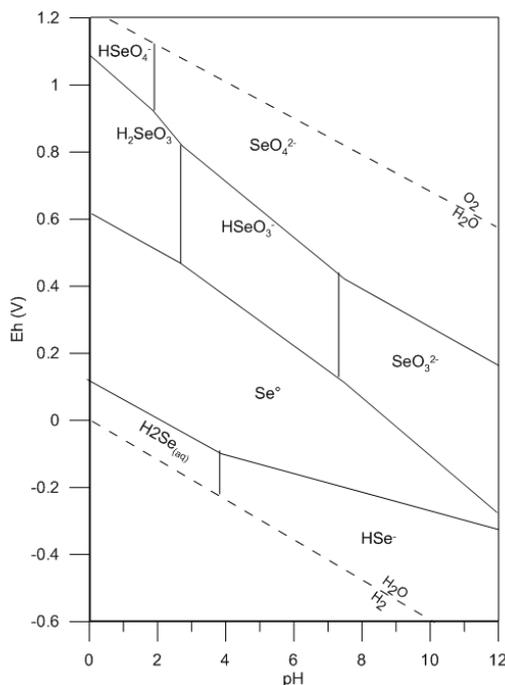
3.2.1. Géochimie du sélénium

Le comportement du sélénium (non-métal, analogue au soufre) dans l'environnement ressemble beaucoup à celui de l'arsenic (métalloïde) et diffère significativement de celui des métaux (Cd, Cu, Zn, Pb). En effet, ces deux éléments voient leur comportement fortement contrôlé par les changements d'état d'oxydation. Ils existent en solution tous deux comme des anions ou bien comme espèces neutres plutôt qu'en tant que cations comme c'est le cas pour les métaux comme le démontre les diagrammes Eh-pH (Illustration 5).

Le sélénium peut exister dans l'environnement sous quatre états d'oxydations différents : séléniate Se(VI), sélénite Se(IV), sélénium élémentaire Se(0) et séléniure Se(-II).

La forme dominante sous condition oxydante est le séléniate (SeO_4^{2-}) qui est une forme similaire aux sulfates (SO_4^{2-}). Lorsque les conditions deviennent plus réductrices, les sélénites apparaissent en solution comme formes intermédiaires ($HSeO_3^-$, SeO_3^{2-}), analogues aux sulfites. Pour ces deux formes, le sélénium est soluble en solution.

Le sélénium élémentaire (Se^0), insoluble, domine sous des conditions très réductrices de manière analogue au soufre élémentaire. Les séléniures peuvent exister sous diverses formes organiques solubles, précipités de séléniures métalliques insolubles (FeSe, PbSe, CuSe) ainsi que sous formes de composés volatils.



Source : Plant et al., 2005

Illustration 5 : Diagramme Eh-pH pour les espèces du sélénium

La solubilité et la mobilité du sélénium dans les eaux naturelles est donc contrainte par la spéciation du sélénium déterminée par le potentiel d'oxydoréduction du milieu considéré et le pH (Illustration 5).

Dans des conditions alcalines et oxydantes, les sélénates sont stables ; ils sont réputés particulièrement solubles. Toujours en conditions oxydées, les sélénites dominent pour des pH > 9, tandis que les bisélénites dominent pour un pH entre 3 et 9, ces deux espèces étant solubles.

L'acide sélénieux est rencontré dans les eaux aérobies faiblement oxydantes. Pour des pH inférieurs à 7 et dans des conditions légèrement réductrices, le sélénium élémentaire est favorisé, par exemple par réduction des sélénites.

En plus des conditions acido-basiques et redox, d'autres paramètres influencent la spéciation du sélénium. Par exemple, la présence de nitrate (NO_3^-) dans les eaux, mais également dans les sols et les sédiments, retarde la réduction des sélénates (Neal, 1995). L'interaction des nitrates sur le comportement du sélénium est également suggérée dans les travaux de Gates et al. (2009). En effet cette étude montre une influence des nitrates sur la présence de sélénium dans les eaux. Ceci devra être confirmé par des études ultérieures mais les auteurs proposent l'hypothèse que les nitrates émis et transportés par la fertilisation et l'irrigation entraînent la dissolution du sélénium des formations géologiques et du sol. Sur le terrain, cette tendance est observée à partir de 10 mg.l^{-1} de nitrates dans les eaux. Les mécanismes impliqués sont liés à l'inhibition de la réduction par la présence de nitrates et à l'impulsion de la

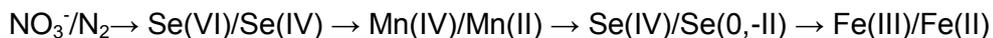
dissolution oxydante des dépôts argiles (shale deposit). L'auteur propose également que la matière organique en solution joue le même rôle que les nitrates avec une influence sur le sélénium à partir de 7 mg.l^{-1} .

Les prédictions thermodynamiques telles que illustrées par les diagrammes Eh-pH ne sont généralement pas directement applicables à un système naturel. En effet, les réactions d'oxydoréduction sont cinétiquement lentes et les activités microbiologiques ne rendent le système que rarement à l'équilibre. Ainsi, des études ont été réalisées sur la spéciation du sélénium en fonction du Eh et du pH.

On citera notamment les travaux de Masscheleyn et al. (1990 et 1991) qui ont défini les conditions de prédominance du sélénium dans une suspension de sédiment :

- A 450 mV, le séléniate est l'espèce prédominante avec une dépendance du pH, la dominance augmente avec le pH ($> 7,5$).
- A 200 mV, le sélénite est majoritaire
- A 0 mV, le sélénite est toujours majoritaire
- A -200 mV seuls le sélénium élémentaire et le séléniure sont détectés, leur solubilité est faible est contrôlée par des sulfures de Fe-Se.

Ainsi, à partir des études réalisées, Darcheville (2008) propose la séquence de réduction suivante lors d'une transition oxygène / anoxique d'un sol ou d'un sédiment :



Cette succession permet de définir les associations possibles dans les eaux. Par exemple, la présence de nitrates dans les eaux pourra être associée à la présence de séléniates, tandis que la présence de Manganèse en solution sous forme soluble *i.e.* Mn(II) sera associée à la présence de sélénite. La présence de fer en solution sous forme soluble (Fe^{2+}) sera indicateur de la présence potentielle du sélénium à l'état réduit Se(0,-II) *i.e.* insoluble.

Ces études ont également mis en évidence que d'un point de vue cinétique, les réactions d'oxydation sont plus lentes que celles de la réduction. Toutefois, ces études ont été réalisées dans des matériaux naturels contenant des microorganismes. Ainsi, ces résultats incluent le rôle catalyseur des microorganismes vis-à-vis de l'ensemble des réactions mises en jeu et notamment lors de la réduction de Se(VI) et Se(IV) (Plant et al. 2005).

3.2.2. Occurrences du sélénium dans les systèmes naturels

Dans les roches, le sélénium peut être incorporé aux sulfures de fer (chalcopyrite et pyrite) dans des conditions réductrices. Le sélénium peut également être rencontré sous forme élémentaire (native). Il a également de forte affinité avec la matière organique (sous forme solide et aqueuse). Dans les charbons et les horizons riches en matière organique les concentrations en sélénium sont comprises entre 1 et 20 mg.kg^{-1} (Plant et al. 2005). On rencontre également du sélénium dans les formations argileuses des sédiments, en raison de la présence d'oxydes de fer et d'autres phases

porteuses susceptibles d'immobiliser le sélénium. On rencontre ainsi jusqu'à 600 mg.kg⁻¹ de sélénium dans les black shales où le sélénium est présent sous forme de composés organiques ou adsorbés. La présence de sélénium (jusqu'à 300 mg.kg⁻¹) a également été reportée dans des roches phosphatées (Plant et al. 2005).

Dans les sols et les sédiments, la présence de sélénium est fortement corrélée à la présence de sélénium dans les roches mères. De plus, les sols plus fortement concentrés en sélénium ont tendance à être rencontrés dans les secteurs minéralisés et pour des sols mal drainés. Les concentrations relativement faibles sont trouvées dans les sols bien drainés dérivés des roches carbonatés et gréseuses (Plant et al. 2005). Par ailleurs, il a été estimé que dans les sols, le sélénium pouvait être présent jusqu'à 50% sous forme organique. Dans les sols, la biodisponibilité du sélénium est contrôlée par des facteurs incluant, le pH et les conditions d'oxydo-réduction, la spéciation, la texture du sol, la minéralogie du sol, la teneur en matière organique et la présence d'ions compétiteurs. Malgré des concentrations parfois élevées dans les sols (> 1 mg.kg⁻¹), la quantité de sélénium soluble est généralement basse (< 0,1 mg.kg⁻¹). En France, des sols du Nord ont mis en évidence des teneurs en sélénium de l'ordre de 0,1 à 1,4 mg.kg⁻¹ (Darcheville, 2008) sans pour autant donner l'origine.

Le sélénium peut être ajouté dans les sols via les pratiques agricoles. En effet, le sélénium est un constituant trace des fertilisants phosphatés et des fongicides. Cet apport peut également être fait sous forme d'épandage de boue de stations d'épuration (environ 1 mg.kg⁻¹ de sélénium) ou de fumier (Plant et al. 2005). Les activités industrielles comme la combustion de charbon, le raffinage du cuivre et la fabrication des semi-conducteurs contribuent également à l'augmentation en sélénium dans l'environnement (Darcheville, 2008).

La concentration en sélénium dans les eaux naturelles est très basse, souvent inférieure à 1 µg.l⁻¹. Ainsi le sélénium pose rarement un problème de santé publique. Cependant dans des régions séléniées, des concentrations atteignant 275 µg.l⁻¹ en Chine, 1 000 µg.l⁻¹ dans le Montana et jusqu'à 2000 µg.l⁻¹ dans certains lacs américains (Plant et al. 2005).

Dans les eaux de surface, rivières et lacs, les sélénates (Se^{VI}) sont faiblement adsorbés sur les oxydes et les argiles à pH neutre. Ainsi, l'oxydation de Se^{IV} en Se^{VI} entraîne une mobilité du sélénium persistante dans les eaux. De fortes concentrations seront ainsi rencontrées dans les eaux de drainage issues des secteurs agricoles arides ou bien dans les secteurs présentant des roches séléniées (Black shales). Dans les lacs, on note également des facteurs d'enrichissement liés à l'évaporation (Plant et al. 2005).

Dans les eaux souterraines, les concentrations en sélénium sont également basses, généralement inférieures aux limites de détection. De façon générale, les concentrations tendent à être plus élevées dans les eaux souterraines bien oxygénées en raison de la plus forte mobilité du sélénium sous forme Se(VI) qui est moins sensible aux phénomènes d'adsorption que Se(IV). Les plus fortes concentrations en sélénium sont rencontrées dans des eaux souterraines des secteurs arides et semi-arides comme conséquences de l'évaporation. Dans certains aquifères, le sélénium est

corrélé avec la salinité des eaux, vraisemblablement du fait d'un enrichissement par évaporation. Les eaux souterraines présentant des teneurs inférieures à $1 \mu\text{g.l}^{-1}$ en régions sélénées sont probablement sous conditions réductrices où le sélénium est présent sous forme moins mobile, Se(IV) (Plant et al. 2005).

3.2.3. Chemin réactionnel et comportement du sélénium

La dissémination du sélénium dans l'environnement peut être contrôlée par des processus impliquant l'altération des roches, les interactions eau-roche et l'activité microbiologique.

Dans les environnements oxydants à modérément réducteurs, où le sélénium est présent sous forme de sélénates (Se+VI) ou de sélénites (Se+IV), la distribution du sélénium entre la phase liquide et solide est gouvernée par les processus d'adsorption.

Dans les conditions réductrices, où le sélénium est principalement présent à l'état élémentaire (Se_0) ou de séléniure (Se-II), la précipitation-dissolution des phases solides notamment les sulfures gouverne alors la solubilité du sélénium. Celle-ci étant faible pour ces espèces, la mobilité du sélénium est très faible. L'altération et l'oxydation de ces phases conduiront donc au relargage du sélénium dans l'environnement.

Le charbon peut également être une source de sélénium lors de l'oxydation ou suite aux retombées atmosphériques après combustion.

Les principales phases minérales de rétention du sélénium étudiées sont les oxyhydroxydes métalliques, les argiles et la calcite. Tandis que les principaux facteurs qui les contrôlent sont la spéciation du sélénium (forme chimique) et le pH. Ainsi, la forme oxydée du sélénium Se(VI) est faiblement adsorbée tandis que les sélénites Se(IV) sont fortement adsorbés dans des conditions de pH neutres notamment sur les oxyhydroxydes de fer. Les pH acides à neutre favorisent la sorption d'anions tels que les sélénates et les sélénites. Pour les sélénates, le maximum d'adsorption est observé pour des pH compris entre 3 et 5 et diminuent avec l'augmentation du pH, pour s'annuler pour des pH supérieurs à environ 7,5. Pour les sélénites, le maximum d'absorption est observé entre 3 et 7 puis diminue avec l'augmentation du pH pour s'annuler au-delà d'un pH d'environ 9,5.

Le processus d'adsorption est également sensible à la présence d'ions compétiteurs susceptibles d'empêcher la sorption notamment les sélénates dont l'adsorption est limitée en présence de fortes teneurs en sulfates. Ces conditions sont donc favorables au transport du sélénium sous forme Se(VI) .

La sorption du sélénium sur les composés organiques (substances humiques ou acides organiques) a été moins étudiée. On notera qu'il est possible de considérer deux types d'interactions entre le sélénium et les composés organiques : (i) soit directe, (ii) soit indirecte via des phases minérales (oxydes métalliques).

4. Les points de prélèvement

4.1. CRITERES DE SELECTION DES POINTS DES PRELEVEMENTS

La sélection des points d'eau à étudier dans le cadre de cette étude est présentée dans le rapport précédent (Gourcy et al., 2009). Quelques points importants sont repris ici.

4.1.1. Introduction

Pour atteindre son objectif le projet s'attachera à étudier les processus physiques et géochimiques qui permettent la mobilisation du sélénium. Pour cela il est nécessaire d'utiliser des méthodes qui permettront :

- la connaissance des associations minérales et organiques avec le sélénium par analyses minéralogiques et chimiques sur les phases minérales constitutives de la roche.

- la connaissance des conditions physiques et chimiques du milieu, des interactions entre différentes masses d'eau afin de comprendre les facteurs qui expliquent en partie les variations de concentrations en sélénium dans les eaux. Deux campagnes (hautes eaux et basses eaux) de prélèvements et d'analyses chimiques, isotopiques et de gaz dissous permettra d'enrichir la banque de données utile à l'établissement de corrélation entre paramètres influençant la solubilité et la mobilité du Se dans les eaux.

- la maîtrise de la présence des formes oxydées (sélénite et séléniate) dans les eaux et de la variabilité temporelle de la concentration en sélénium. Une fois en solution, la mobilité du sélénium dépend principalement des états d'oxydation et des formes sous lesquels il se trouve. Une analyse des formes principales du sélénium dans les eaux souterraines au cours d'un cycle hydrologique, des autres éléments chimiques et isotopiques, des paramètres hydrodynamiques permettra de comprendre les processus responsables de la variabilité de cet élément dans les eaux souterraines et de surface.

La localisation des points d'eau souterraine et de surface et des roches collectées durant le projet ainsi que le type de suivi sont indiqués sur l'illustration 27.

4.1.2. Contexte hydrogéologique

Les études antérieures indiquent que, sur le bassin de Paris, le sélénium est majoritairement d'origine naturelle. Les formations qui seraient les plus riches en minéraux porteurs de sélénium sont également les plus riches en matière organique, en argiles et/ou en pyrite. Ces formations sont indiquées en rouge sur l'illustration 6 qui

résume les formations lithologiques du crétacé supérieur (craie) à l'oligocène (calcaire de Beauce) présentes dans le bassin de Paris et concernées par le problème sélénium.

	séries	Etages		
Tertiaire	oligocène	Chattien/ Aquitarien	calcaire de Beauce, molasse cal. d'Etampes	
		Stampien	sables de Fontainebleau marnes à huitre calcaire de Brie Marnes vertes	
	éocène	Ludien	marnes supragypseuses calcaire de Champigny marnes infragypseuses	calcaire de Champigny sens large
		Marinesien	calcaire de St Ouen	
		Auversien	sables de Beauchamp sables d'Auvers	
		Lutétien	marnes , caillasse calcaire grossier	
		Cuisien	argile de Laon sables de Cuise	
	paléocène	Sparnacien	argiles plastiques, lignite	Yprésien
		Thanétien	sables, marnes	
crét.	séno-turonien cénomanién		craie	

Illustration 6 : Résumé des formations tertiaires de la bordure est du bassin de Paris (en rouge les formations riches en matière organique. argiles, pyrite)

4.1.3. Liste des points

La sélection des points a été réalisée suite à une analyse des données existantes. Le premier critère de sélection portait sur la teneur maximale en sélénium qui devait être

élevée. Les points des suivis des installations classées (RRICQ) ont été écartés afin de ne pas prendre en compte des points influencés par l'anthropisation.

La sélection tient également compte de la localisation géographique afin de permettre l'étude sur tous les départements concernés par le problème de sélénium. Les résultats disponibles pour chacun de ces points ont été étudiés plus en détail afin de confirmer l'origine naturelle du sélénium par l'absence d'une corrélation entre les concentrations en sélénium et un autre élément d'origine purement anthropique.

La liste a été croisée avec la liste des points du réseau de surveillance des eaux souterraines du bassin Seine-Normandie afin d'intégrer le plus de points avec un suivi de la qualité.

Les différents niveaux captés, lorsque cette information était disponible, ont également été pris en compte afin d'assurer un suivi dans divers contextes géologiques. Cette liste a été soumise aux membres du comité de pilotage du projet afin de recueillir différents avis sur le choix des points et l'accessibilité des ouvrages.

La liste définitive comporte 19 points d'eau souterraine. Un financement complémentaire de la part du Conseil Général de l'Essonne a permis de rajouter 5 points d'eau pour ce département. Lors de la deuxième campagne de prélèvement quelques points (en gras dans le tableau) ont été ajoutés/remplacés (Illustration 7).

Dpt	Code_BSS	Commune	Lieu-Dit	Aquifère
28	02565X1017/F1AEP	Aunay-sous-Auneau	Le Poirier Rond F1	sables de Fontainebleau
28	02921X0061/FAEP	Sainville	Le Bois des Saules	sables de Fontainebleau
28	02921X0069/FE	Morainville	Les 5 buissons	sables de Fontainebleau
45	02935X1032/F2AEP	Engeville	La Claire	calcaire de Beauce
45	03278X0001/FAEP	Chilleur-aux-Bois	Château d'eau	calcaire de Beauce
45	03282X0010/F	Marsainvilliers	Château d'eau	calcaire de Beauce
45	03285X0063/F	Laas	Les ruelles	calcaire d'Etampes
51	01318X0042/SAEP	Marfaux	Les Epinettes	Yprésien
51	01573X0061/SAEP	Boursault	bois chevillet source S2	Yprésien
51	01573X0147/P0	Oeuilly	le Moulin d'en Bas	craie
51	02228X0017/SAEP	Nesle-la-Reposte	Fontaine Galleuse	Yprésien
51	02232X0054/F3	Sezanne	Fontaine du Ve F3	craie
60	01038X0008/P4	Labryere	Les Sablons P4	craie
60	01038X0141/P2	Labryere	Les Sablons P2	craie
77	02213X0020/F2	Amillis	près de l'intersection D112-D15	calcaire de StOuen
77	01865X0003/F1	Jouy-sur-Morin	ancien forage	Champigny et StOuen
77	02213X0019/S1	Beautheil F1	Pres Intersection Aubetin Avec D209	calcaire de StOuen
77	02213X0024/F	Beautheil F2	Pres Intersection Aubetin Avec D209	calcaire de StOuen
78	02185X0002/PE	Sonchamp	Hunière	sables de Fontainebleau
78	02561X0055/F1	Sonchamp	Chatonville	sables de Fontainebleau
91	02574X0084/F	Nainville-les-Roches	Bois carré	Champigny et StOuen
91	02574X0167/F2	Morsang-sur-Seine	Morsang F2	calcaire de StOuen
91	02577X0017/F	Courdimanche-sur-Essonne	Belesba	calcaire de Champigny
91	02577X0065/F	Baulne	Moulin du Gué	calcaire de Champigny
91	02924X0020/F	Saclas	Travida	sables de Fontainebleau
91	02931X0027/F5	La Forêt-Sainte-Croix	FSC5 L'argentière	calcaire de Brie
91	02932X0009/F	Champmotteux	Château d'eau	calcaire de Brie
91	02933X0005/F	Gironville-sur-Essonne	Gironville-sur-Essonne	calcaire de Champigny

Illustration 7 : Liste des points d'eau retenus pour l'étude sélénium

4.2. PRESENTATION DES STATIONS POUR PRELEVEMENTS D'EAU SOUTERRAINE

4.2.1. Chilleurs-aux-Bois (Loiret)

Le point d'eau 03278X0001/FAEP, au château d'eau, est localisé en bordure du village en zone urbaine peu dense (Illustration 8). Le forage d'une profondeur de 75 m capte la nappe des calcaires d'Etampes. Le prélèvement d'eau pour analyse est effectué au robinet en sortie de forage. Les volumes d'eau exploités par la municipalité sont enregistrés de manière hebdomadaire. Il n'est pas fait de mesure du niveau dynamique au puits. Les piézomètres d'Attray (03278X0020/P) et Mainvilliers (02936X2005/PFAEP) permettent une estimation de la variation des hauteurs d'eau de l'aquifère de la Beauce.



Illustration 8 : Zone de protection immédiate du forage de Chilleurs-aux-Bois (département 45, Loiret)

4.2.2. Engenville (Loiret)

Lors de la première campagne de prélèvement le point d'eau de Laas avait été choisi pour prélèvement. Mais ce forage étant à l'arrêt sa vidange avant prélèvement avait été incomplète et les résultats des analyses résultant de ce prélèvement sont peu fiables. Il a donc été décidé pour la campagne d'octobre 2009 de remplacer le point de Laas par celui d'Engenville. Ce forage (02935X1032/F2AEP) du lieu-dit La Claie est d'une profondeur de 61 m et est localisé en sortie de hameau entouré de champs cultivés. C'est le calcaire d'Etampes qui est exploité à l'aide de ce forage.

Les volumes d'eau exploités par la municipalité sont enregistrés de manière hebdomadaire. Il n'est pas fait de mesure du niveau dynamique au forage. Les piézomètres les plus proches, Engenville (03282X0043/S1, calcaire d'Etampes et sables de Fontainebleau) et Césarville (02936X1018/P, calcaire de Beauce)

permettent une estimation de la variation des hauteurs d'eau des aquifères sur ce secteur.

4.2.3. Marsainvilliers (Loiret)

Le point d'eau 03282X0010/F, au château d'eau, est localisé au milieu des champs en bordure de route (Illustration 9). Le forage d'une profondeur de 59 m capte la nappe des calcaires de Beauce (non détaillée). Le prélèvement d'eau pour analyse est effectué au robinet en sortie de forage. Les volumes d'eau exploités par la municipalité sont enregistrés de manière hebdomadaire. Il n'est pas fait de mesure du niveau dynamique au puits. Les piézomètres les plus proches, Engenville (départ.45) (03282X0043/S1, calcaire d'Etampes et sables de Fontainebleau) et Césarville (02936X1018/P, calcaire de Beauce) permettent une estimation de la variation des hauteurs d'eau des aquifères sur ce secteur.



Illustration 9 : Château d'eau au captage de Marsainvilliers (départ.45, Loiret)

4.2.4. Champmotteux (Essonne)

Le point d'eau 02932X0009/F, au château d'eau, est localisé au milieu du village (Illustration 10). Le forage d'une profondeur de 104 m capte la nappe des calcaires de Brie sous les sables de Fontainebleau. Le prélèvement d'eau pour analyse est effectué au robinet en sortie de forage. Les volumes d'eau exploités par la municipalité sont enregistrés de manière hebdomadaire. Il n'est pas fait de mesure du niveau dynamique au puits. Les piézomètres d'Attray (03278X0020/P) et Mainvilliers (02936X2005/PFAEP) permettent une estimation de la variation des hauteurs d'eau de l'aquifère de la Beauce.



Illustration 10 : Le captage de Champmotteux (dép.91, Essonne)

4.2.5. Baulne (Essonne)

Le point d'eau 02577X0065/F, lieu-dit le Moulin du Gué, est localisé vers la rivière Essonne le long de laquelle plusieurs cressonnières sont ou ont été en activité (Illustration 11). Le forage profond de 46,8 m capte la nappe des calcaires de Champigny et, d'après une étude de 1980, traverse également les calcaires de St-Ouen (André et al., 1980). Le forage était artésien au moment de sa construction (1977). Le prélèvement d'eau pour analyse est effectué au robinet en sortie de forage. Le forage est implanté en zone urbanisée. Les volumes d'eau exploités par Veolia sont enregistrés en continu. Les piézomètres d'Attray (03278X0020/P) et Mainvilliers (02936X2005/PFAEP) permettent une estimation de la variation des hauteurs d'eau de l'aquifère de la Beauce.



Illustration 11 : Installation au captage de Baulne (dép.91, Essonne)

4.2.6. Courdimanche-sur-Essonne (Essonne)

Le point d'eau 02577X0017/F, au lieu-dit pré parc de Bel-Esbat, est localisé au milieu du village. Le forage d'une profondeur de 31 m capte les calcaires de Champigny. Le forage est en bordure de la rivière Essonne. Le prélèvement d'eau pour analyse est effectué au robinet en sortie de forage. La chloration a été arrêtée un peu avant le prélèvement. Les niveaux d'eau dans le forage de Boutigny sont enregistrés en continu. Les piézomètres d'Attray (03278X0020/P) et Mainvilliers (02936X2005/PFAEP) permettent une estimation de la variation des hauteurs d'eau de l'aquifère de la Beauce.

4.2.7. La Forêt-Sainte-Croix (Essonne)

Le point d'eau 02931X0027/F5 situé au lieu-dit l'Argentière à la Forêt-Sainte-Croix (départ.91) est un forage de 87m captant l'aquifère du calcaire de Brie (Vernoux et Motteau, 2004). Le prélèvement d'eau est fait au robinet en sortie de forage. Le forage est implanté en zone agricole au centre d'un petit bois. Les volumes d'eau exploités sont enregistrés en continu. Les piézomètres d'Attray (03278X0020/P) et Mainvilliers (02936X2005/PFAEP) permettent une estimation de la variation des hauteurs d'eau de l'aquifère de la Beauce.

4.2.8. Gironville-sur-Essonne (Essonne)

Le point d'eau 02933X0005/F est localisé au milieu du village en bordure de route et à quelques mètres de l'Essonne (Illustration 12). Le forage d'une profondeur de 50 m capte les calcaires de Champigny. Le prélèvement d'eau pour analyse est effectué au robinet en sortie de forage. Les piézomètres d'Attray (03278X0020/P) et Mainvilliers (02936X2005/PFAEP) permettent une estimation de la variation des hauteurs d'eau de l'aquifère de la Beauce.



Illustration 12 : Gironville-sur-Essonne (départ.91) – forage

4.2.9. Morsang-sur-Seine (Essonne)

Le point d'eau 02574X0167/F2 est un forage de 25m captant l'aquifère du calcaire de St. Ouen et sables de Beauchamp (ou Champigny d'après Robaux, 2004) est situé dans un bois proche de la Seine (Illustration 13). Des relations existeraient avec la Seine (Robaux, 2004). Le prélèvement d'eau pour analyse est fait en avril 2009 au robinet en sortie de forage. Du fait des faibles teneurs en sélénium mesurées à ce point en avril il n'a pas été fait de prélèvement en octobre 2009. On dispose de peu d'information sur ce forage. Les piézomètres d'Attray (03278X0020/P) et Mainvilliers (02936X2005/PFAEP) permettent une estimation de la variation des hauteurs d'eau de l'aquifère de la Beauce.



Illustration 13 : Localisation du forage de Morsang-sur-Seine (département 91, Essonne)

4.2.10. Nainville-les-Roches (Essonne)

Le point d'eau 02574X0084/F localisé au lieu-dit le Bois Carré est également appelé Champcueil 3. Le forage profond de 59 m exploite la nappe des calcaires de Champigny et de St-Ouen. Le prélèvement d'eau pour analyse est effectué au robinet en sortie de forage. La chloration est arrêtée au minimum 10 minutes avant le prélèvement. Les piézomètres d'Attray (03278X0020/P) et Mainvilliers (02936X2005/PFAEP) permettent une estimation de la variation des hauteurs d'eau de l'aquifère de la Beauce.

4.2.11. Saclas (Essonne)

Le point d'eau 02924X0020/F situé au lieu-dit Travida à Saclas (dép.91) est un forage de 84 m captant les sables et grès de Fontainebleau et la molasse d'Etrechy. Le prélèvement d'eau est fait au robinet dans la cabane près du château d'eau. Le forage est implanté en zone agricole. Les volumes d'eau exploités sont enregistrés en continu. Les piézomètres les plus proches, Congerville-Thionville (02923X0007/F, sables de Fontainebleau), d'Attray (03278X0020/P) et Mainvilliers (02936X2005/PFAEP) permettent l'estimation des variations de hauteur de la nappe à ce point.

4.2.12. Amillis (Seine-et-Marne)

Le point d'eau 02213X0020/F2 au lieu-dit de l'ancien camp de nomades (Illustration 14) est profond de 55 m et capte une fenêtre étroite des calcaires de St. Ouen (Camart et Campinchi, 1977). Ce forage fait partie des divers forages étudiés dans la vallée de l'Aubetin. Le prélèvement d'eau pour analyse est effectué au robinet en sortie de forage. Sur ce secteur se trouve également un autre forage exploité, le point 02213X0022/F3. Ce forage de 52 m de profondeur capte également le calcaire de St. Ouen. La qualité chimique des deux forages est similaire.



Illustration 14 : Périmètre de protection du forage d'Amillis (dép.77, Seine-et-Marne)

La nappe est captive sous les niveaux de marnes infragypseuses.

Les niveaux d'eau (valeur relative) sont enregistrés sur F1 et F2 en continu. Les variations de la piézométrie de l'aquifère de la nappe de Champigny et St. Ouen sont enregistrées à Bannost-Villegagnon (02218X0033/P6) et Rupereux (02226X0019/S1).

4.2.13. Beautheil F2 (Seine-et-Marne)

Le point d'eau 02213X0024/F (dit Beautheil F2), est situé en bordure de la rivière Aubetin (Illustration 15). Ce forage de 46 m capte les calcaires de St. Ouen. Le prélèvement pour analyse a été réalisé en sortie de forage.



Illustration 15 : Le forage de Beautheil (département 77, Seine-et-Marne) en bordure de l'Aubetin

Un autre forage a moins d'une dizaine de mètres du premier, 02213X0019/S1 (dit Beautheil F1 (département 77)), a également été prélevé en octobre 2010 afin de comparer les concentrations en sélénium de ces deux forages exploités en parallèle (le F2 n'est plus exploité depuis septembre 2009). Ce forage de 48 m capte les calcaires du St. Ouen (avec niveau de gypse de 36 à 38m). Le forage est situé en limite des communes de Beautheil (département 77) et Amillis (département 77) et est donc quelquefois notifié comme le forage Amillis F1.

Les variations de la piézométrie au niveau du calcaire de St. Ouen sont enregistrées à Pézarches (02212X0021/PZ) depuis 2002 et les niveaux du calcaire de Champigny à Bannost-Villegagnon (02218X0033/P6).

4.2.14. Jouy-sur-Morin (Seine-et-Marne)

Le point d'eau 01865X0003/F1, « ancien forage » est profond de 160 m et traverse les calcaires de Champigny et de St Ouen avant d'atteindre la craie (Illustration 16). Ce forage serait crépiné de 16 à 150 m (Abrard, 1937). L'aquifère exploité serait celui de Champigny sens large. Le prélèvement d'eau pour analyse est effectué au robinet en sortie de forage. Sur ce secteur un autre forage est également exploité, le forage 01865X0029/F2. Ce forage de 94 m de profondeur capte les formations du Lutétien uniquement (marnes et calcaires). L'exploitant utilise en permanence ces deux forages et procède à un mélange de ces eaux dont l'une (F1) est riche en sélénium et l'autre (F2) est riche en fluor. Du fait de ce mode de fonctionnement il existe une certaine confusion sur le lieu exact de prélèvement pour analyses et ainsi une forte variabilité

des teneurs en sélénium enregistrées dans ADES. Il existe en fait que très peu de données sur les eaux du forage F1.



Illustration 16 : Local technique du captage de Jouy-sur-Morin (dép.77, Seine-et-Marne)

Les variations de la piézométrie de l'aquifère de la nappe de Champigny et St. Ouen sont enregistrées à Bannost-Villegagnon (02218X0033/P6) et Rupereux (02226X0019/S1).

4.2.15. Labruyère (Oise)

Les forages 01038X0008/P4 et 01038X0141/P2 du champ captant « les Sablons » captent la craie du Sénonien et sont localisés près d'un marécage en bordure d'une zone boisée. Selon l'implantation des forages les eaux souterraines présentent un potentiel redox plus ou moins bas. Sur ce secteur 6 forages disposent de données qualité dans la base ADES. Le P4 a été échantillonné en avril 2009 alors que c'est le P2 qui a été échantillonné en octobre 2009 du fait de maintenance sur du forage P4 à cette période. Le forage P4 est d'une profondeur de 40m dans la craie fissurée sous recouvrement des sables du Thanétien alors que P2 n'est que de 26 m. Les sables (blanc et noirs avec niveaux argileux) du Thanétien (sables de Bracheux) contiennent une nappe en partie captée par certains des forages. D'autres forages seraient implantés dans les alluvions du Thanétien (P1, P2) (Caous et al., 1974). La nappe qui est captive, draine, au sein du Thanétien et des argiles du Sparnacien, des horizons riches en sulfures (pyrite notamment) (Tiriat et Roux, 1966).

Le piézomètre de Sacy-le-Grand (01045X0015/S1, craie picarde) permet l'estimation des variations des niveaux d'eau de l'aquifère concerné.

4.2.16. Aunay-sous-Auneau (Eure-et-Loir)

Le point d'eau 02565X1017/F1AEP, localisé à Aunay-sous-Auneau au lieu-dit le Poirier rond, est exploité par Veolia pour l'alimentation en eau potable d'une population d'environ 1400 habitants. Le forage de 70 m de profondeur capte, entre 43 et 70 mètres les formations de sables de Fontainebleau, calcaires de Brie et sables et grès de Breuillet (Cuisien). La nappe captée est de type semi-captive. Le prélèvement d'eau est effectué au robinet en sortie de forage. Le forage est implanté en zone agricole. Les volumes d'eau exploités sont enregistrés en continu. Le piézomètre le plus proche, la Chapelle-d'Aunainville (02921X0030/P) est de 30 m mais est le plus représentatif de ces formations.

Le forage 02565X1018/F2AEP localisé à quelques mètres du F1 au Poirier Rond capte les calcaires de Brie et un peu des sables de Fontainebleau. La base de données ADES nous permet de savoir que les eaux à ce forage ne montrent pas de concentrations en sélénium supérieures à la limite de détection ($5 \mu\text{g.l}^{-1}$). Pour des valeurs <LD recueillies pour les eaux du point F1, il reste le doute d'une erreur de localisation du forage (confondu avec F2) ou erreur de transcription dans la banque de donnée ADES.

4.2.17. Morainville (Eure-et-Loir)

Le point d'eau 02921X0069/F, situé au lieu-dit les cinq buissons, le Moulin à Vent à Morainville, est un forage de 72m captant les sables et grès de Fontainebleau (Illustration 17). La nappe est captive. Le prélèvement d'eau est fait au robinet en sortie de forage. Le forage est implanté en zone agricole. Les volumes d'eau exploités sont enregistrés en continu. Le piézomètre le plus proche, la Chapelle-d'Aunainville (02921X0030/P) est utilisé pour l'estimation des variations de hauteur d'eau de l'aquifère sur ce secteur.



Illustration 17 : Périmètre de protection du captage de Morainville (département 28)

L'estimation des variations de hauteur de nappe à ce point peut être faite également à partir des données des piézomètres de Sainville (02921X0001/FAEP, sables de Fontainebleau, calcaire de Brie).

4.2.18. Sainville (Eure-et-Loir)

Le point d'eau 02921X0061/FAEP est situé au lieu-dit le bois des Saules à Sainville est un forage de 77m captant les sables et grès de Fontainebleau (Illustration 18). La nappe est captive. Le prélèvement d'eau est fait au robinet « eau brute » de l'installation. Le forage est implanté en zone agricole. Les volumes d'eau exploités sont enregistrés en continu. Le piézomètre le plus proche, Sainville (02921X0001/FAEP) capte les sables de Fontainebleau et calcaire de Brie). L'estimation des variations de hauteur de nappe à ce point peut donc être faite à partir des données de ce piézomètre comme avec les données du piézomètre de Chapelle-d'Aunainville (02921X0030/P).



Illustration 18 : Environnement du captage de Sainville (département 28, Eure-et-Loir) en Beauce

4.2.19. Boursault (Marne)

La source captée à Boursault (01573X0061/SAEP) est localisée juste au-dessus du forage d'Oeuilly au lieu-dit Bois Chevillet (Illustration 19). Dans le secteur il existe plusieurs niveaux imperméables entraînant la formation de lignes de sources. Les formations d'argiles à lignite du Thanétien sont particulièrement propices à la formation de sources (David et Lejeune, 2001). La source provenant des niveaux sableux du Cuisien et du Thanétien et surmontée de limons argileux et loessiques et/ou de calcaires du Barthonien (Chabart et al., 2005 ; Mardhel et Chabart, 2008) est captée en amont d'un verger dans un réservoir. Le prélèvement pour analyse est effectué sur le robinet de droite (S2) avant chloration.



Illustration 19 : Localisation du lieu de prélèvement des échantillons d'eau à Boursault (départ.51, Marne)

Il n'existe pas d'enregistrement des débits de la source.

Il existe à Boursault (départ.51) une autre source, au lieu-dit la Murée (01573X0063/SAEP) présentant les mêmes caractéristiques (origine de l'eau) que la source de Bois Chevillet et dont les eaux présentent également de fortes teneurs en sélénium.

4.2.20. Marfaux (Marne)

Le point d'eau 01318X0042/SAEP est une source située au lieu-dit les Epinettes en bordure de bois. Le prélèvement est fait au niveau du réservoir localisé dans le village (Illustration 20). La source émerge des sables Cuisien (Chabart et al., 2006 ; Mardhel et Chabart, 2008). Le prélèvement d'eau pour analyse est fait au robinet en sortie de tuyau. Il n'existe pas de piézomètre à proximité de cette source. Le niveau d'eau n'est pas régulièrement mesuré.



Illustration 20 : Le réservoir du captage de Marfaux (département 51, Marne)

4.2.21. Nesle-la-Reposte (Marne)

Le point d'eau 02228X0017/SAEP situé au lieu-dit Fontaine Galleuse est une source au contact entre les calcaires lacustres du Lutétien et les grès lustrés du sommet de l'Yprésien (Kerjean M., 1983). La source est aménagée pour permettre l'utilisation des eaux souterraines pour alimentation de quelques communes. Le prélèvement d'eau pour analyse est fait au robinet en sortie de forage. Le forage est implanté près du ruisseau Noxe (Illustration 21).



Illustration 21 : Périmètre de protection du captage de Nesle-La-Reposte (département 51, Marne)

4.2.22. Oeuilly (Marne)

Le point d'eau 01573X0147/P0 est situé en bord de route à proximité de la rivière Marne au lieu-dit le Moulin d'en Bas en pied de coteaux. Ce forage de 30 m capte la craie du Campanien sous les alluvions semi-perméable à matrice argileuse de la Marne. Les alluvions et la craie forment un aquifère unique. Les sables, argiles et marnes de l'Eocène formant les coteaux produisent des colluvions importantes (Morfaux et Puyoo, 1981). Afin d'éviter les arrivées des eaux des alluvions, moins protégées et plus riches en nitrates et fer, deux autres forages ont été construits dans les alluvions à proximité du P0 (Morfaux, 1981). Ces forages sont pompés en même temps que le forage dans la craie ce qui permet de limiter les phénomènes de drainance. Le prélèvement d'eau pour analyse est fait au robinet en sortie de conduite (Illustration 22). Le piézomètre le plus proche, Reims (01322X0049/PZADER), capte l'aquifère de la craie à une profondeur de 24 m. Il permet une estimation de la variation à grande échelle de temps de cet aquifère.

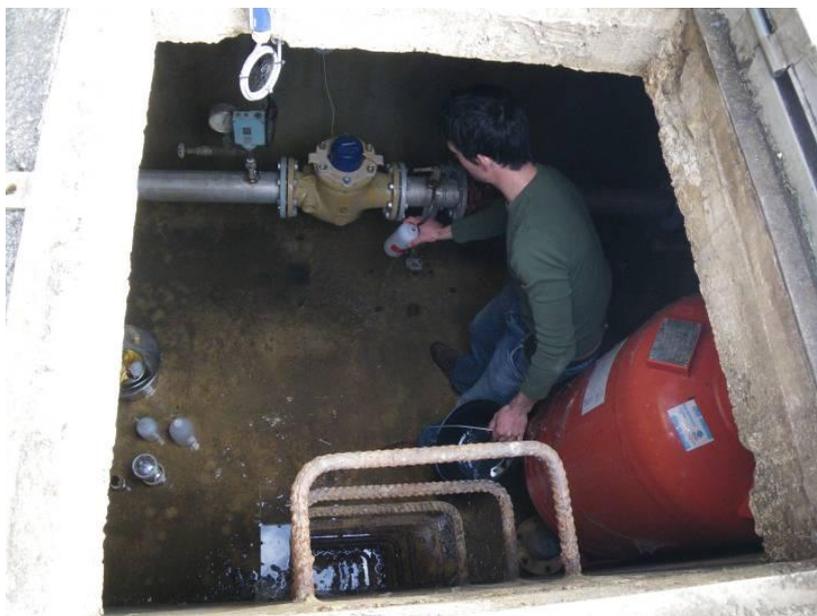


Illustration 22 : Prélèvement d'eau au captage d'Oeuilly (département 51, Marne)

4.2.23. Sézanne (Marne)

Le point d'eau 02232X0054/F3 situé au lieu-dit la Fontaine du Vé est un forage de 36 m de profondeur dans la craie fissurée du Sénonien (Illustration 23). Le prélèvement d'eau pour analyse est fait au robinet en sortie de forage. Le forage est implanté en sortie de l'agglomération de Sézanne.



Illustration 23 : Périmètre de protection immédiat du captage de Sézanne

4.2.24. Sonchamp (Yvelines)

Le forage de Sonchamp (02185X0002/F, La Hunière) prélevé en avril et octobre 2009 est localisé en forêt de Rambouillet. Lors de la campagne d'octobre un autre forage (02561X0055/F1, Chatonville) intéressant a été identifié. Les deux forages ont également fait l'objet d'un prélèvement en basses eaux afin de comparer les résultats sur ces deux sites. Le forage 02185X0002/F de 47,8m de profondeur capte les sables de Fontainebleau (André, 1983). Le point 02561X0055/F1 de 50 m capte les sables de Fontainebleau et arkose de Breuillet. Une synthèse hydrogéologique de ce secteur a été réalisée récemment (Vicelli et al., 2008).

Le piézomètre de Chapelle-d'Aunainville (02921X0030/P) est utilisé pour l'estimation des variations de hauteur d'eau de l'aquifère sur ce secteur.

4.3. LES STATIONS DE SUIVI DES EAUX DE SURFACE

Trois cours d'eau, la Marne, l'Essonne et l'Aubetin, à proximité d'une station de forage présentant des concentrations en sélénium élevées ont été sélectionnées pour un suivi mensuel permettant d'estimer les relations entre les eaux de surface et les eaux souterraines.

4.3.1. Marne à Oeuilly (dép.51)

Le prélèvement de la rivière Marne est effectué à proximité du point d'eau 01573X0147/P0 d'Oeuilly. L'eau est prélevée en bordure de rive dans le courant à l'aide d'une perche (Illustration 24). Les niveaux d'eau (et débits) de la Marne sont enregistrés en continu à la station de la Ferté-sous-Jouarre (dép. 77, station numéro

H5321010) durant l'année 2009. Les données 2010 ne sont pas disponibles. Entre Oeuilly et la station de mesure deux affluents rejoignent la Marne, la Semoigne et le Surmelin.



Illustration 24 : Prélèvement dans la rivière Marne à Oeuilly (département 51)

4.3.2. L'Aubetin à Beauthel (département 77)

La station de prélèvement sur l'Aubetin est localisée à une dizaine de mètres du point d'eau 02213X0024/F. Le prélèvement est effectué à la main depuis le bord. La rivière était à sec sur la période août-octobre 2009.

Les niveaux d'eau sont mesurés en continu depuis 2008 à la station de Pommeuse (station numéro H5743040) juste en amont de la jonction de cette rivière avec le Grand Morin. Cette station est localisée à 13 km en aval de Beauthel (département 77).

4.3.3. L'Essonne à Gironville-sur-Essonne

Le prélèvement d'eau est effectué dans le village de Gironville-sur-Essonne (département 91) en face du forage 02933X0005/F en rive gauche de l'Essonne (Illustration 25). Le prélèvement est effectué à l'aide d'une perche. Les débits de la rivière Essonne sont mesurés en continu sur la station de Guigneville-sur-Essonne (station numéro H4022020) et de Ballancourt-sur-Essonne (H4042010). Les deux stations sont localisées respectivement à 13 et 19 km en aval de Gironville. Sur ce tronçon la Juine rejoint l'Essonne.



Illustration 25 : La rivière Essonne à Gironville-sur-Essonne (départ.91)

4.4. LES PRELEVEMENTS DE ROCHES

Des informations ont été recueillies par l'Agence de l'Eau Seine-Normandie et Veolia sur la réalisation récente de forages dans le secteur d'étude et recoupant les formations pressenties comme enrichies en sélénium (marnes vertes, argiles vertes et sables du Cuisien, marnes infra ou supragypseuses, sables de Fontainebleau).

Trois forages en cours de réalisation ont été signalés au nord de la région parisienne à Pantin (75) et Baillet-en-France (95) et dans l'Essonne à Itteville. L'existence de débris (cuttings) d'un forage récent dont les premières eaux extraites ont montré de fortes concentrations en sélénium a également été communiquée sur la commune de La Forêt-Sainte-Croix (Essonne).

Dans un premier temps, les niveaux du calcaire de Champigny (Ludien), marnes blanches de Pantin (Ludien) et argiles vertes (Stampien inférieur) ont été récupérés pour le forage de La Forêt-Sainte-Croix (départ.91). Les calcaires de Brie (Stampien), marnes vertes et marnes infragypseuses (Ludien) du forage d'Itteville et les sables fins, argiles et sables très fins des formations de l'Yprésien du forage des Epinettes à Baillet-en-France ainsi que toute la colonne stratigraphique allant de l'Yprésien au Supraludien du forage de reconnaissance de Pantin ont été collectés.

Parmi ces échantillons les marnes vertes et marnes infragypseuses du forage d'Itteville et les calcaires de Champigny, marnes blanches et bleues et argiles vertes du forage de la Forêt-Sainte-Croix (départ.91) ont été choisis dans un premier temps pour une analyse chimique et minéralogique.

Après une première analyse des données, il a été décidé de collecter également les niveaux des sables de Fontainebleau, les lignites utilisés en épandage en Champagne, des gypses et d'autres niveaux réducteurs comme les argiles de Laon ou la molasse du Gâtinais.

Le 11 août 2010 ont ainsi été collectés des argiles ligniteuses du Sparnacien dans la carrière de Châlaudre-la-Petite (Dép.77), du sable noir ligniteux des faciès sableux Yprésiens au contact des argiles du Sparnacien dans la carrière « la Queue du Renard » à Montpothier (Dép.10), des argiles noires du Sparnacien au contact des sables cuisiers de la sablière du Mont Berru (Dép.51) et du calcaire vers le village de Mareuil-les-Meaux (Dép.77).

Un échantillon du niveau des argiles noires sparnaciennes du sondage PZ20 réalisé en 2007 sur le site de Montreuil-sur-Epte (Dép.95) a également été récupéré pour analyse.

Ce sont donc 10 roches qui ont été collectées sur le bassin de Paris pour analyse (Illustration 26).

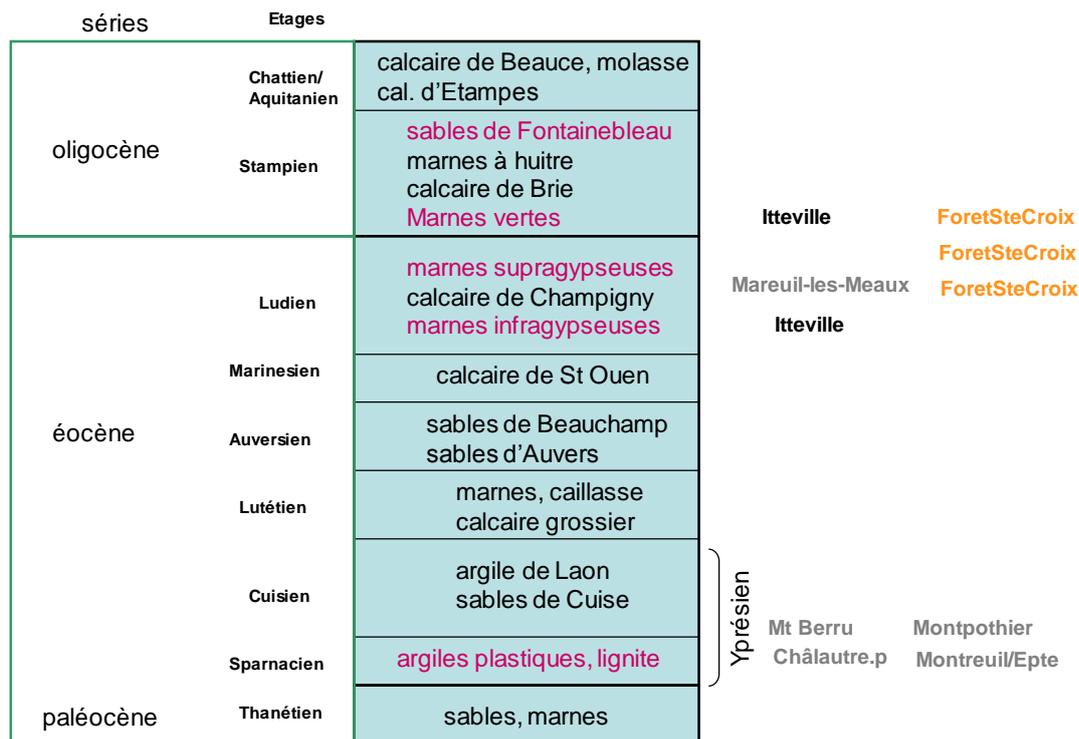


Illustration 26 : Localisation dans l'échelle stratigraphique des échantillons de roches et cuttings de forages

4.5. PROGRAMME DE MESURES

4.5.1. La campagne d'avril 2009 de collecte des eaux souterraines et de surface

La campagne de prélèvement « hautes eaux » s'est déroulée du 6 au 10 avril 2009. Le point de l'Oise (Labruyère) n'a pu être prélevé que le 22 avril. Deux points sélectionnés ne sont pas accessibles ou ne présentent pas des conditions de prélèvements permettant une analyse chimique, isotopique et des gaz dissous : Laas (départ.45) et Jouy-le-Châtel (départ.77). Un point complémentaire a été prélevé le 22 avril. Il correspond à l'eau prélevée au cours de l'essai de pompage du nouveau forage des Epinettes (Baillet-en-France, départ. 95) et dont les cuttings de forage sont également disponibles pour analyses. Au total 29 points d'eau ont été prélevés lors de cette campagne, incluant 3 rivières.

Les paramètres physico-chimiques de terrain mesurés sont la température, le pH, la conductivité électrique, le potentiel redox et l'oxygène dissous.

Des prélèvements ont été réalisés en vue des analyses suivantes :

- ions inorganiques dissous, Ca, Mg, K, Na, HCO₃, CO₃, Cl, SO₄, NO₃, NH₄, NO₂, Mn, PO₄, B, Ba, F, Fe, Li, Pb, Setotal, SiO₂, Sr et U
- teneurs en sélénium avec spéciation Se(IV) et Se(VI)
- carbone organique dissous (COD) et carbone organique total (COT)
- isotopes stables ²H et ¹⁸O de l'eau
- δ³⁴S et δ¹⁸O des sulfates
- concentrations en CFC-11, CFC-12, CFC-113

4.5.2. La campagne d'octobre 2009 de collecte des eaux souterraines et de surface

La campagne de prélèvement « hautes eaux » s'est déroulée du 6 au 20 octobre 2009. Quatre points nouveaux par rapport à la campagne d'avril ont été prélevés ; Engenville (départ.45), Labruyère P2bis (départ.60), Sonchamp/Chatonville (départ.78) et Beauthail F1 (départ.77). Le point de Labruyère F4 (départ.60) n'a pas pu être prélevé. Au total 27 points d'eau ont été prélevés en vue d'analyses.

Les paramètres mesurés et analysés sont les mêmes que lors de la campagne d'avril 2009. Des mesures de SF₆ ont été réalisées en plus des mesures de CFC pour Jouy-sur-Morin (départ.77), Sonchamp/Chatonville (départ.78), Courdimanche-sur-Essonnes (départ.91) et Gironville-sur-Essonnes (départ.91). Les isotopes du sulfate n'ont pas été analysés.

4.5.3. Le suivi mensuel

Un suivi de la qualité chimique, isotopique et des gaz dissous a été réalisé sur la période avril 2009 - mars 2010. Les stations sélectionnées pour ce suivi sont les trois rivières et les stations en bordure de rivière Beauthel F2 (départ.77), Oeuilly (départ.51) et Gironville-sur-Essonne (départ.91). A ces points s'ajoute les stations de Morainville (départ.28), Courdimanche-sur-Essonne (départ.91), Champmotteux (départ.91) et Marsainvilliers (départ.45). Le programme analytique pour ce suivi inclut les éléments majeurs et traces dissous (voir liste en 4.4.1), le COT, Se(IV) et Se(VI), les isotopes stables de la molécule d'eau et la datation par analyse des CFC-11, CFC-12 et CFC-113. Du fait de la similitude des concentrations en COT et COD il a été décidé, à partir de novembre 2009 de ne plus réaliser l'analyse du COD.

Lors de la campagne de juillet 2009 une analyse des terres rares (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) a été ajoutée au programme de mesure.

Les points de Courdimanche-sur-Essonne (départ.91) et Champmotteux (départ.91) sont des points complémentaires dont le suivi est en partie financé par le Conseil Général de l'Essonne et le suivi mensuel n'inclut pas les isotopes stables de la molécule d'eau, la datation par CFC et le COD. Pour ces points et ces paramètres, la mesure est uniquement trimestrielle.

4.5.4. Analyses des roches

Pour chaque échantillon de roche ou cuttings de forage une analyse chimique complète a été réalisée. L'analyse chimique de roches est effectuée après attaque à l'acide du matériel solide. Les éléments mesurés sont : Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, C, CEC (capacité d'échange cationique), CaO, Cd, Ce, Co, Cr, Ct, Cu, FeO₃, K₂O, La, Li, MgO, MnO, Mo, Na₂O, Nb, Ni, P₂O₅, PF (perte au feu), PP (perte de poids), Pb, S, SO₄, Sb, Se, SiO₂, Sn, Sr, TiO₂, U, V, W, Y, Zn, Zr.

Pour les échantillons collectés en 2009 (deux échantillons d'Itteville (départ.77) et trois cuttings de la Forêt-Sainte-Croix (départ.91), une analyse par diffractométrie aux rayons X a également été réalisée. La fraction cristallisée des échantillons est déterminée par diffractométrie des rayons X à partir de leur diagramme de poudre. Cette technique est surtout qualitative et ne peut donner qu'une indication semi-quantitative. Le seuil de détection est de l'ordre de 5%, mais peut largement varier en fonction de la nature des différentes phases. Une phase dite « amorphe aux rayons X » peut être : une phase non cristallisée ou une phase cryptocristalline.

L'analyse par microscope à balayage (MEB) avait pour but de déterminer plus précisément les minéraux porteurs de sélénium. L'analyse a été faite sur des lames minces préparées à partir des trois échantillons ayant montré une concentration en sélénium élevé : marnes blanches et argiles vertes de La Forêt-Sainte-Croix et marnes de l'infraludien d'Itteville.

4.5.5. Autres données disponibles

Les stations d'eau souterraine et de cours d'eau pour lesquelles il existe des chroniques longues et fiables de concentration en sélénium dans les eaux ont également été utilisées dans le cadre de cette étude (chapitre 7.4). Le suivi à ces points est financé par les exploitants (Veolia à Itteville et SNE sur l'Aubetin) et soutenus par divers organismes d'état (ARS, Conseil Généraux,...). Les fréquences, limites de quantification et paramètres mesurés sont variables selon les objectifs propres à chacun de ces suivis. Ainsi les données collectées sont qualitativement et quantitativement disparates.

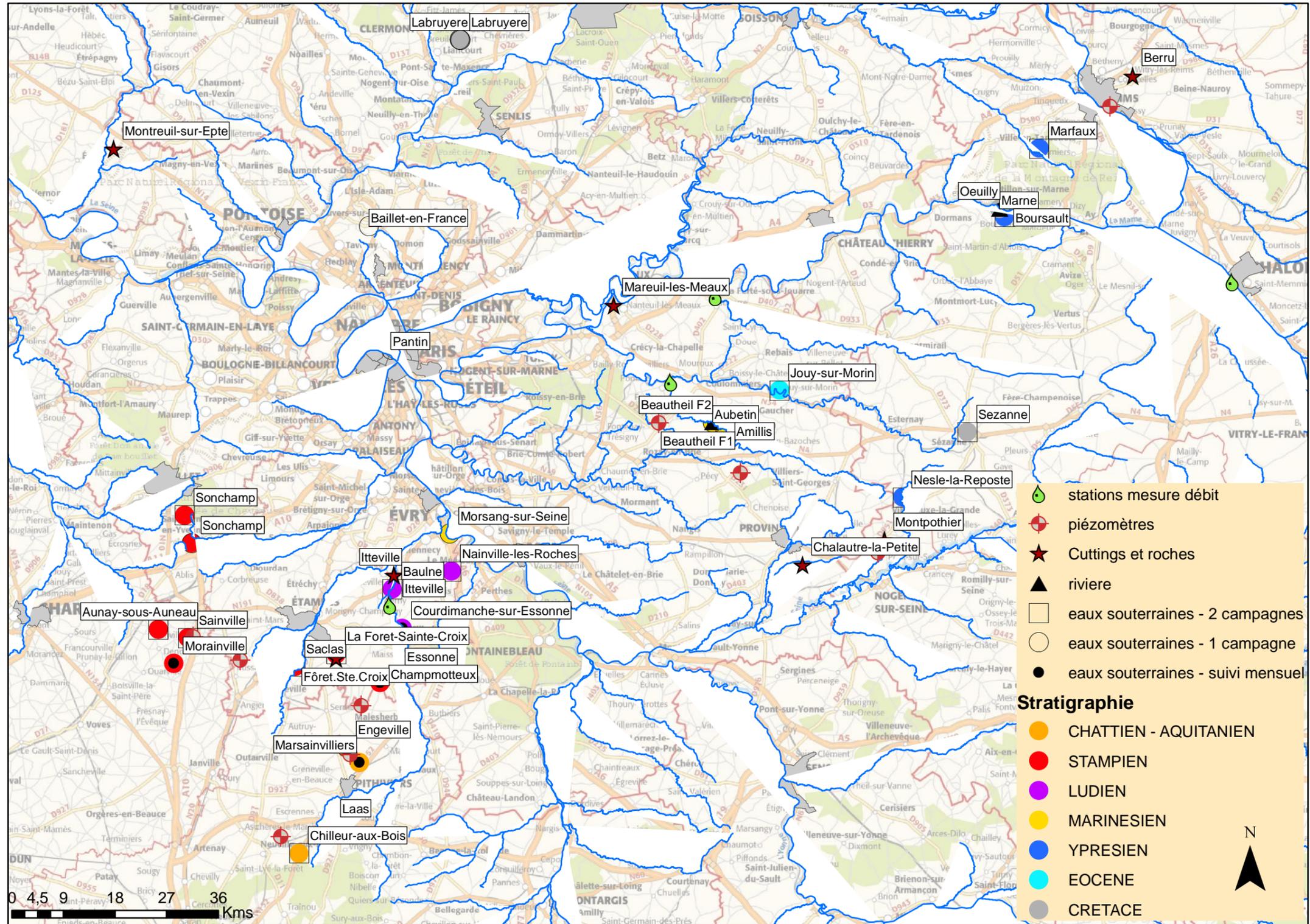


Illustration 27 : Localisation des points de prélèvements des eaux souterraines, des eaux de surface et des roches/cuttings, indication des niveaux stratigraphiques renseignés dans la BSS pour les forages considérés, localisation des stations de mesure de débit des rivières et des piézomètres utilisés pour l'étude

5. Résultats des campagnes hautes eaux et basses eaux

5.1. PRESENTATION DES RESULTATS

Les tableaux simplifiés des résultats des analyses réalisées au laboratoire du BRGM sur les eaux collectées en basses et hautes eaux se trouvent en Annexe 1. Les résultats bruts (fiches laboratoires) sont donnés dans le CD-ROM joint à ce rapport.

On observe sur deux stations localisées au sud de la zone d'étude, Attray (03278X0020/P ; dép.45) et plus au nord, Bannost (02218X0033/P6 ; dép.77) que selon les aquifères captés et le secteur les variations interannuelles peuvent être plus importantes que les variations saisonnières. Dans les deux cas les périodes de « hautes eaux » et « basses eaux » correspondent bien, en 2009, aux mois d'avril et d'octobre respectivement (Illustration 28).

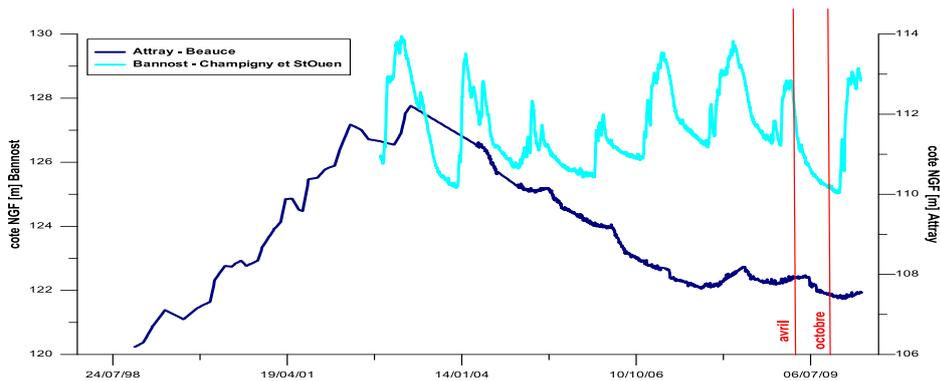


Illustration 28 : Localisation des campagnes 2009 de hautes eaux (avril) et basses eaux (octobre) selon la piézométrie de deux stations de la zone d'étude

Du fait d'une faible variabilité saisonnière de la chimie des eaux souterraines les résultats des deux campagnes sont représentées avec un même figuré sur les illustrations suivantes.

Le pH des eaux souterraines est compris entre 6,81 (Jouy-sur-Morin, dép.77) et 7,84 (Beautheil F2, dép.77). Les eaux de rivières présentent comme attendu du fait des équilibres calco-carbonatés un pH plus élevé compris entre 8 (Essonne) et 8,54 (Aubetin). Les pH mesurés sont des valeurs classiques pour des aquifères de type sédimentaire à dominante carbonaté.

La conductivité est comprise entre $363 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Sonchamp/Chatonville, dép.78) et $884 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Labruyère F4, dép.60) pour une moyenne de $575 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. On a donc affaire à des eaux de minéralisation moyenne.

La température des eaux souterraines varie de 9,2 °C (Boursault, dép.51 en avril 2009) à 14,7 °C (Courdimanche-sur-Essonne, dép.91)). La différence des moyennes de température entre avril et octobre 2009 est de 0,3 °C (12,6 °C et 12,9 °C). Les plus fortes variations entre avril et octobre sont observées pour Marfaux (Dép.51) (+2,4 °C) et Boursault (+2,1 °C), deux sources des sables de Cuise. Les eaux de surface varient en température de 5 degrés (10 à 15 °C).

Les valeurs du potentiel redox (données en mV NHE) permettent d'estimer les conditions oxydo-réduction aux points de mesure. Le système est oxique (Eh>400 mV) pour la grande majorité des eaux souterraines et toutes les eaux de surface. Les conditions sont suboxiques (100<Eh<400 mV) au niveau des captages de Aunay-sous-Auneau (dép.28), Morainville, Sainville (dép.28), Baulne (dép.91), Beauthel F1 (dép.77), Gironville-sur-Essonne (dép.91), Nainville-les-Roches (dép.91), Saclas (dép.91) et Sonchamp (dép.78) (Hunière et Chatonville).

Les concentrations en oxygène dissous sont ainsi basses à Sainville (dép.28) (3 %), Baulne (dép.91) (11%) et Aunay-sous-Auneau (dép.28) (14%). Les valeurs sont proches de 100% pour les eaux de rivières et les eaux à Boursault (dép.51).

Les équilibres Redox sont discutés plus loin en détail.

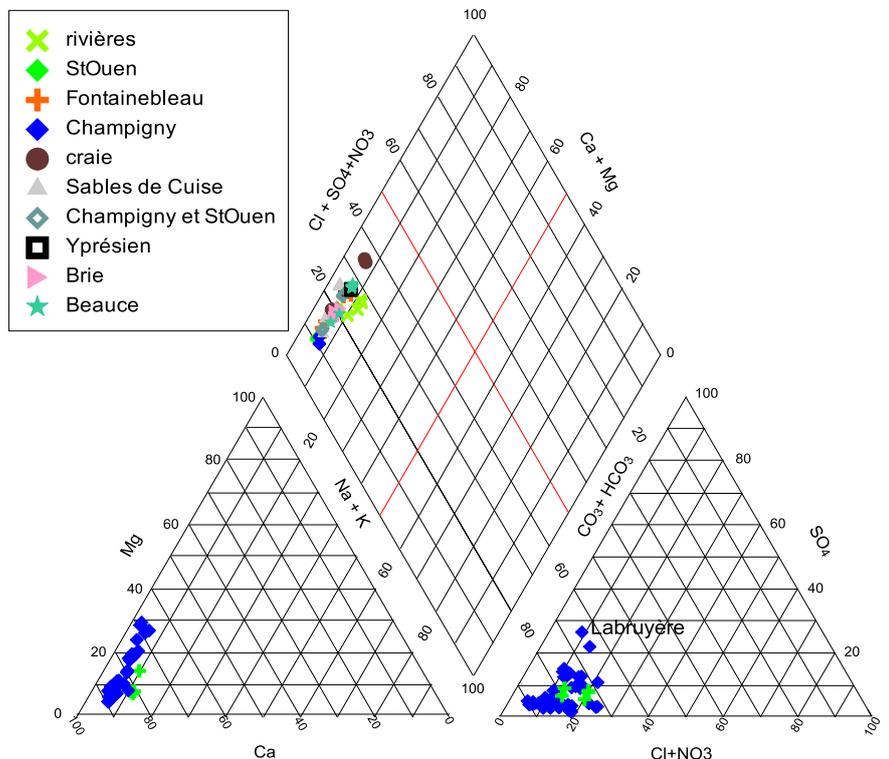


Illustration 29 : Diagramme de Piper pour les eaux collectées en avril et octobre 2009

L'illustration 29 montre que toutes les eaux sont de type Ca-HCO₃, bicarbonatées-calciques.

Les eaux sont bien regroupées avec une légère variabilité le long de l'axe du magnésium et une eau, Labruyère (dép.60) plus riche en sulfates. Les lithologies dominantes aux points d'eau sont renseignées sur le losange.

5.2. CHIMIE DES ELEMENTS MAJEURS ET TRACES DISSOUS

Divers graphes de type élément/élément permettent d'évaluer l'origine des éléments dissous dans l'eau et l'importance des relations eaux-roches.

Les éléments mis en relation représentent la dissolution des roches majoritairement dominantes ou susceptibles d'influencer la chimie de l'eau (calcaire, calcaire magnésien, gypses,...). Il est aussi intéressant de regarder les éléments dissous individuellement en comparant avec un élément dit « conservatif » comme le chlore.

L'illustration 30 renseigne sur la dissolution des roches calcaires (CaCO₃) et montre que les eaux du sable de Cuise sont légèrement appauvris en calcium par rapport aux bicarbonates. Ce sont dans ces eaux que l'on retrouve la plus grande part de magnésium. Par contre le magnésium n'est pas apporté par une dissolution de roche de type dolomie (CaMgCO₃) car, comme montré sur l'illustration 30b, la plupart des eaux (sauf Champigny) présentent un excès de Ca+Mg ou déficit de bicarbonates.

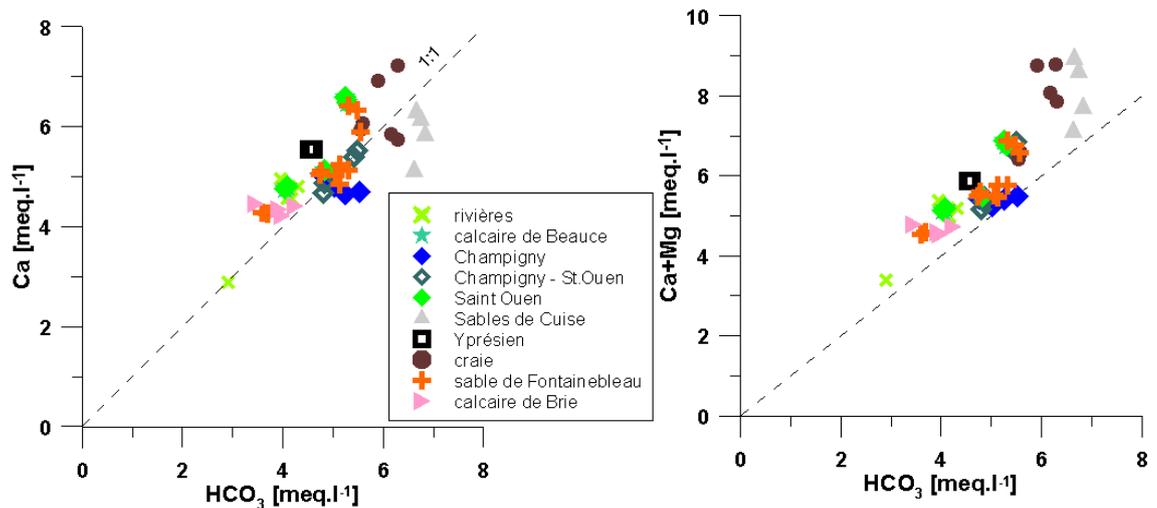


Illustration 30 : Ca vs HCO₃ (a) et Ca+Mg vs HCO₃ (b) des eaux des campagnes hautes et basses eaux

Le strontium, élément souvent associé au calcaire par substitution du Ca lors de la précipitation de la calcite montre un comportement différent dans les eaux de la craie et les sables de Cuise ainsi que dans les eaux du forage de Baulne (dép.91) (Illustration 31). Les concentrations en Sr dans ces eaux sont par contre fortement corrélées aux concentrations en baryum, lithium et fluor. Des fortes concentrations en

fluor sont connues dans le bassin de Paris pour les eaux circulant au sein des calcaires et marnes du Lutétien, de la craie du Sénonien et du Turonien (Mégny et al., 1977 ; Chery 2006 ; Brenot et al., 2009). Le baryum est également un élément trace important dans les formations des sables de Fontainebleau et calcaire de Beauce (Damien, 2006).

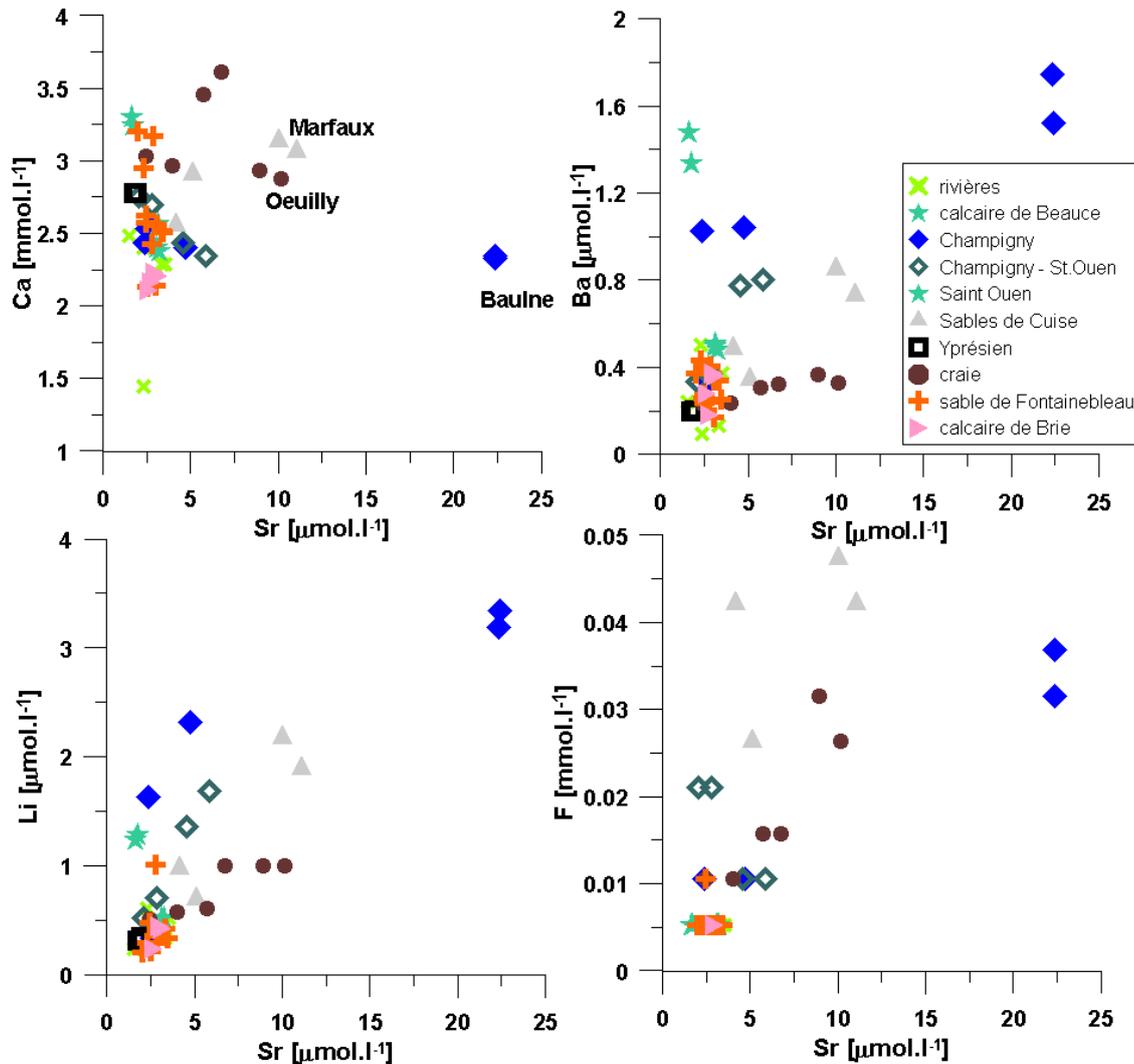


Illustration 31 : Comparaison des concentrations en Sr par rapport au Ca, Ba, Li et F dans les eaux des campagnes d'avril et octobre 2009

Dans les figures (Illustration 32) ci-dessous sont présentées sous la forme de diagrammes binaires les concentrations en éléments majeurs en fonction des concentrations en chlorures mesurées pour les campagnes de prélèvement de hautes eaux et basses eaux en distinguant les eaux de surface et les lithologies a priori dominantes aux points de captage des eaux souterraines. La droite de dilution de l'eau de mer, correspondant aux concentrations en éléments dissous apportés uniquement

par l'eau de pluie (influencée par les aérosols marins), est représentée comme référence à partir des données synthétisées par Berner et Berner (1987).

Les deux sources naturelles principales de chlorures dans les eaux naturelles sont les aérosols marins et l'halite. La proportion d'aérosols marins contenus dans les eaux de pluies augmente au fur et à mesure que l'on se rapproche de la mer. A l'est et sud est de Paris les concentrations en chlorures sont majoritairement inférieures à $40 \mu\text{mol.l}^{-1}$ (Mégny, 1979 ; Meybeck 1986 ; Négrel et al., 2007). En l'absence de dépôts évaporitiques dans les niveaux lithologiques drainés, les eaux souterraines et les eaux de surface intègrent uniquement des chlorures provenant de l'eau de pluie qui les alimente (Meybeck, 1986, Berner et Berner, 1987). Ainsi les chlorures sont souvent utilisés comme élément de référence.

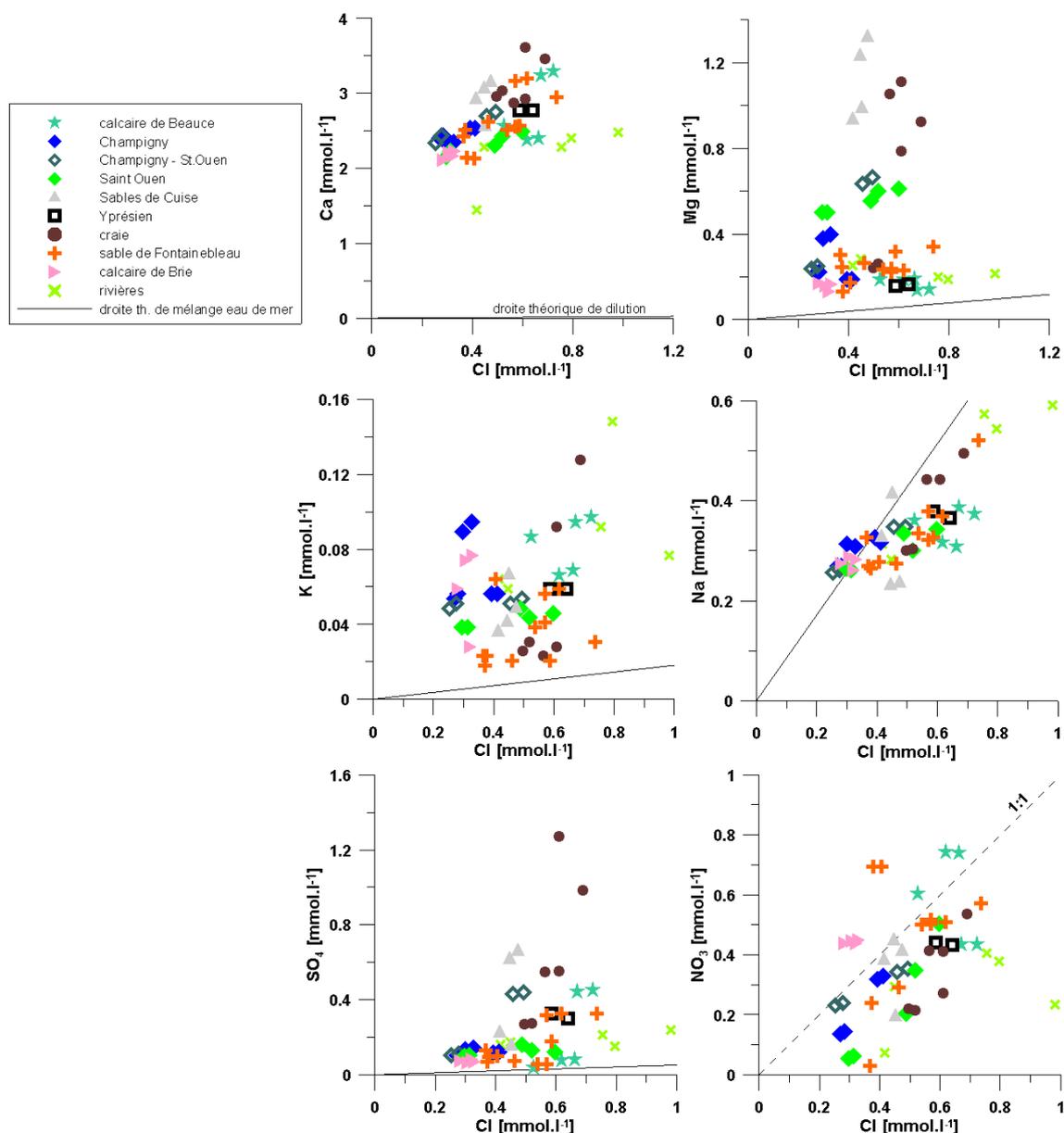


Illustration 32 : Diagrammes binaires pour les eaux des campagnes d'avril et octobre 2009

On constate que, pour tous les points de prélèvement, les éléments Ca, Mg, K et SO₄ sont largement enrichis par rapport à la droite théorique de dilution de l'eau de mer. Le calcium et le magnésium sont abondants dans les formations géologiques du bassin de Paris. Le magnésium est plus particulièrement enrichi dans les eaux circulant dans les sables de Cuise et la craie à Oeuilly (dép.51) et Labruyère (dép.60). On constate que les eaux captées à Sézanne au sein de craie fracturée sont de composition chimique très différente de celle des eaux à Oeuilly et Labruyère. Le sulfate peut provenir de formations évaporitiques comme le gypse que l'on retrouve dans les marnes infra- et supra ludiennes (aussi appelées infra et supragypseuses) et dans les

marnes du Lutétien principalement ainsi que le calcaire de St. Ouen, sables de Beauchamp et les sables et argiles de l'Yprésien-Cuisien (Labourguigne et al., 1972). Ce sont les points d'eau de Labryère (dép.60), Oeuilly (dép.51) et Marfaux (dép.51) qui présentent les plus fortes concentrations en sulfates. Le sulfate peut également provenir de l'oxydation de la pyrite (minéral très souvent présent dans les roches) ou d'apports anthropiques (industries ou engrais). L'absence de corrélation entre le sulfate et le nitrate, élément caractéristique d'apports anthropiques de type agricole ou eaux usées, laisse penser que le sulfate est principalement d'origine naturelle aux points d'eau échantillonnés. Des apports industriels semblent peu probable du fait de la localisation des forages sélectionnés.

Sur le diagramme sodium versus chlorures, les points sont légèrement enrichis en chlorures par rapport à la droite de dilution de l'eau de mer sauf les eaux des calcaires de Champigny, de Champigny et St. Ouen et du calcaire de Brie. Si l'on considère un facteur d'enrichissement d'environ 2 (bassin de la Somme, Négrel et Petelet, 2005) on peut estimer que les concentrations en chlorures dans les eaux souterraines et provenant uniquement des eaux de pluies seraient de $80 \mu\text{mol.l}^{-1}$. Les eaux les plus riches en chlorures par rapport à cette limite sont celles de la Beauce, la craie et les sables de Fontainebleau. Toutefois on observe une variabilité au sein des eaux circulant dans un même type d'aquifère. Un excès en chlorures pourrait provenir des formations évaporitiques ou d'apports anthropiques.

Les concentrations en nitrates dans les eaux prélevées sont très variables, de inférieur la limite de quantification ($0,5 \text{ mg.l}^{-1}$) pour les eaux de Baulne (dép.91) et Aunay-sous-Auneau (dép.28) à 46 mg.l^{-1} pour les eaux de Marsainvilliers (dép.45). L'origine des nitrates serait mixte (organique et minéral, agricole et urbain) avec un enrichissement en NO_3 et Cl en proportion semblable.

Le gypse et l'anhydrite sont constitués principalement de sulfate de calcium et l'illustration 32 (SO_4 vs Ca) permet de noter un enrichissement en sulfate et calcium en proportion molaire identique (1 :1). Le calcium provenant également des formations calcaire la droite de corrélation de ces deux éléments ne passe pas par le point 0-0. C'est la formation de la craie à Labryère (dép.60) qui présente les eaux les plus riches en ces deux éléments.

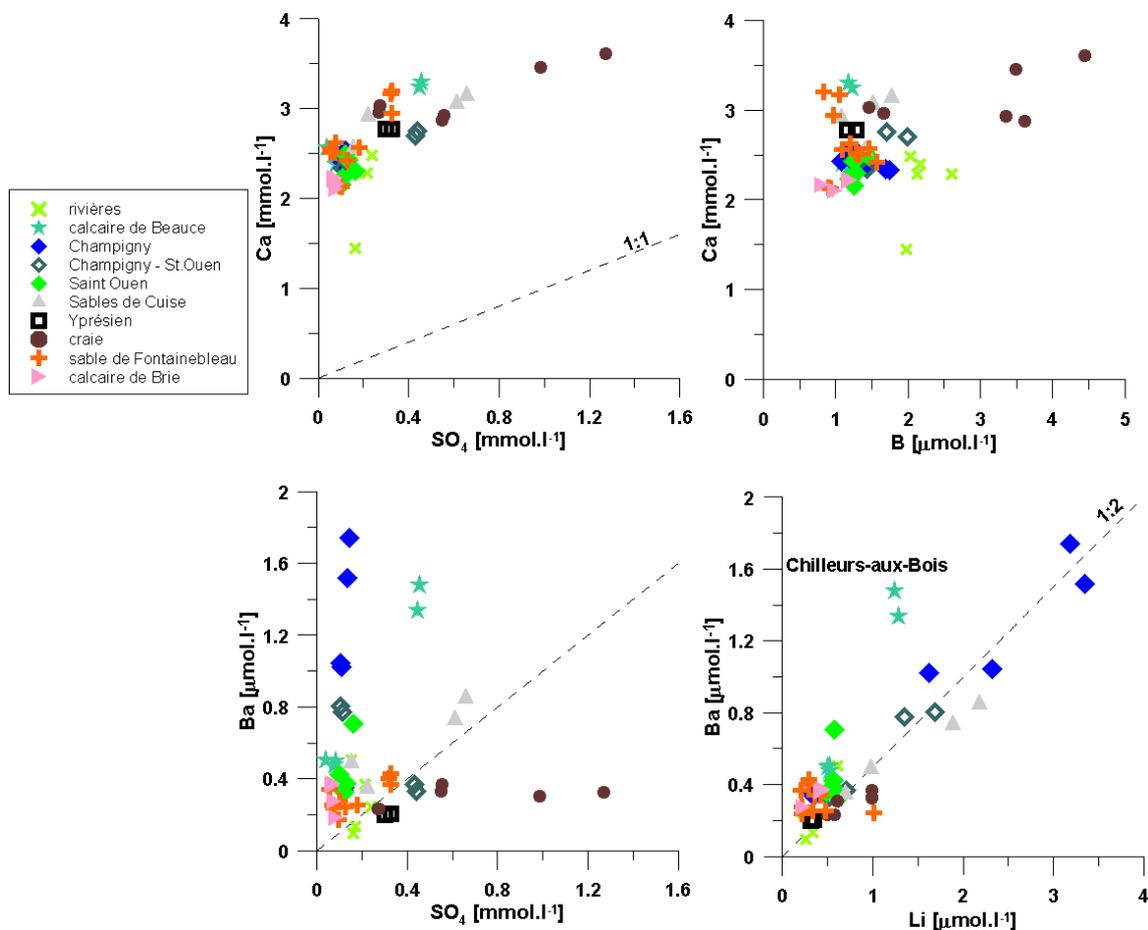


Illustration 33 : Ca vs SO_4 (a) et Ca vs B (b), Ba vs SO_4 (c) et Ba vs Li (d) pour les eaux collectées lors des deux grandes campagnes

Le bore est également un élément présent dans les formations évaporitiques et l'illustration 33b montre que ce sont surtout les eaux de la craie à Oeuilly (départ.51) et Labruyère (départ.60) qui seraient influencées par la présence d'évaporites.

Le baryum, élément présent le plus souvent sous forme de baryte (BaSO_4) peut être associé aux formations de gypse. Leur concentration dans les eaux dépend alors en grande partie de la concentration en sulfate. Le baryum peut également remplacer le calcium dans l'apatite et le potassium dans des micas, orthose... Ici (Illustration 33c), pour des concentrations élevées en SO_4 les concentrations en baryum ne seront jamais très fortes et vice-versa. Toutefois, au niveau de Marfaux (Marne) une origine similaire du sulfate et du baryum semble possible. Il existe une bonne corrélation entre le baryum (Illustration 34d) et le lithium sauf pour les eaux à Chilleurs-aux-Bois (départ.45) enrichies en baryum.

Le baryum, comme le fluor, sont également des éléments qui sont corrélés à la concentration en silice dans les eaux souterraines surtout le calcaire de Beauce, de Champigny et de Brie et les sables de Fontainebleau (Illustration 34). La silice est

quelque fois considéré comme un indicateur qualitatif des temps de séjour des eaux au sein d'un aquifère. Les nappes du Tertiaire sont d'âge apparent important (voir chapitre 5.10).

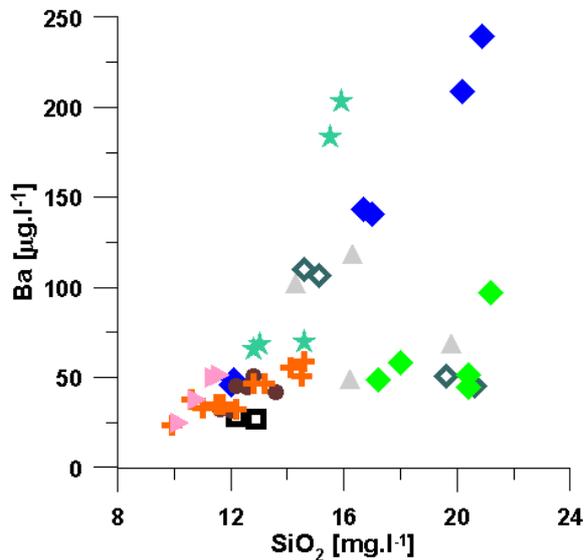


Illustration 34 : Ba vs SiO₂ dans les eaux souterraines collectées en avril et octobre 2009

Parmi les éléments classiquement influencés par les conditions Redox du fait de processus liés à la consommation d'oxygène dans le système, le fer, le manganèse, l'ammonium et les nitrites ont été mesurés. Aucune corrélation n'apparaît pour les eaux analysées. Le fer dans les eaux souterraines n'a été retrouvé en concentration supérieure à la limite de quantification (0,02 mg.l⁻¹) que sur Courdimanche (départ.91), Forêt-Sainte-Croix (départ.91), Sonchamp (départ.78), Baulne (départ.91), Beauthiel (départ.77), Sainville (départ.28) et Aunay-sous-Auneau (départ.28). Le manganèse est également présent dans ces eaux (Illustration 35). Les concentrations les plus élevées sont observées sur les forages captant les sables de Fontainebleau et la craie à Labryère (départ.60).

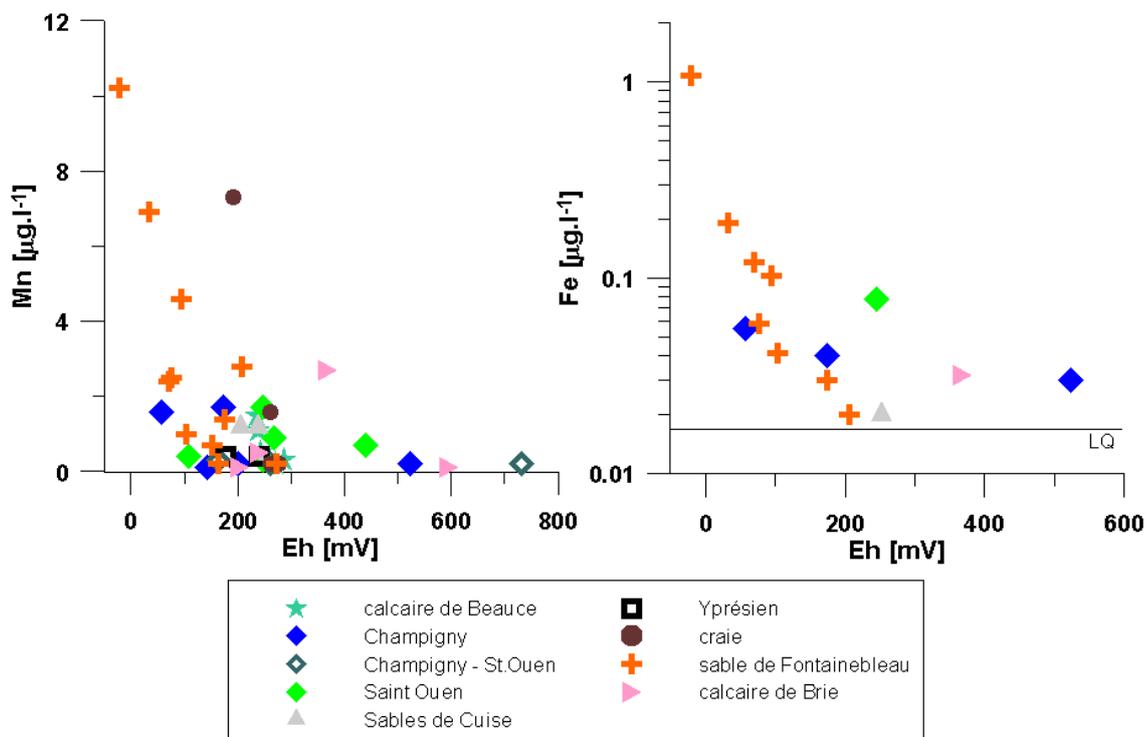


Illustration 35 : Concentrations en manganèse et fer en fonction du potentiel Redox mesuré dans les eaux souterraines prélevées en avril et octobre 2009

L'ammonium et les nitrites ont été mesurés à des concentrations supérieures aux limites de quantifications (respectivement 0,05 et 0,01 mg.l⁻¹) pour les rivières et les eaux souterraines à Sainville (dép.28).

Le carbone organique dissous et le carbone total dissous sont relativement bien corrélés ($R^2=0,79$), ce qui a permis par la suite de ne mesurer que le COT dans les eaux des stations suivis mensuellement. COT et COD sont naturellement peu abondants dans les aquifères, à l'exception des aquifères karstiques plus vulnérables aux apports d'acides humiques. Une origine anthropique (eaux usées, purin, décharge,...) de ces éléments est également possible. Les concentrations maximales (4,3 mg.l⁻¹ pour le COT) sont mesurées au forage de Labruyère P2bis (dép.60). Ce forage capte l'aquifère fissuré de la craie.

5.3. CAS PARTICULIER DU SELENIUM

Dans le cadre des programmes de surveillance environnementaux des masses d'eau, le sélénium peut être analysé par de nombreuses méthodes normalisées ou pas. Parmi les principales méthodes, on peut citer :

- NF EN ISO 11885 - Dosage d'éléments choisis par spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES)

- NF EN ISO 17294-2 - Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) - Partie 2 : dosage de 62 éléments
- NF EN ISO 15586 - Dosage des éléments traces par spectrométrie d'absorption atomique en four graphite (GF-AAS)
- Méthodes internes basées sur des projets de normes d'analyse par hydruration et absorption atomique ou fluorescence atomique

Ces méthodes présentent des caractéristiques différentes en termes de performance et notamment en termes de limites de quantification et d'incertitudes. Les méthodes les plus sensibles sont la méthode ICP-MS ainsi que la méthode par fluorescence atomique.

De façon générale, le sélénium fait partie des éléments traces les plus délicats à analyser quelle que soit la méthode choisie. En fonction des méthodes, les difficultés sont liées :

- A une sensibilité faible
- A des interférences spécifiques
- A la mise en place d'une chimie délicate préalable à l'analyse

La très grande majorité des laboratoires sont accrédités COFRAC pour l'analyse du sélénium sur les eaux douces suivant une des techniques citées ci-dessus.

Ils participent donc à des essais d'aptitude. Dans ces essais, un même échantillon est envoyé à plusieurs dizaines de laboratoires qui doivent réaliser l'analyse du sélénium et renvoyer leurs résultats à l'organisme en charge de l'essai. Les résultats sont ensuite traités statistiquement. De façon schématique, deux paramètres sont estimés par l'organisateur de l'essai : la moyenne m et la dispersion S_R des résultats.

L'association AGLAE est le principal organisateur d'essais d'aptitude en France dans le domaine environnemental. Son réseau regroupe plus de 550 laboratoires d'analyses de l'environnement français et étrangers, dont une centaine participe aux essais portant sur le dosage du sélénium sur eaux propres. De nombreux essais interlaboratoires (25) ont été organisés par AGLAE au cours des dernières années. Ces essais permettent de mieux connaître la capacité des laboratoires à maîtriser l'analyse du sélénium en fonction des concentrations dans l'échantillon. A cette fin, l'association a réalisé une exploitation sur plusieurs années de la dispersion des résultats des laboratoires en fonction des concentrations. Sur la gamme 4,5-77,8 $\mu\text{g.l}^{-1}$ la dispersion (ou reproductibilité S_R) peut être modélisée selon le niveau de concentration m (exprimée en mg.l^{-1}) de la façon suivante :

$$S_R : 8,00 \cdot 10^{-2} \cdot m^{7,7410^{-1}}$$

Plus concrètement, ce modèle permet de faire les commentaires suivants :

- Il y a 95% de chance pour qu'un laboratoire quelconque analysant un matériau dont la teneur en sélénium soit exactement $10 \mu\text{g.l}^{-1}$, fournisse un résultat compris entre 5,56 et $14,44 \mu\text{g.l}^{-1}$.
- Tout échantillon dont la teneur se situe entre 7,13 et $15,13 \mu\text{g.L}^{-1}$ présente un risque notable (supérieur à 5%) d'être mal classé par rapport au seuil réglementaire de $10 \mu\text{g.l}^{-1}$; c'est à dire analysé comme « non conforme » ($c > 10 \mu\text{g.l}^{-1}$) alors que la teneur est en réalité inférieure à $10 \mu\text{g.l}^{-1}$, ou inversement analysé « conforme » ($c < 10 \mu\text{g.l}^{-1}$) alors que la teneur est en réalité supérieure à $10 \mu\text{g.l}^{-1}$. En d'autres termes, seuls les échantillons dont la teneur réelle en sélénium est inférieure à $7,13 \mu\text{g.l}^{-1}$ sont à tout coup classés « conformes » à bon escient ; de même, seuls les échantillons dont la teneur réelle en sélénium est supérieure à $15,13 \mu\text{g.l}^{-1}$ sont à tout coup classés « non conformes » à bon escient.

La dispersion des résultats des laboratoires autour de la valeur paramétrique de $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ peut être visualisée également de la façon suivante. A l'issue de chaque essai d'aptitude, les laboratoires reçoivent un « score » qui leur permet de savoir si le résultat rendu est conforme ou pas par rapport à la population des laboratoires participants. Ainsi, dans l'hypothèse d'un échantillon d'essai de concentration égale à $10 \mu\text{g.l}^{-1}$, et, étant donné une dispersion issue de l'essai de l'ordre de 20% (cf. expression de SR en fonction de m ci-dessus), les résultats sont jugés de la façon suivante :

- Compris entre 6 et 14 : résultats conformes (non statistiquement différents des résultats des autres laboratoires)
- Compris entre 4 et 6 et entre 14 et 16 : résultats douteux
- Inférieurs à 4 et supérieurs à 16 : résultats non-conformes

L'ensemble de ces informations illustre l'état des performances de la profession des laboratoires français pour l'analyse du sélénium en eau douce. Ils illustrent donc l'écart des résultats auquel peut s'attendre un client s'il envoie un même échantillon à deux laboratoires différents.

Dans le cadre de cette étude le sélénium total a été mesuré ainsi que le sélénium IV et le sélénium VI. L'analyse de la spéciation du sélénium est délicate ce qui peut amener à une incertitude sur le résultat analytique notamment pour le sélénium VI. Ainsi on peut retrouver dans le tableau des résultats (Annexe 1) des résultats montrant que la somme de Se(IV) et Se(VI) est supérieure ou inférieure au sélénium total. Dans tous les cas la valeur de concentration en sélénium total est la plus fiable du point de vue analytique. Durant les campagnes de prélèvements, plusieurs essais ont été réalisés afin de vérifier que les conditions et temps de transport n'altéraient pas la proportion entre Se(VI) et Se(IV). Une séparation sur colonne de ces éléments a été effectuée à chaque forage. L'analyse a ensuite été réalisée au laboratoire du BRGM. De même, lors d'une tournée d'échantillonnage un flacon en verre contenant de l'eau filtré à $0,45 \mu\text{m}$ et un flacon d'eau brute ont été prélevés à chaque point pour mesure du sélénium total et spéciation Se(VI) et Se(IV). Dans tous les cas il n'a pas été noté de différences significatives sur les résultats obtenus. Pour la grande majorité des cas le sélénium a été mesuré sur eau filtrée et analysée dans les 48 heures suivant le prélèvement.

Les concentrations mesurées vont de $<0,3 \mu\text{g.l}^{-1}$ (limite de quantification) pour la rivière Marne, Baulne (dép.91), Aunay-sous-Auneau (dép.28) à $50,9 \mu\text{g.l}^{-1}$ pour Beautheil (dép.77) F2.

Dans presque toutes les eaux seule la forme VI du sélénium a été détectée. En effet les eaux sont majoritairement en condition oxydante à l'exception de Sainville (dép.28), Sonchamp (dép.78), Beautheil (dép.77), Amillis (dép.77), Baulne (dép.91) et Labruyère (dép.60) (Illustration 36). Dans ces forages, les conditions semi-oxygènes permettent la présence de sélénite.

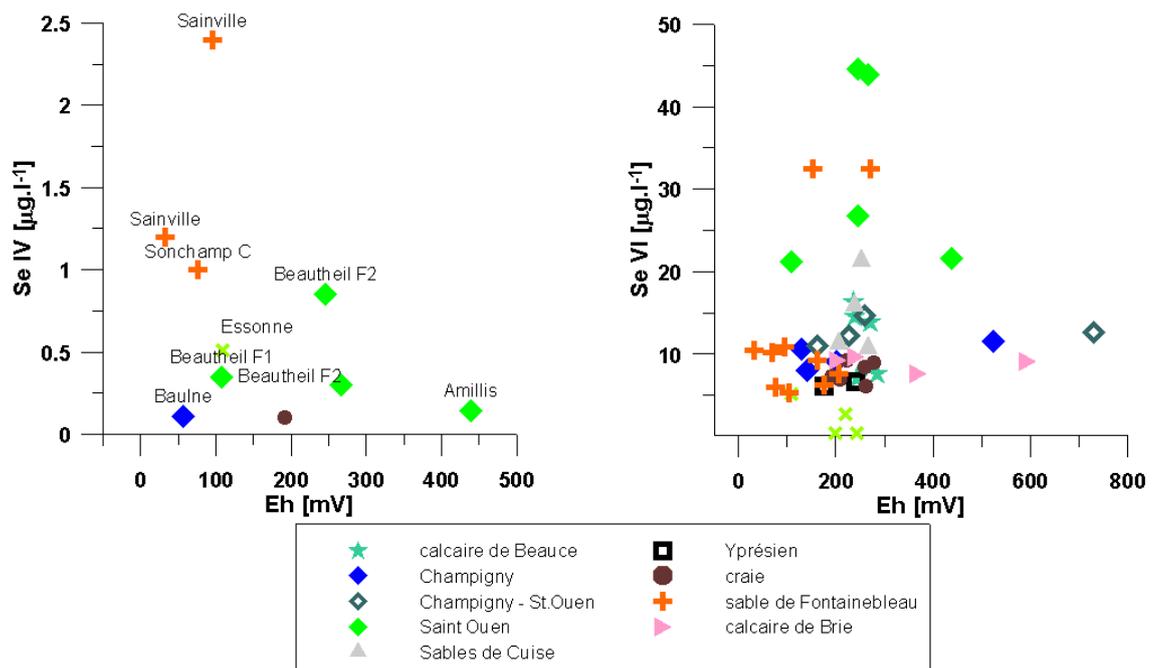


Illustration 36 : Concentrations en Se+IV et Se+VI en fonction du potentiel Redox pour les eaux collectées en avril et octobre 2009

Une analyse statistique effectuée avec toutes les données indique que le sélénium n'est corrélé à aucun autre élément. Par exemple les corrélations identifiées auparavant (Chabart et al., 2007) avec l'uranium ou possible avec le sulfate (Illustration 37) sont inexistantes à l'échelle du sud et de l'est du bassin de Paris. Ceci est sans doute dû à la variabilité des contextes géologiques pour lesquels on retrouve le sélénium en forte concentration et la sensibilité de cet élément aux conditions redox.

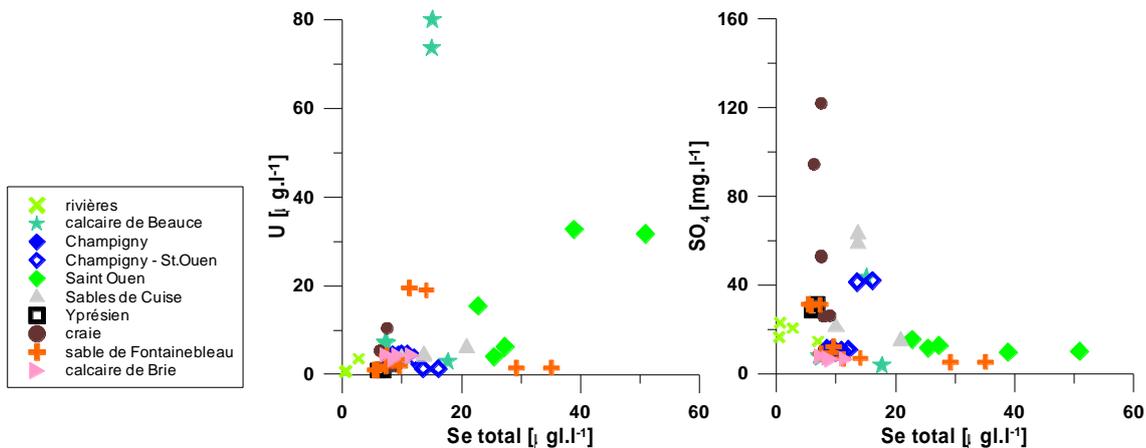


Illustration 37 : Relation entre Se total et l'uranium et le sulfate pour les eaux collectées en avril et octobre 2009

5.4. CALCULS DE SPECIATION

La mobilité du sélénium dans les eaux étudiées a été appréhendée d'une part à l'aide de calculs de spéciation réalisées sur les échantillons d'eaux prélevées lors de campagnes de hautes eaux et de basses eaux et d'autre part en s'intéressant aux conditions physico-chimiques des eaux et plus particulièrement au potentiel d'oxydo-réduction qui joue un rôle prépondérant dans la mobilité du sélénium tel que mis en évidence dans l'état de l'art sur la géochimie du sélénium (§3).

L'analyse des données via les calculs de spéciation permet de déterminer l'état d'équilibre des eaux vis-à-vis des minéraux ainsi que les espèces présentes en phase aqueuse. Ces calculs ont été réalisés pour les échantillons d'eau prélevés durant les grandes campagnes d'avril et octobre 2009.

Ces calculs ont été effectués à l'aide du code géochimique PHREEQC (2.15) (Parkhurst and Appelo, 1999). La base de données thermodynamiques utilisée pour les réactions de complexation en phase aqueuse et pour les réactions de dissolution/précipitation des minéraux est la base de données du Lawrence Livermore National Laboratory.

Les calculs de spéciation permettent de déterminer les indices de saturation des eaux prélevées en fonction des paramètres physico-chimiques (T, Eh, pH) mesurés (Annexe 2). Ainsi on retrouve dans ce tableau les indices de saturation pour les principaux minéraux présents ou susceptibles d'être présents dans les aquifères sédimentaires. Lorsque les eaux sont à l'équilibre avec un minéral, l'indice de saturation est nul. Si une eau est sursaturée, l'indice de saturation est supérieur à 0 et le minéral aura tendance à précipiter. A l'inverse, une eau sous-saturée présente un indice de saturation inférieur à 0, l'eau aura tendance à dissoudre ce minéral, si elle est en contact avec ce dernier.

Pour simplification les eaux ont été regroupées en trois grands types d'aquifères selon leur lithologie : sables, craie et calcaires.

Carbonates

Les eaux prélevées sont principalement en équilibre thermodynamique avec la calcite avec des indices de saturation calculés entre -0,5 et 0,5. Par rapport à la dolomite, l'ensemble des eaux est sous-saturé vis-à-vis de ce minéral (Illustration 38).

Quelques prélèvements se distinguent par un indice de saturation vis-à-vis de la calcite supérieur à 0,5, indiquant que ces eaux seraient sursaturées vis-à-vis de ce minéral. Ces eaux sont également proches de l'équilibre avec la dolomite. Ainsi on se propose d'étudier les concentrations en Ca et Mg en considérant majoritairement une origine naturelle dans les eaux (Illustration 39).

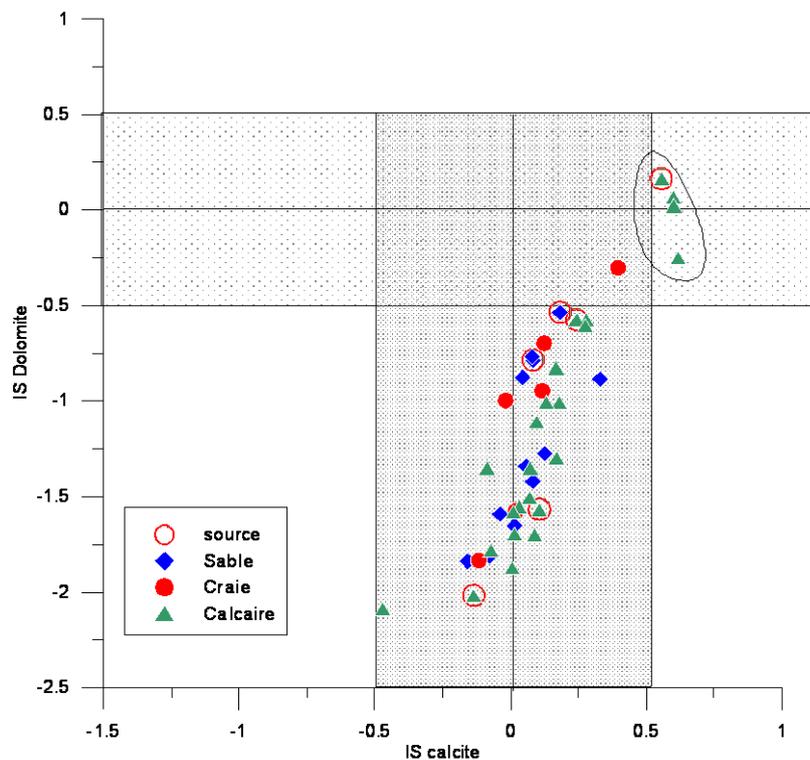


Illustration 38 : Indice de saturation des eaux vis-à-vis de la dolomite et de la calcite pour l'ensemble des campagnes d'avril et d'octobre

Les nappes principalement sableuses de l'Yprésien et de l'Oligocène présentent respectivement des ratios Ca/Mg constants.

Pour les eaux drainant les nappes du Crétacé, on note d'une part le groupe d'eau de la craie du Sénonien (concentration élevée pour les deux éléments) et d'autre part le groupe d'eau de la craie du Campanien (Mg autour de 0,5 mg.l⁻¹). Ceci permet de

confirmer que les eaux sont équilibrées respectivement avec les formations carbonatées du Sénonien et du Campanien et qui auraient chacune une signature en Ca et Mg caractéristique.

Pour l'aquifère de Champigny et St. Ouen (Champigny sens large), les valeurs en Ca sont relativement homogènes tandis que celles en magnésium sont variables. Ceci permet d'illustrer la variabilité de la composition chimique des carbonates de cet aquifère multicouche en fonction des lithologies drainées, plus ou moins magnésiennes.

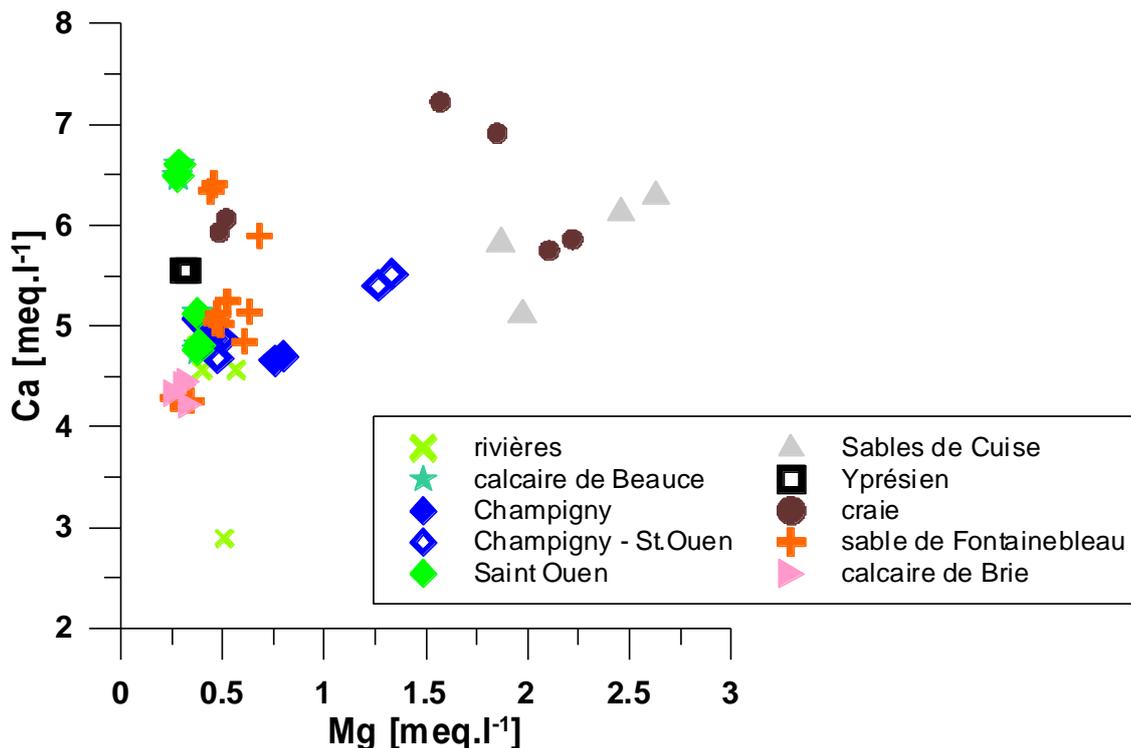


Illustration 39 : Concentrations en Ca vs. Mg (meq.l⁻¹) pour l'ensemble des eaux collectées en avril et octobre 2009

- Ainsi pour le système des carbonates, tant pour les aquifères carbonatés que siliceux, les eaux sont en équilibre avec la calcite.
- Les concentrations en calcium peuvent être supposées comme contrôlées par la solubilité de la calcite tandis que l'origine du magnésium peut être multiple. Etant donné le contexte géologique un apport de magnésium par les dolomies présentes est le plus probable.

Gypse

Les indices de saturations des eaux vis-à-vis du gypse présentent des valeurs négatives comprises entre -1,35 pour Labruyère (dép.60) et -2,9 pour Engenville (dép.45) avec un indice moyen de -2,26 calculé pour l'ensemble des eaux. Les eaux

sont ainsi sous-saturées vis-à-vis du gypse ce qui indique que le gypse ne contrôle pas les sulfates en solution. Cependant, ces indices ne permettent pas d'exclure la présence de gypse à l'état de traces dans les aquifères. En effet, la présence de gypse à l'état de traces peut causer le relargage de sulfates dans les eaux mais en quantité insuffisante pour atteindre l'équilibre thermodynamique des eaux avec ce minéral. Ainsi, quelques soient les niveaux géologiques captés, le gypse ne marque pas fortement le chimiste des eaux collectées. L'origine des sulfates serait également à rechercher dans l'oxydation de la pyrite, dont la dissolution libère des sulfates en solution.

Eh recalculé à partir des espèces mesurées en solution

Les calculs de spéciation permettent également à partir de l'analyse des espèces en solution de recalculer le potentiel d'oxydoréduction (pe). Ceci est possible lorsque pour un échantillon d'eau, l'analyse des espèces Redox a été effectuée par exemple pour l'azote : ammonium, nitrites, nitrates ou pour le sélénium : sélénium (IV) et sélénium (VI). De la sorte, pour chaque couple Redox (N(-3)/N(5), N(-3)/N(3), Se(IV)/Se(VI) et N(3)/N(5), il est possible de calculer un pe.

Lorsque le calcul peut être effectué (plusieurs couples redox disponibles), il est ainsi possible de comparer les potentiels d'oxydoréduction mesurés avec les potentiels calculés. La comparaison permet de déterminer quels sont les couples Redox en équilibre avec les eaux étudiées, c'est-à-dire que, pour ces couples, les valeurs de pe calculés et mesurés sont similaires. Ainsi il est possible de déterminer les couples susceptibles de contrôler le potentiel d'oxydoréduction dans le système étudié.

A la vue des résultats (Illustration 40), le couple nitrites-N(3)/N(5)-nitrates est à l'équilibre avec le potentiel d'oxydoréduction mesuré dans les eaux pour des $pe > 7$. Pour les valeurs plus faibles, le couple ammonium/nitrate semble prendre le relais. Ce qui est cohérent avec les niveaux d'oxydoréduction.

Par contre le couple du sélénium ne semble pas en équilibre avec le potentiel des eaux, à l'exception des eaux du forage Beauthail (départ.77) F2. Pour les autres potentiels calculés, deux hypothèses peuvent expliquer l'écart entre le potentiel mesuré et calculé. Les faibles concentrations mesurées apportent une précision limitée aux calculs. La deuxième hypothèse serait que, du fait des cinétiques d'oxydoréduction ou de la disponibilité des phases porteuses (complexation avec la matière organique ou les minéraux) du sélénium, cet élément n'est pas en équilibre dans les eaux. Cependant, il a été possible de recalculer le potentiel d'oxydoréduction uniquement sur une dizaine d'échantillons ce qui relativise les conclusions. D'autre part les éléments existants sous des formes réduites au sein des aquifères sont généralement peu stables une fois l'eau souterraine prélevée. Une incertitude de la mesure peut donc expliquer une partie de la variabilité observée entre pe mesuré et pe calculé.

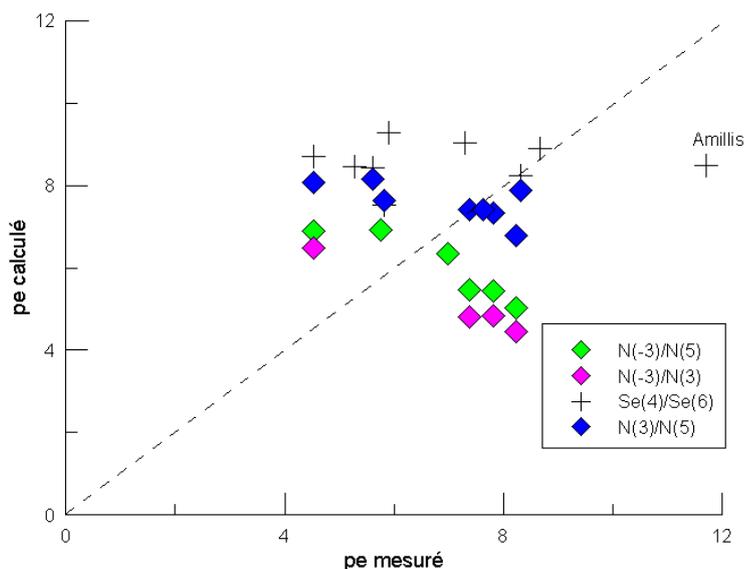


Illustration 40 : Comparaison entre le potentiel d'oxydoréduction mesuré (pe mesuré) et calculé (pe calculé) pour différents couples Redox

5.5. ROLE DU POTENTIEL D'OXYDOREDUCTION

Comme présenté dans la revue bibliographique, la mobilité du sélénium est contrôlée par le potentiel d'oxydoréduction et le pH.

Ainsi, l'illustration 41 montre la distribution des pH et Eh des eaux prélevées au sein de chaque niveau aquifère. On constate ainsi que les eaux des sables de Fontainebleau peuvent être les plus réductrices. Les eaux de la craie, de l'Yprésien, des sables de Cuise et du calcaire de Beauce montrent des valeurs relativement constantes de Eh comprises entre 200 et 400 mV NHE. Les Eh varient aux points d'eau de l'aquifère de Brie et du Champigny (sens large) et des sables de Fontainebleau alors que le pH varie fortement pour les eaux du calcaire de Brie, le sable de Cuise, Champigny et St.Ouen. Les eaux de surface présentent des potentiels relativement proches (autour de 200 mV). Ces eaux ont des potentiels d'oxydoréduction contrôlés par le potentiel atmosphérique. De par leur composition, les eaux de surface se distinguent par des pH plus élevés (> 8).

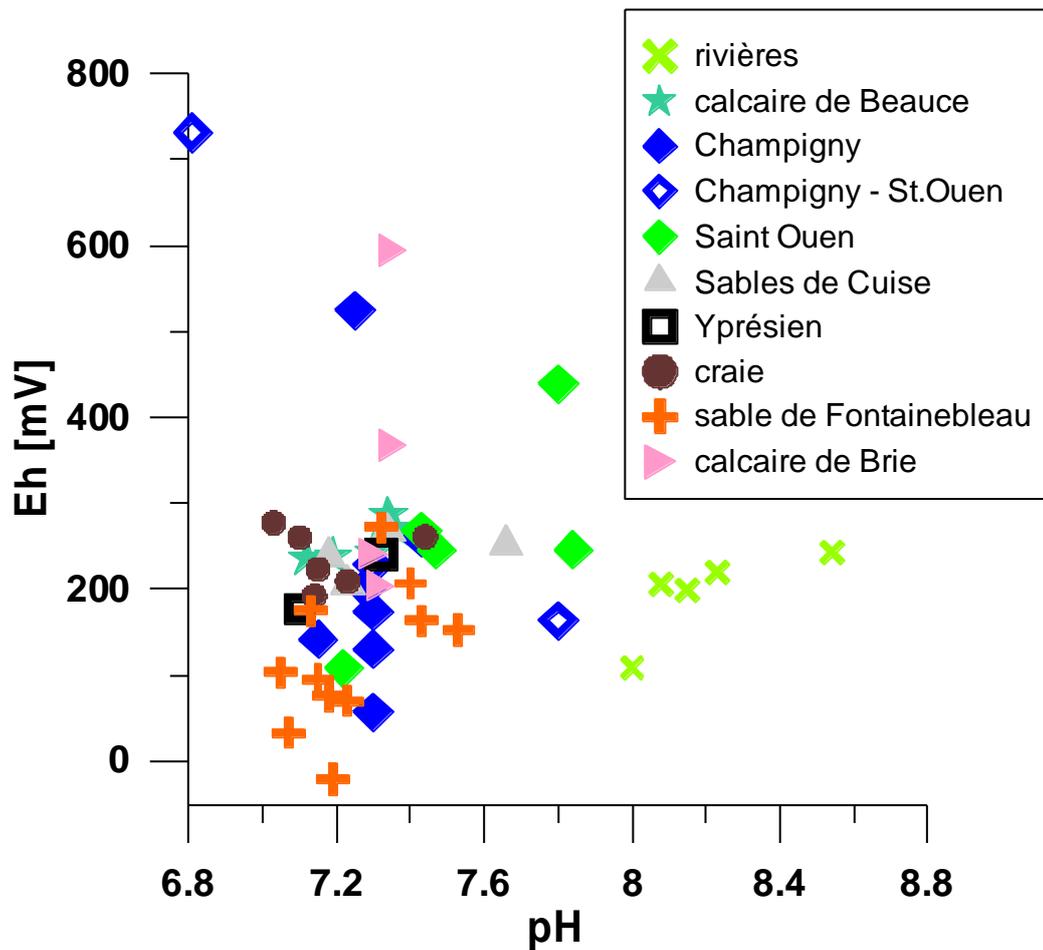


Illustration 41 : Eh (mV) vs. pH pour l'ensemble des prélèvements effectués en avril et octobre 2009

Nous avons replacé les résultats des échantillons d'eau collectés sur un diagramme de Pourbaix Eh-pH présentant la spéciation du sélénium, afin de placer ces points en fonction des domaines de stabilité du sélénium pour expliquer ou infirmer les corrélations entre la présence du sélénium dans les eaux et sa spéciation (Illustration 42).

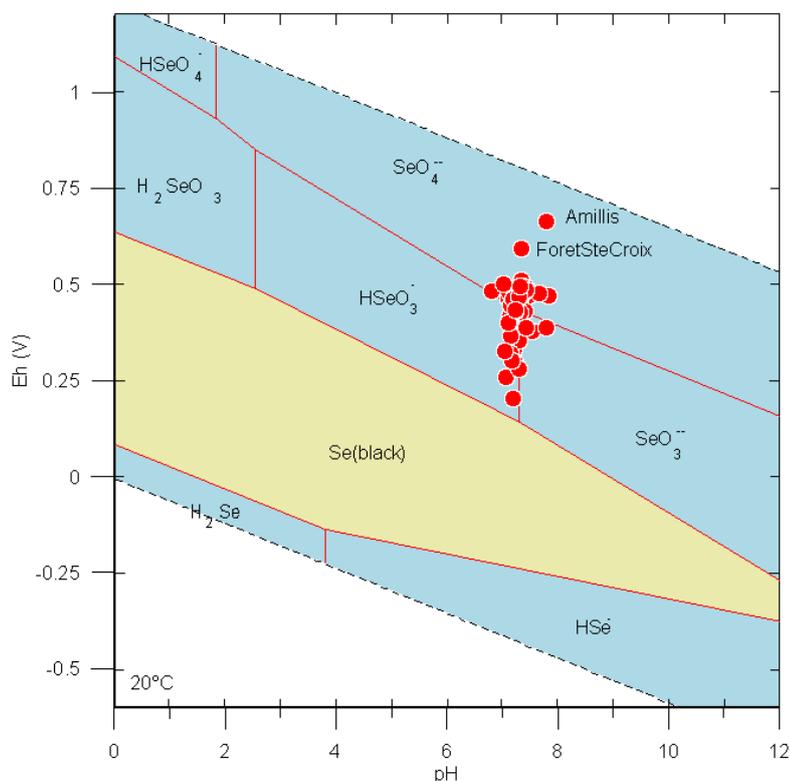


Illustration 42 : Diagramme de Pourbaix Eh-pH pour le sélénium ($[Se]=10^{-7}$) calculé pour une eau de composition moyenne à partir des analyses effectuées (GWB avec LLNL thermodynamic database thermo.dat)

Pour les eaux les plus réductrices, appartenant ou proche du domaine de stabilité du sélénium élémentaire (Se° black), les eaux sont dépourvues de sélénium du fait de la faible solubilité de la phase séléniée.

Les échantillons se concentrent principalement dans la jonction entre le domaine de $HSeO_3^-$ et SeO_3^{2-} et à l'interface entre les sélénites et les sélénates ($HSeO_3^- / SeO_4^{2-}$; SeO_3^{2-} / SeO_4^{2-}). Typiquement ces eaux sont en déséquilibre vis-à-vis du potentiel d'oxydoréduction comme le témoigne la spéciation du sélénium et des nitrates avec des pe calculés qui ne concordent pas avec les pe mesurés.

Pour le fer (Illustration 43), les indices de saturation vis-à-vis de la goethite, hématite, magnétite sont sursaturés compte tenu des concentrations en fer observées pour les pe mesurés (voir Tableau des Indices de saturation, annexe 2). Les eaux qui contiennent des traces de fer sont équilibrées avec l'hydroxyde de fer $Fe(OH)_3$, comme le montre les calculs de spéciation avec des indices de saturation proches de 0. Pour les eaux les plus réductrices, les concentrations en fer sont plus élevées ($> 50 \mu g.l^{-1}$ à $1 mg.l^{-1}$). Ces eaux appartiennent ou bien sont à proximité du domaine de stabilité de Fe^{2+} , espèce du fer réduite et soluble. Ainsi, les eaux semblent correctement équilibrées avec le système du fer.

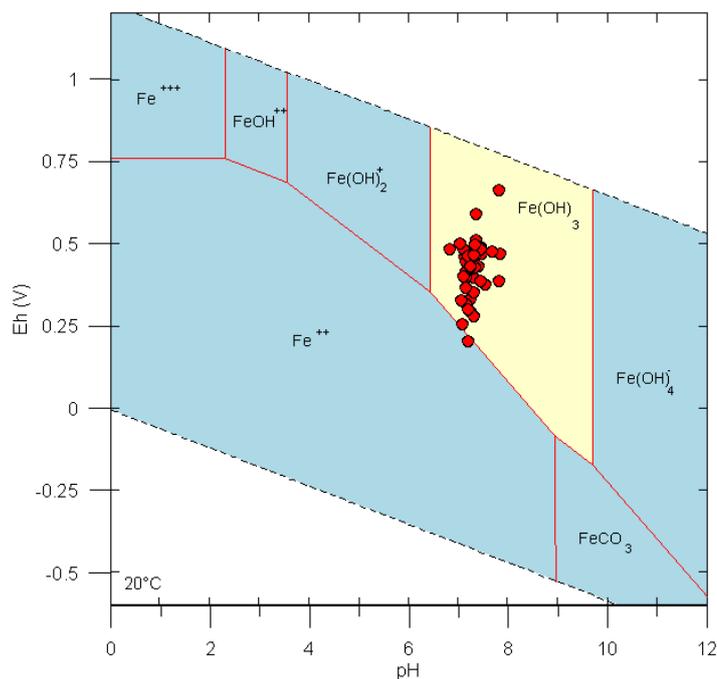


Illustration 43 : Diagramme de Pourbaix Eh-pH pour le sélénium ($[Fe]=10^{-6}$). Equilibres pour une eau de composition moyenne à partir des analyses effectuées (GWB avec LLNL thermodynamic database thermo.dat)

Le système du fer semble ainsi mieux équilibré avec le potentiel d'oxydoréduction. Cependant, il est plus aisé de caractériser le potentiel d'oxydoréduction des eaux réductrices plutôt que des eaux oxydantes à très oxydantes concernées par la présence de sélénium en solution. Par ailleurs, la dynamique d'oxydation entre les sélénites et les sélénates est plus complexe ce qui rend difficile la caractérisation des domaines de stabilité du sélénium pour les systèmes naturels. Ceci peut être attribué aux cinétiques des réactions chimiques et biologiques ou bien aux phénomènes de complexation des espèces avec par exemple les nitrates qui inhiberaient l'oxydation.

5.6. LES TERRES RARES

Les terres rares (ou lanthanides) sont un ensemble d'éléments chimiques de caractéristiques similaires comprenant Ce, Gd, Sm, Dy, La, Tb, Er, Lu, Tm, Eu, Nd, Y, Ho, Pr, Yb. En l'absence de sources de contamination, les concentrations en terres rares dans les eaux souterraines dépendent des interactions eau-roche et donc de la géologie de l'aquifère. Les terres rares sont de bons traceurs de processus et des sources car elles forment un groupe homogène.

L'analyse des terres rares se fait par ICP-MS après un enrichissement nécessaire du fait des faibles concentrations dans les eaux naturelles. Les résultats s'expriment en concentrations ($ng.l^{-1}$) qui peuvent être comparées à un standard qui est une roche de

composition connue, un schiste d'Amérique du Nord, NASC (Haskin et al., 1968) par exemple. Les valeurs obtenues sont ainsi « normalisées ».

Parmi les terres rares, le gadolinium fait l'objet d'attentions plus particulières du fait que cet élément est un marqueur des apports anthropiques de type eaux usées. En effet le gadolinium est utilisé en médecine pour le traitement de cancers et agent de contraste en IRM. Le rejet de cet élément dans l'environnement où il se trouve naturellement en très faible quantité se marque par une anomalie positive en gadolinium notée Gd* (Bau et Dulski, 1996) sur le profil normalisé des terres rares.

Les terres rares ont été analysées sur les eaux échantillonnées lors de la campagne de juillet 2009 sur les sept forages et les 3 rivières suivis mensuellement (Illustration 44).

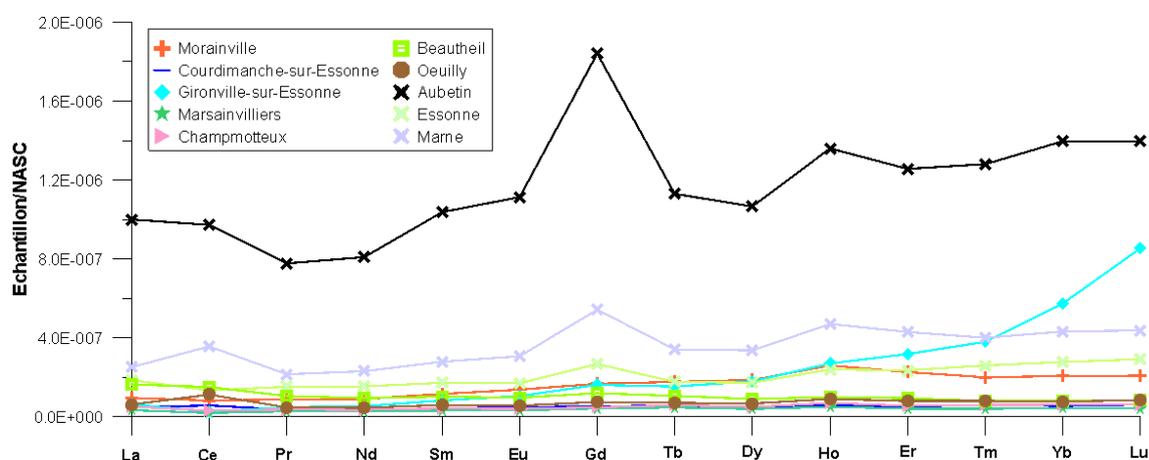


Illustration 44 : Profil des terres rares normalisées pour les points prélevés en juillet 2009

Les trois rivières montrent un profil de terres rares différent de celui des eaux souterraines avec une anomalie en gadolinium marquée. L'anomalie en gadolinium (Gd*) correspond à une normalisation de cet élément par rapport aux deux éléments

$$Gd^* : \frac{Gd_n}{0,33 * Sm_n + 0,67 * Tb_n}$$

voisins selon la formule : (ou n indique la normalisation de l'élément considéré). Une « anomalie » en Gd traduit un apport anthropique de cet élément. La source la plus importante de Gd dans les eaux de surface et souterraines est l'acide gadopentétique et autres sels de gadolinium qui sont utilisés pour les diagnostics médicaux (Bau et Dulski, 1996). Les rejets à l'environnement par les patients traités se font donc par les effluents de STEP ou systèmes d'assainissement individuels. L'anomalie en gadolinium est un bon indicateur des eaux usées.

Ce traceur des apports d'eaux usées pourrait également être utilisé pour évaluer les apports éventuels d'eau de surface au niveau de certains forages. A Gironville-sur-Essonne (dép.91), un Gd* de 1,27 pourrait indiquer un faible apport d'eau de surface.

5.7. SYNTHÈSE SUR LA CHIMIE DES EAUX

La chimie de chacun des systèmes aquifères échantillonnés est relativement bien cernée avec une forte variabilité pour le point de Sézanne s'éloignant généralement du groupe d'eau type calco-carbonaté.

Les eaux des aquifères de la craie en général sont les plus minéralisées, riches en bore, sodium, sulfate et en COD (du fait de la fracturation ?).

Les eaux de l'Yprésien se notent par de faibles concentrations en tous les éléments à l'exception du chlore, relativement élevé.

Les eaux circulant sur les sables de Cuise ont les plus fortes conductivités avec plus particulièrement des concentrations plus élevées en fluor et magnésium.

Les eaux du calcaire de Champigny sensu stricto ou du calcaire de Champigny s.l. (incluant notamment le calcaire de St. Ouen) sont enrichies en baryum, fluor, lithium et silice.

Le calcaire de Brie se caractérise par des eaux de plus faible minéralisation.

Les eaux collectées au sein de l'aquifère des sables de Fontainebleau sont caractérisées par un potentiel Redox relativement bas et, de fait, par des concentrations plus élevées en fer, manganèse et présence de nitrite et ammonium. Les concentrations en SiO_2 , Ba, Li, Sr et F sont faibles.

Le calcaire de Beauce possède des eaux riches en baryum, chlorure, potassium, nitrates et uranium.

5.8. LES ISOTOPES STABLES DE LA MOLECULE D'EAU

Le $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ ont été mesurés afin de distinguer des modes de recharge différents pour un même aquifère ou la présence de mélanges avec les eaux de surface. L'illustration 45 souligne une relative dispersion des points d'eau souterraine et de surface. Le point de surface le plus positif concerne la Marne en octobre 2009. Sur l'illustration ont également été ajoutées la droite météorique mondiale telle que révisée par Gourcy et al. (2005) et la droite des pluies à Orléans ($\delta^2\text{H} = 7,42 * \delta^{18}\text{O} + 5,55$). La moyenne pondérée des pluies à Orléans se retrouve au centre d'un premier groupe d'eau composé des eaux des aquifères de Beauce, Brie, Champigny, Champigny et St Ouen et sable de Fontainebleau du sud de la zone d'étude (départements 45 et 91). Les aquifères de la craie (dép. 77 et 51), des sables de Cuise (dép. 51), de l'Yprésien (dép.51) et des sables de Fontainebleau (dép. 28 et 78) forment un autre groupe d'eau appauvri en isotopes stables. Le premier groupe rassemble les eaux à Chilleurs-aux-Bois (dép.45), Saclas (dép.91), Courdimanche-sur-Essonnes (dép.91), Gironville-sur-Essonnes (dép.91) en hautes et basses eaux et Marsainvilliers (dép.45), Engenville (dép.45) et Baulne (dép.91) en octobre 2009.

On a placé sur l'illustration 45 la droite d'évaporation (de pente 4,8) calculée à partir des données de la rivière Marne. Cette pente correspond à celle estimée pour la plaine alluviale de La Bassée (Gourcy et al., 2008).

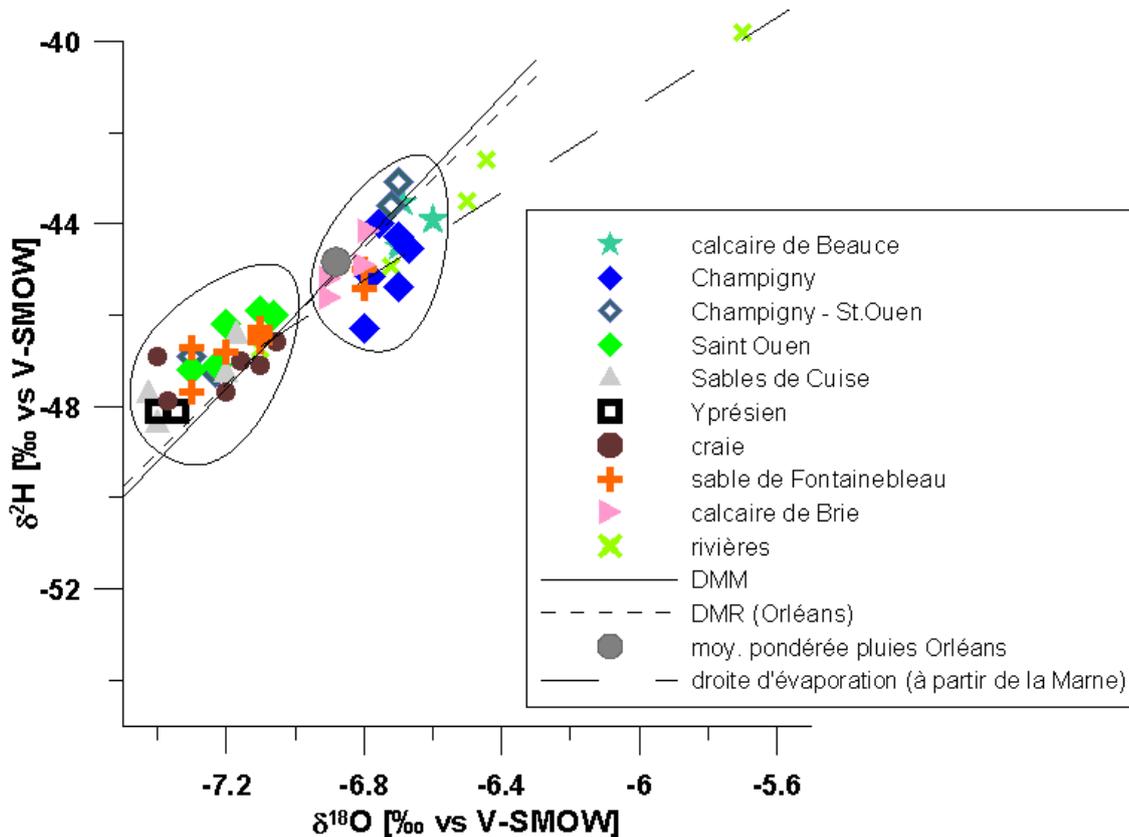


Illustration 45 : δ²H vs δ¹⁸O pour l'ensemble des eaux collectées en avril et octobre 2009

Afin de comprendre la variation des teneurs isotopiques des eaux des aquifères Tertiaires dans le bassin de Paris observée sur l'illustration 46 et de re-situer ces eaux dans leur contexte régional, quelques valeurs de la littérature (Kloppmann, 1995 ; Vernoux et al., 2001 ; Maget et Pointet, 2006 ; Gourcy et al., 2008 ; Brenot et al., 2008) ont été reprises. La carte de la composition isotopique des eaux de pluies en France (Millot et al., 2010) indique également que le secteur d'étude devrait avoir un signal d'entrée compris entre -7 et -7,5 ‰ δ¹⁸O. La moyenne des eaux de pluies collectées sur le période 2003-2009 à la station d'Orsay (Barbecot, comm. Pers.) est de -7,04 en δ¹⁸O et -47,3 en δ²H. Ces valeurs correspondent aux eaux collectées en Eure-et-Loir, Seine-et-Marne, Marne, Yvelines et Oise (Illustration 46).

Le calcaire d'Etampes, de signature isotopique plus négatif, représente des eaux anciennes (P. Olive in : Maget et Pointet, 2006).

Les eaux de la craie collectées dans la plaine inondable de la Bassée (sud de Provins) peuvent être influencées par des eaux de surface (Gourcy et al., 2008). Les valeurs

isotopiques des autres eaux souterraines de la craie sont situées au-dessous de la droite météorique régionale. Ceci a déjà été noté par Vachier et al. (1987) lors d'une étude de la craie dans le secteur de Reims. L'auteur attribue cet appauvrissement isotopique à une évaporation lors de l'infiltration de l'eau au sein de la zone non saturée.

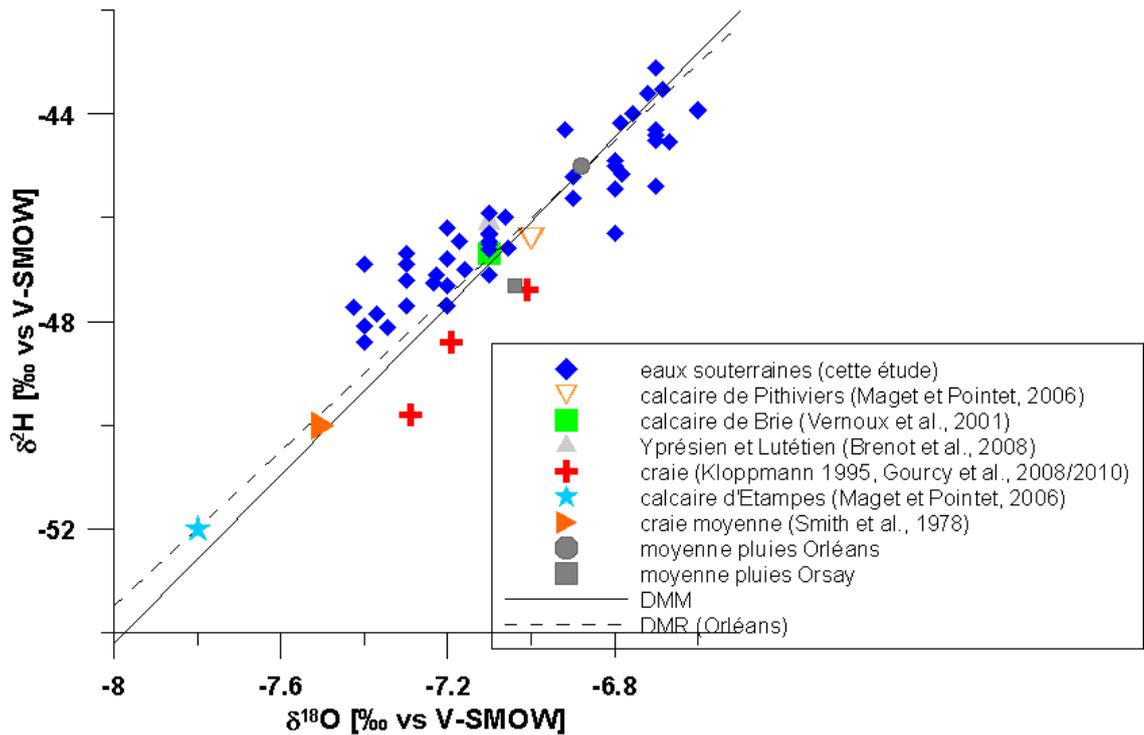


Illustration 46 : $\delta^2\text{H}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ pour les eaux souterraines collectées en avril et octobre 2009 et quelques valeurs de la littérature pour le bassin de Paris

Les eaux collectées en 2009 et 2010 sont isotopiquement éloignés des eaux plus anciennes (paléoressource) de l'aquifère de la craie dont la composition isotopique moyenne est estimée à $-7,9$ ‰ $\delta^{18}\text{O}$ et -50 ‰ $\delta^2\text{H}$ (Smith et al., 1978).

En projetant les stations de mesure sur une droite virtuelle d'orientation est-ouest avec comme point de départ (km 0) la station de Sainville (dép.28), on observe une diminution du $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ faiblement marquée en allant vers l'est (Illustration 48 et Illustration 47). Ce phénomène connu appelé « effet de continentalité » est fortement corrélé au gradient de température et dépend à la fois de la topographie et du régime climatique.

Si l'on excepte les eaux du département de l'Eure-et-Loir situés dans les sables de Fontainebleau le gradient est de $-0,46$ ‰/100 km pour le $\delta^{18}\text{O}$ et $-3,5$ ‰/100 km pour le $\delta^2\text{H}$. Un résultat comparable a été obtenu pour l'aquifère de la craie dans la bassin de Paris (Kloppmann et al., 1998) et pour les pluies d'hiver en Europe (Rozanski et al.,

1992). Les eaux à Labruyère (dép.60) beaucoup plus au nord par rapport au profil ouest-est considéré sont légèrement appauvries en isotopes lourds. Les eaux du secteur ouest (Dép. Eure-et-Loir), Sainville (dép.28), Morainville (dép.28), Aunay-sous-Auneau (dép.28) et Sonchamp (dép.78) ont une composition isotopique proche de celle des eaux de pluies à Orsay. Cette station de collecte des pluies est géographiquement proche (45 km environ) des eaux souterraines citées. Par rapport à la carte de distribution des $\delta^{18}O$ publiée par Millot et al., 2010, ces valeurs représentent donc une "anomalie" dont l'origine doit encore être confirmée. Cette anomalie se retrouve dans les eaux souterraines anciennes (sables de Fontainebleau) comme les pluies actuelles.

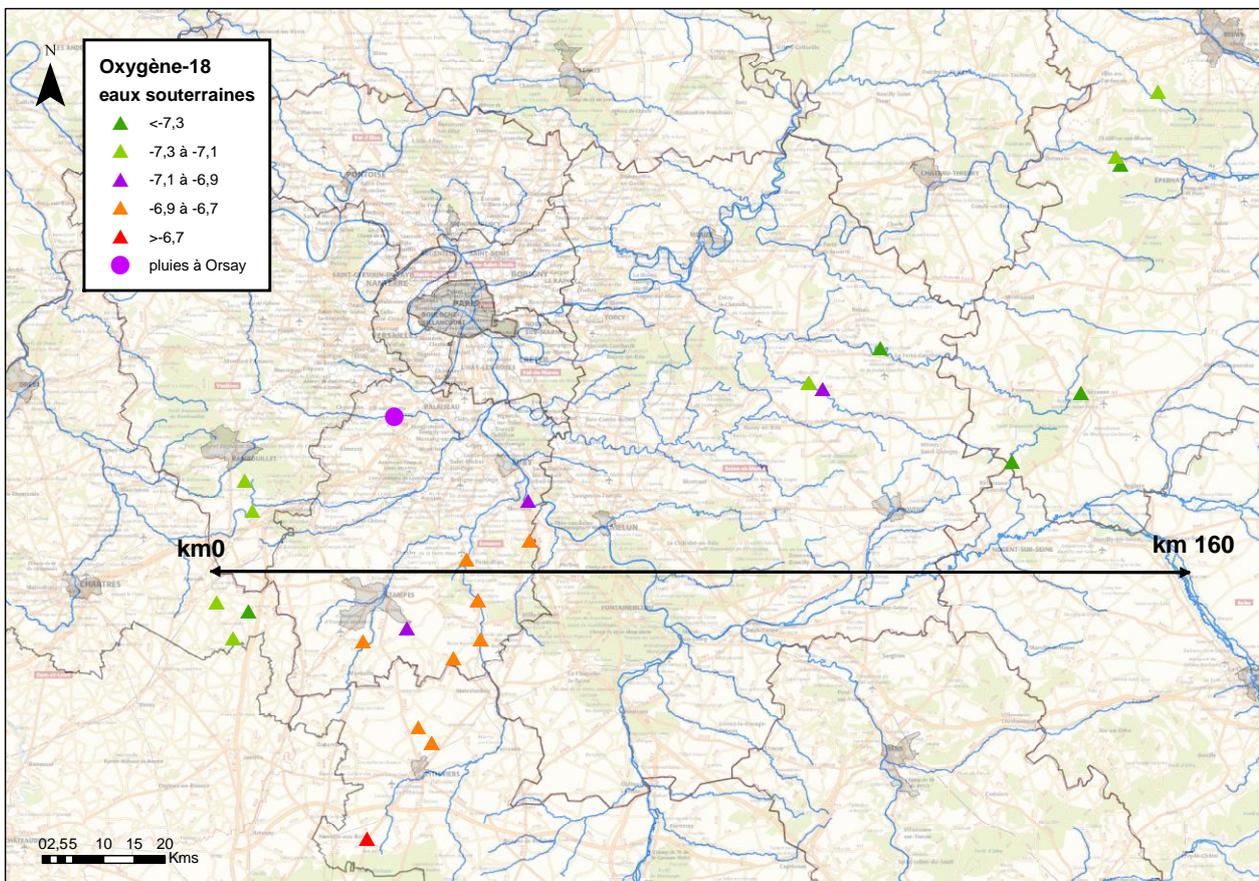


Illustration 47 : Répartition spatiale des valeurs de $\delta^{18}O$

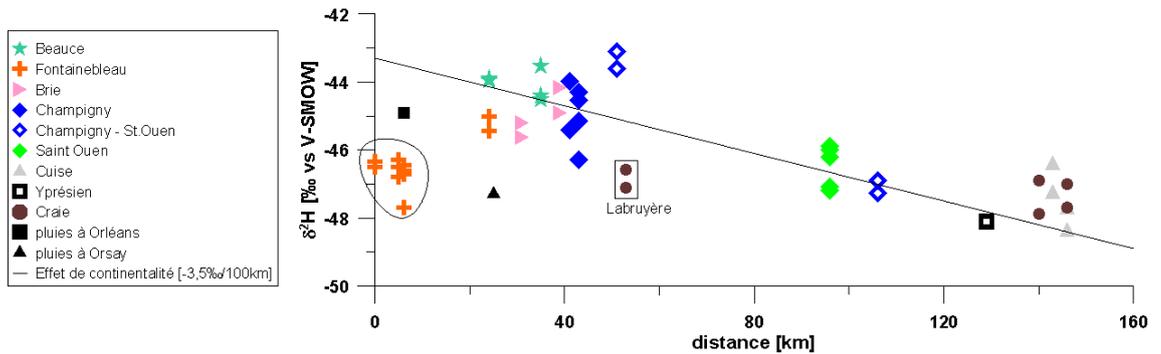


Illustration 48 : Distribution des $\delta^2\text{H}$ le long d'un axe ouest-est – Effet de continentalité

5.9. LES ISOTOPES DU SOUFRE

Dans le but de déterminer l'origine du sulfate dans les eaux souterraines et de mettre en relation les processus géochimiques amenant à la mise en solution des sulfates ainsi que du sélénium probablement associé, la mesure de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates a été réalisée pour les échantillons de la campagne d'avril 2009 ayant une concentration en sulfate non négligeable. Ceci concerne 18 échantillons d'eau souterraine. Pour les trois rivières, seul le $\delta^{34}\text{S}$ a été déterminé. Les valeurs sont très variables, allant de -29,2 ‰ (Chilleurs-aux-Bois, dép.45) à +10,4 ‰ (rivière Aubetin) et +9,9 ‰ pour les eaux souterraines à Sainville pour le $\delta^{34}\text{S}$ et de 1,2 ‰ (Marsainvilliers, dép.45) à 9,3 ‰ (Jouy-sur-Morin ; dép.77) $\delta^{18}\text{O}$. Les valeurs $\delta^{34}\text{S}$ mesurées par ailleurs pour la nappe des calcaires de Beauce en Eure-et-Loir vont de 3,9 à 10,1 ‰ $\delta^{34}\text{S}$ (Caudron et Desprez, 1973).

Compte tenu du contexte local, plusieurs sources potentielles de sulfates dissous peuvent être identifiées. La première source potentielle est l'apport des eaux de pluies. Des données de pluies collectées dans le Loiret (Berger et al., 1976) indiquent un $\delta^{34}\text{S}$ de -0,9 à +3 ‰. Les autres sources potentielles correspondent aux apports de la lithologie. En effet l'absence de corrélation entre les sulfates et les nitrates permet d'écartier les engrais comme source dominante de SO_4 dans les eaux échantillonnées. Les valeurs de la littérature nous indiquent que les eaux circulant sur des formations évaporitiques du Tertiaire ont des signatures $\delta^{34}\text{S}$ relativement élevées (les évaporites du Tertiaire ont une signature $\delta^{34}\text{S}$ comprise entre +18 et +22‰ ; Bottrell et Newton, 2006). Les signatures attendues d'après la littérature pour les sulfures sédimentaires (pyrite par exemple) sont inférieures à 0 ‰ (Thode, 1991). Ces sources potentielles de sulfates sont reportées sur l'illustration 49.

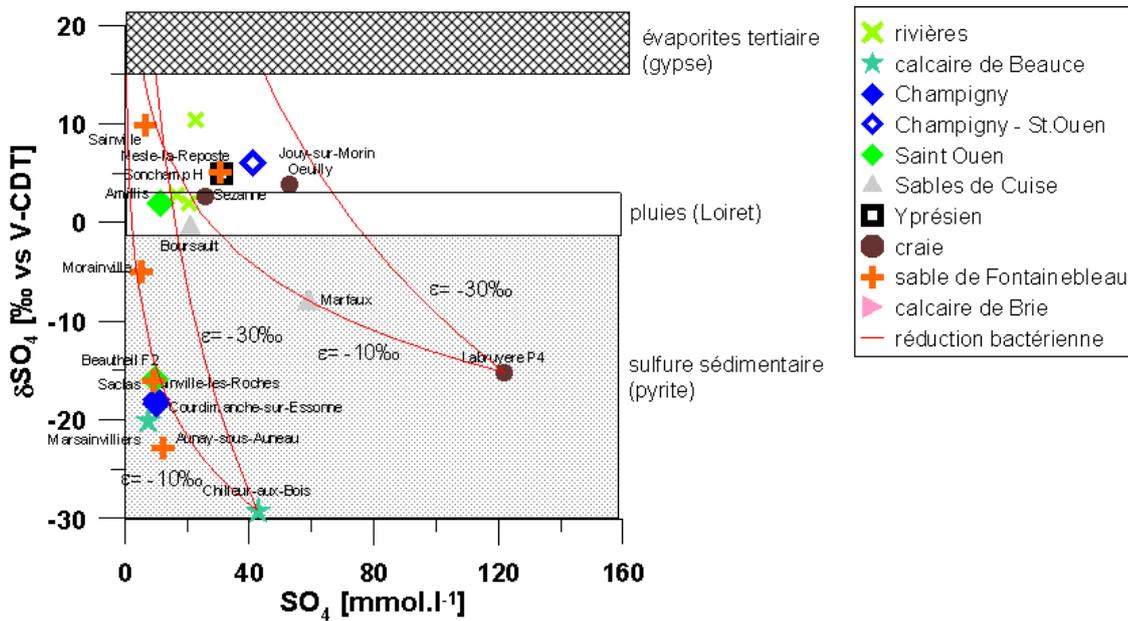


Illustration 49 : $\delta^{34}S$ vs SO_4 ($mmol.l^{-1}$) pour les eaux collectées en avril 2009 et quelques champs de valeurs tirés de la littérature

Les signatures isotopiques $\delta^{34}S$ les plus basses observées peuvent s'expliquer par la seule oxydation de pyrites sédimentaires dont l'occurrence a été vérifiée dans plusieurs formations locales, notamment les sables de Fontainebleau (Stampien), la molasse du Gâtinais (Chattien) et sables de Bracheux (Thanétien). Une partie de la pyrite oxydée peut se transformer en jarosite ($KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$). La présence de jarosite a été signalée dans les formations riches en argiles et lignites de l'Yprésien (Wyns et Ducreux, 1983). Les signatures isotopiques $\delta^{34}S$ les plus élevées restent inférieures à la signature des évaporites du Tertiaire (+18 à +22‰) et ne peuvent donc pas s'expliquer par l'unique dissolution d'évaporites présentes localement dans les Marnes supragypseuses à infragypseuses (Ludien). D'autres processus doivent être envisagés pour expliquer les valeurs observées, soit 1) un mélange de sulfates de différentes origines soit 2) la réduction bactérienne des sulfates dissous dans les eaux. La première hypothèse d'un mélange entre des eaux ayant interagi avec des évaporites et des eaux ayant interagi avec des pyrites sédimentaires permettrait d'expliquer des compositions isotopiques $\delta^{34}S$ intermédiaires (0 à +10‰). Cependant, cela suppose, pour rendre compte des concentrations en sulfates observées ($<0,6 mmol.l^{-1}$), que la source de sulfates provenant de la mise en solution d'évaporites soit très peu riche en sulfates ($<0,3 mmol.l^{-1}$) comparativement à la source provenant de l'oxydation de pyrite ($>0,6 mmol.l^{-1}$). Or de manière générale le lessivage d'horizons évaporitiques induit une mise en solution massive de sulfates, peu compatible avec cette première hypothèse. La deuxième hypothèse est celle d'une réduction bactérienne des sulfates provenant de l'oxydation de pyrites. Le processus de réduction bactérienne induit une baisse de la concentration en sulfates dissous dans les eaux et un fractionnement isotopique (augmentation des signatures $\delta^{34}S$) suivant un modèle de Rayleigh avec un facteur d'enrichissement ϵ compris entre -30‰ et -10‰ selon la littérature relative aux eaux souterraines (Yamanaka and Kumagai,

2006). Les courbes théoriques de Rayleigh se trouvent reportées sur l'illustration 49 pour des valeurs ϵ extrêmes (-30‰ et -10‰) et pour deux pôles sources de sulfate de type « oxydation de pyrites », l'un correspondant à la composition de l'échantillon Chilleurs-aux-Bois (dép.45) ($\delta^{34}\text{S} = -29,2 \text{ ‰}$; $[\text{SO}_4] = 0,43 \text{ mmol.l}^{-1}$) et l'autre correspondant à la composition de l'échantillon Labruyère (dép.60) ($\delta^{34}\text{S} = -15,2 \text{ ‰}$; $[\text{SO}_4] = 1,22 \text{ mmol.l}^{-1}$). Les compositions des eaux souterraines mesurées sont incluses dans les gammes de valeurs de concentrations et de $\delta^{34}\text{S}$ prédites suivant le modèle de Rayleigh. Ce résultat appuie l'occurrence de 2 processus successifs pour expliquer les compositions (concentrations et signatures isotopiques $\delta^{34}\text{S}$) en sulfates : *i*) oxydation de la pyrite ($\text{FeS}_2 + 7/2 \text{ O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$) au sein des roches sédimentaires induisant la libération de sulfates dans les eaux et *ii*) la réduction bactérienne de ces sulfates dissous se traduisant par une diminution des concentrations en sulfates.

L'utilisation d'un autre traceur, le $\delta^{18}\text{O}$ du sulfate n'apporte pas d'information complémentaire (Illustration 50).

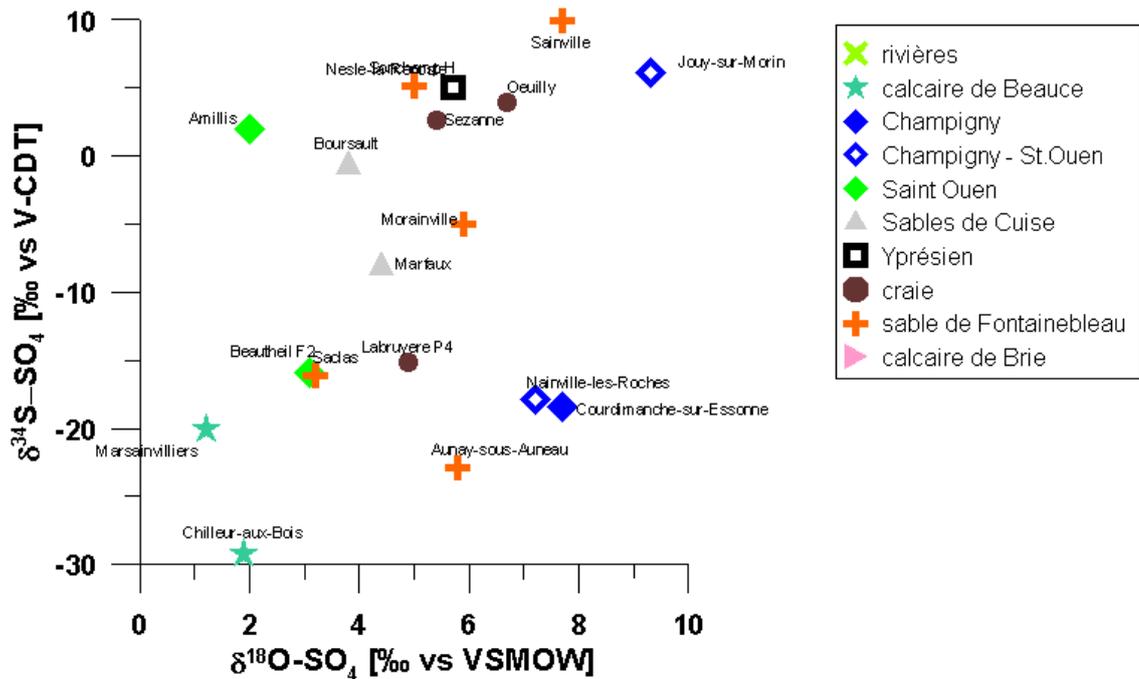


Illustration 50 : $\delta^{34}\text{S}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ du SO_4 pour les eaux collectées en avril 2009

L'illustration 51 montre la relation entre les concentrations en sélénium et le $\delta^{34}\text{S}$. Il apparait un enrichissement isotopique avec une diminution des concentrations en sélénium. La composition isotopique et chimique des eaux varie spatialement et explique l'existence possible de diverses corrélations. Une oxydation des sulfures (pyrite) est susceptible de provoquer le relargage du Se sorbés à la surface des sulfures. Une autre hypothèse serait la présence dans la matrice de sulfates et de sélénium. Un lessivage des roches entrainerait alors une augmentation des concentrations en ces deux éléments. Cette deuxième hypothèse est toutefois

contredite par la relation SO_4 vs Se (Illustration 51b) qui montre que les fortes concentrations en sulfates sont associées aux plus faibles concentrations en sélénium contrairement à ce qui serait attendu dans le cas d'une dissolution de formations géologiques riches en ces deux éléments.

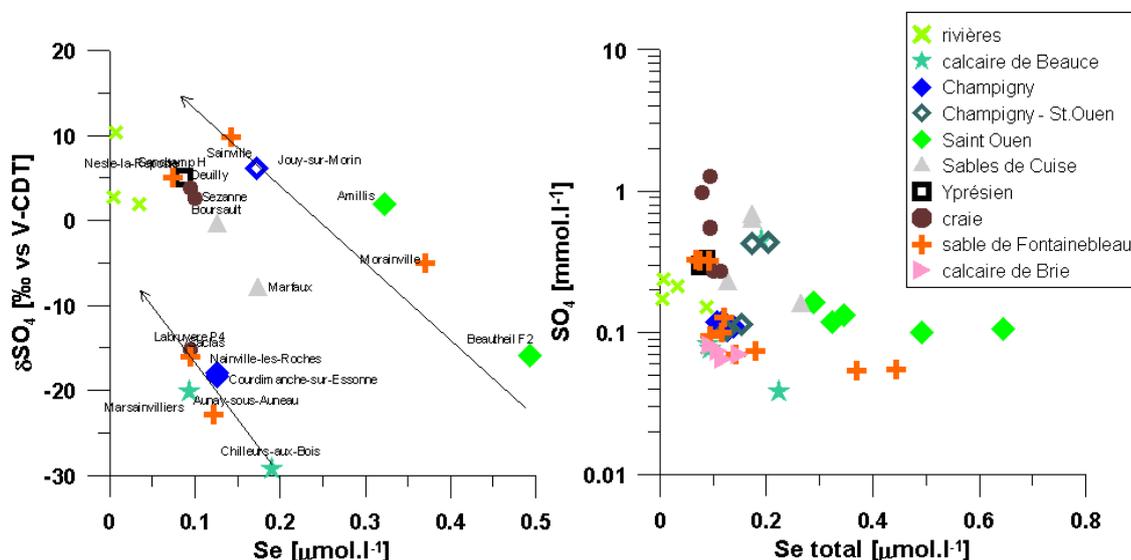


Illustration 51 : $\delta^{34}\text{S}$ vs Se (a) et SO_4 vs Se (b) pour les eaux collectées en avril 2009 (et octobre 2010)

Dans les conditions réductrices, où le sélénium est principalement présent à l'état élémentaire (Se0) ou de sélénure (Se-II), la précipitation-dissolution des phases solides notamment les sulfures gouverne alors la solubilité du sélénium. La réduction bactérienne des sulfates entraînerait alors une diminution des concentrations en sélénium. La réduction du sélénium par les sulfures produits au cours de la réduction dissimilatrice par les bactéries sulfato-réductrices a été par ailleurs mise en évidence (Hockin et Gadd (2003)).

5.10. DATATION DES EAUX

Les concentrations en CFC-11, CFC-12, CFC-113 ont été mesurées sur tous les échantillons d'eau souterraine lors de la première campagne d'avril 2009. Une deuxième analyse a été réalisée en octobre 2009. Pour les points avec dégradation possible des CFC (conditions réductrices) ou difficulté d'interprétation des premières données, l'analyse du SF_6 a également été réalisée. Ceci concerne les points de Jouy-sur-Morin (dép.77) et Sonchamp (dép.78), Courdimanche-sur-Essonne (dép.91) et Gironville-sur-Essonne (dép.91). Ces données ont permis l'évaluation d'un âge apparent des eaux aux points de prélèvements.

A l'exception de Morsang-sur-Seine (dép.91) où tous les traceurs gazeux utilisés sont contaminés, l'estimation de l'âge a été possible sur l'une ou les deux campagnes.

Plusieurs modèles s'adaptent à la datation, le modèle piston et le modèle de mélange peuvent être systématiquement utilisés pour l'estimation des âges apparents. On observe une grande variabilité des âges (Annexe 1) avec des eaux antérieures à 1960 (limite de la datation par gaz dissous) comme à Baulne (dép.91), Forêt-Sainte-Croix (dép.91), Courdimanche-sur-Essonne (dép.91) et Nainville-les-Roches (dép.91) et des eaux les plus jeunes à plus de 90% d'eau actuelle (2000-2010) pour la source de Boursault (dép.51). Les eaux sont très majoritairement d'âge moyen de la recharge compris entre 1970 et 1990. Il n'existe que très peu d'eaux plus jeunes.

Malgré le faible nombre de points par type d'aquifère on constate que les eaux les plus jeunes se retrouvent dans les captages de l'Yprésien, les sables de Cuise, la craie à Oeuilly (dép.51) et le Champigny-St Ouen de Jouy-sur-Morin (dép.77). Les eaux les plus anciennes se retrouvent pour les captages du Champigny (à l'exception de Gironville-sur-Essonne (dép.91) qui semble avoir un caractère particulier) et du calcaire de Brie.

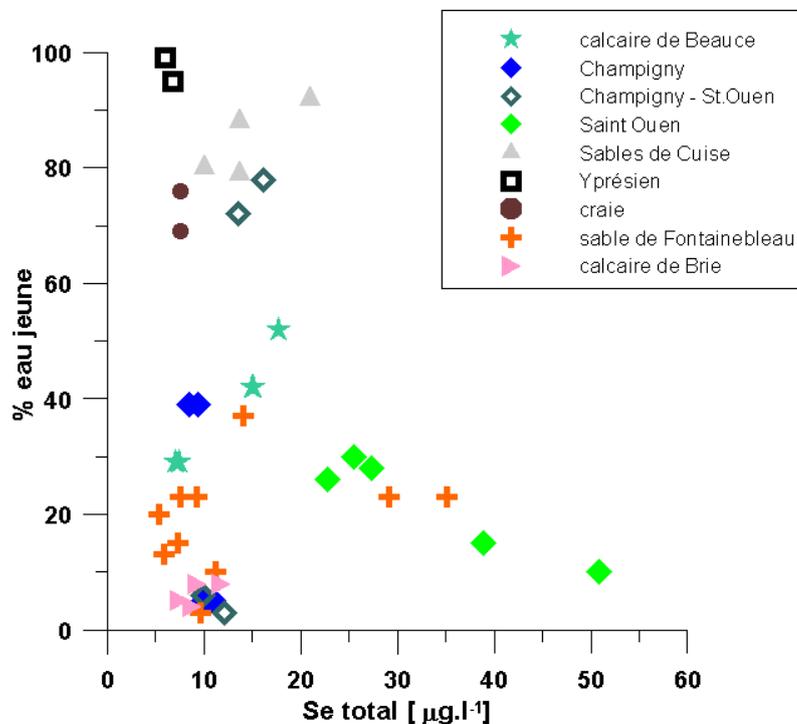


Illustration 52 : Pourcentage d'eau jeune aux captages échantillonnés en avril et octobre 2009 et évolution du δ¹⁸O

On ne constate pas de relation entre le pourcentage d'eau jeune et la concentration en sélénium (Illustration 52).

6. Le suivi mensuel

6.1. LES DONNEES DISPONIBLES

Parmi les points échantillonnés lors de la campagne d'avril 2009, sept ont été choisis pour un suivi mensuel (Illustration 27). Trois de ces forages sont localisés en bordure de rivière (Marne, Essonne et Aubetin) afin de permettre également l'étude des relations nappes-rivières. Les autres points ont été sélectionnés du fait de leurs fortes concentrations en sélénium et de leur facilité d'accès. Ont également été choisis des forages qui ne sont pas chlorés à la crépine. En effet cette configuration oblige les exploitants à arrêter la chloration quelques fois plusieurs heures avant l'échantillonnage ce qui ne serait pas possible à une fréquence mensuelle.

Les forages, sources et rivière qui ont été échantillonnés durant un an (d'avril 2009 à mars 2010) et pour lesquels les analyses de la chimie des éléments majeurs et quelques éléments traces, COT et COD (jusqu'à octobre 2009), isotopes stables de l'eau et la datation par CFC ont été réalisés à Gironville-sur-Essonne (départ.91) (et l'Essonne à proximité), Beauheil (départ.77) (et l'Aubetin près du forage), Oeuilly (départ.51) (et rivière Marne), Morainville (départ.28) et Marsainvilliers (départ.45). Sur deux ouvrages complémentaires qui font l'objet d'un financement particulier du Conseil Général de l'Essonne et du BRGM, Courdimanche-sur-Essonne (départ.91) et Champmotteux (départ.91), les analyses de CFC et des isotopes stables ne sont pas systématiquement effectuées. Toutes les données acquises durant le suivi sont disponibles dans le CD-ROM inclus dans ce rapport.

Afin de corrélérer les informations sur la qualité des eaux avec la hauteur de la nappe les données piézométriques de quelques stations ont été récupérées sous ADES. Par secteur d'étude les chroniques ont été comparées afin de sélectionner les piézomètres les plus représentatifs des variations temporelles de niveau d'eau.

Sur le secteur sud et sud-ouest (Loiret et Essonne) la chronique la plus longue, représentant les variations à grande échelle de temps (comme les très basses piézométries des années 1994-1999) ainsi que la variation mensuelle est celle de Attray (03278X0020/P) (Illustration 53). Les piézomètres d'Engenville (départ.45) et Mainvilliers (départ.28) ont également été utilisés au chapitre 7.2.

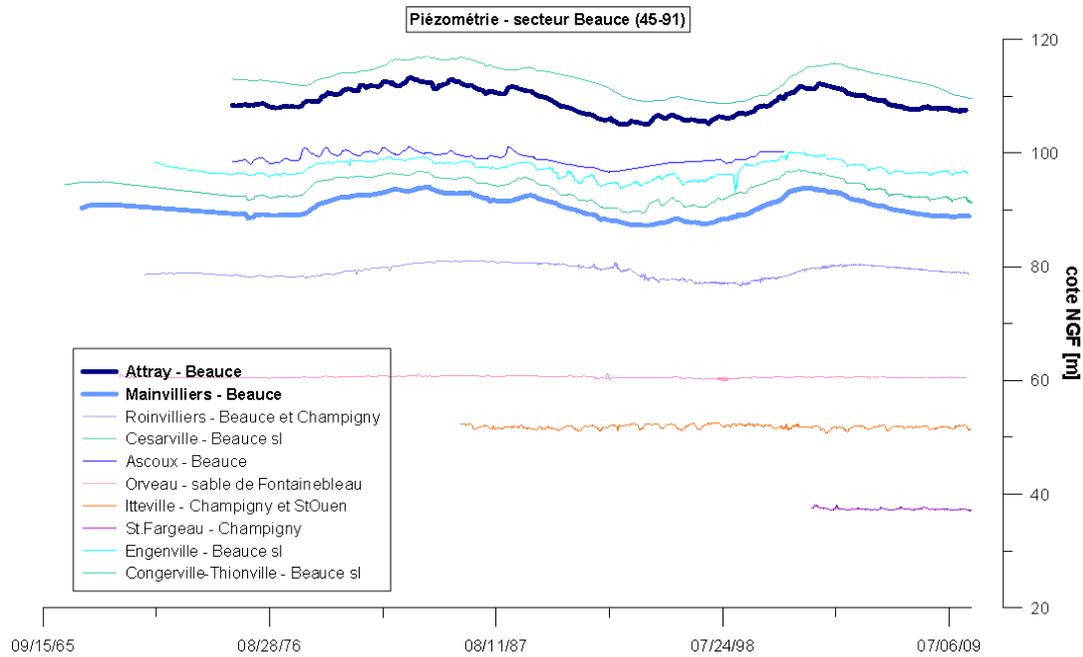


Illustration 53 : Différentes chroniques piézométriques du secteur de la Beauce

L'aquifère des sables de Fontainebleau en Eure-et-Loir et Yvelines semble bien représenté par les chroniques enregistrées à la Chapelle-d'Aunainville (dép.28) (02921X0030/P) comme à Sainville (dép.28) (02921X0001/FAEP) (Illustration 54).

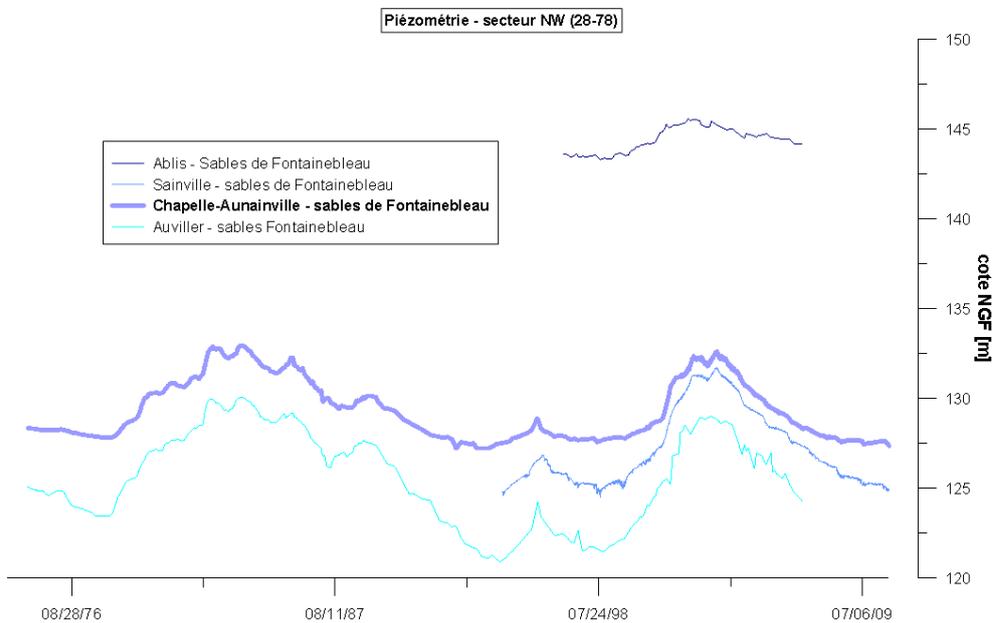


Illustration 54 : Différentes chroniques piézométriques du secteur nord-ouest de la Beauce

Sur le secteur de la Brie, il existe peu de chroniques disponibles (en comparaison de l'aquifère de la Beauce) et certaines ont un comportement différent des autres (Illustration 55). Les piézomètres utilisés pour cette étude sont ceux de Bannost (02218X0033/P6) et de Pézarches (02212X0021/PZ).

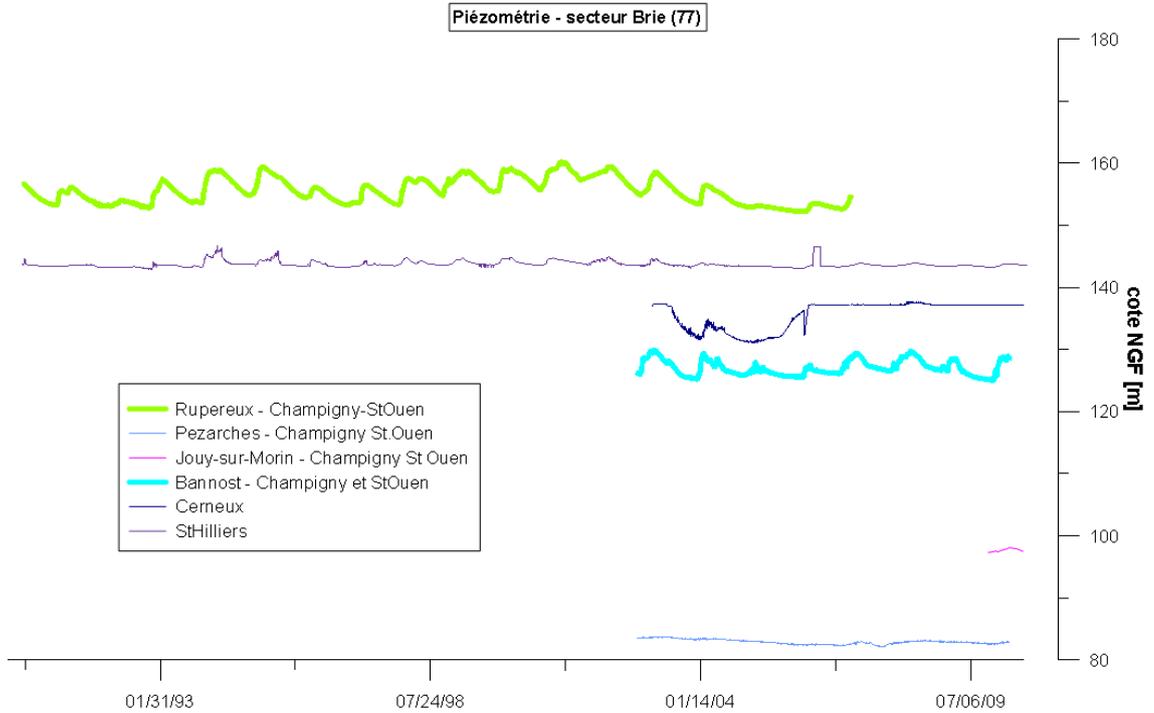


Illustration 55 : Différentes chroniques piézométriques du secteur de la Brie

Sur le secteur nord-est de l'étude, au sein de la craie, seules deux chroniques proches des points d'Oeuilly (dép.51) et Labryère (dép.60) ont été analysées (Illustration 56). Les piézomètres de Reims (01322X0049/PZADER) et de Sacy (01045X0015/S1) ont été utilisés dans cette étude.

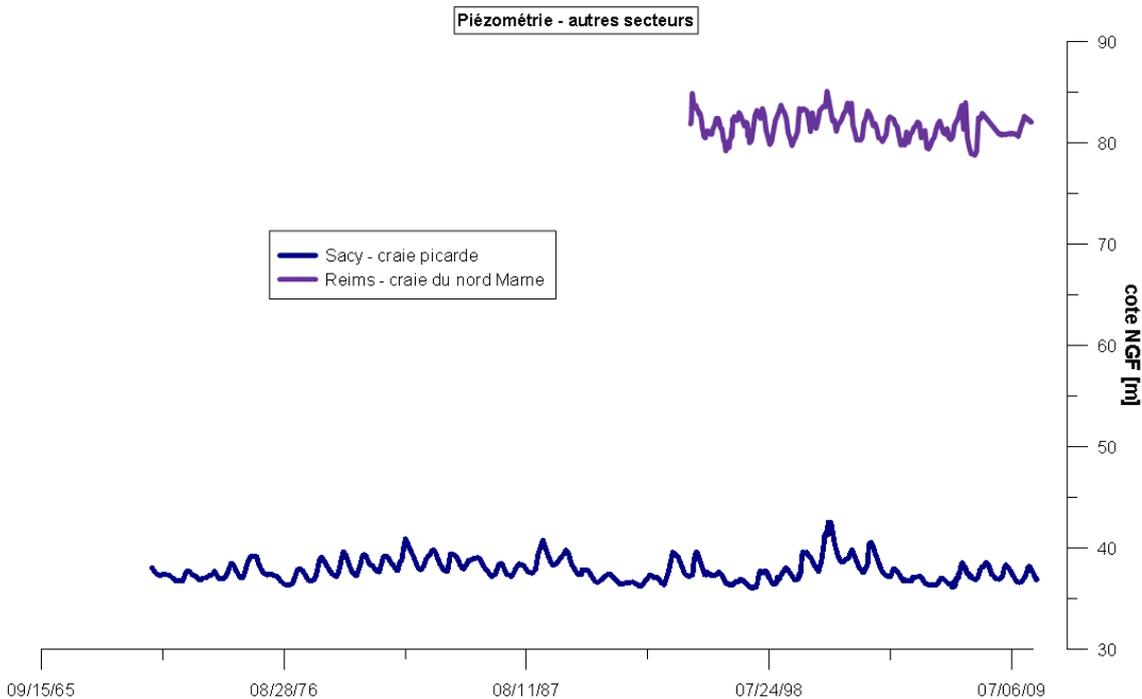


Illustration 56 : Différentes chroniques piézométriques de la craie de la Marne et de l'Oise

Les exploitants de la ressource en eau ont fourni, lorsque disponibles, les volumes d'eau pompés dans le forage ou les hauteurs d'eau relatives mesurées en continu.

6.2. PRESENTATION DU CHIMISME DES EAUX

Les 10 points suivis ont un comportement différent du point de vue chimisme de l'eau. Les trois rivières présentent les plus fortes variations mensuelles pour tous les éléments dissous avec les valeurs de conductivités les plus basses en été (Illustration 57).

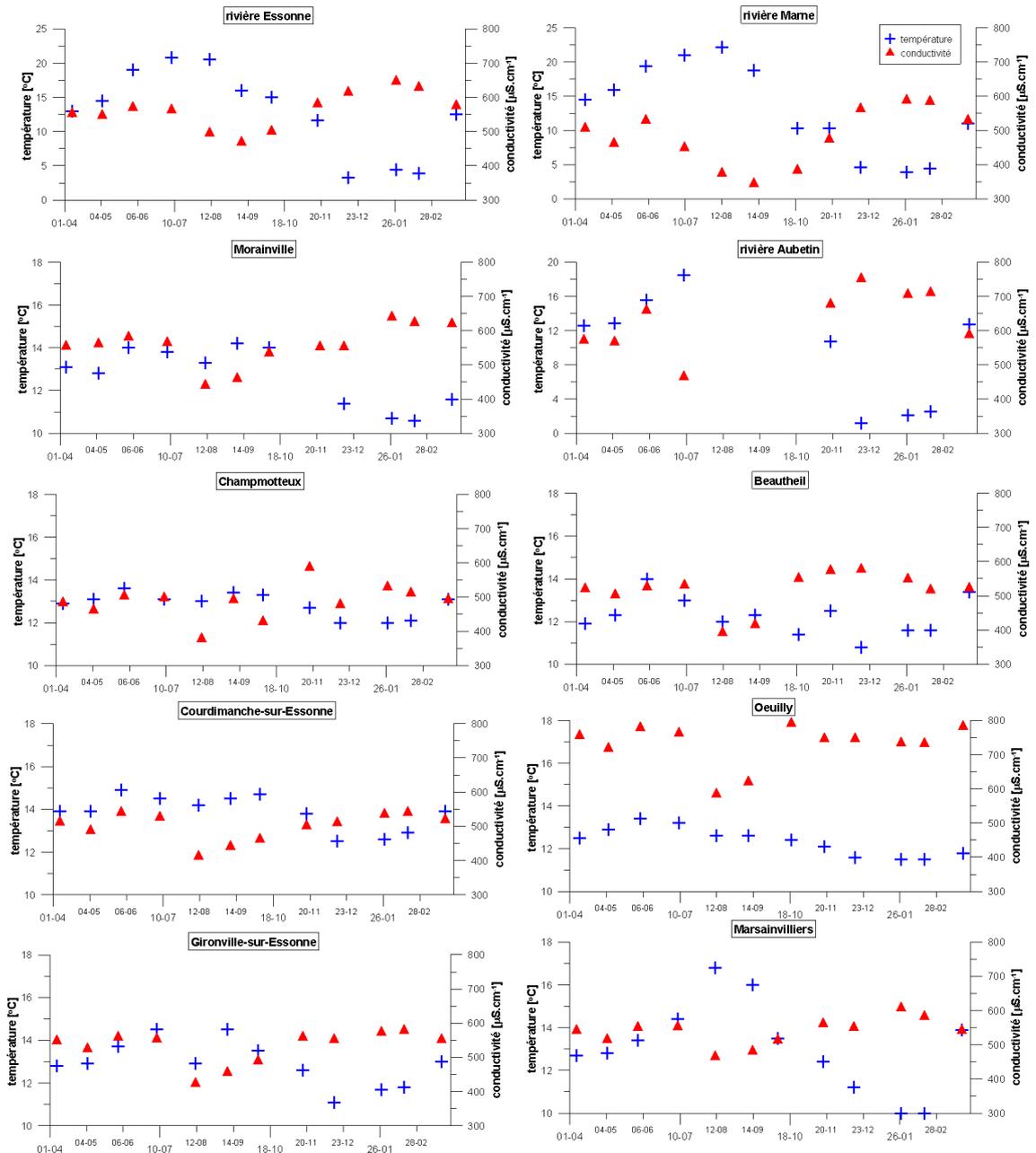


Illustration 57 : Evolution mensuelle de la température et de la conductivité aux 10 stations de suivi

Les stations de Champmotteux (dép.91), Courdimanche-sur-Essonne (dép.91), Gironville-sur-Essonne (dép.91) et Marsainvilliers (dép.45) ont une conductivité qui varie peu. Les faibles valeurs se retrouvent en aout, septembre et octobre. Beauthheil (dép.77) et Oeuilly (dép.51) sont stables en conductivité avec un fort décrochement en aout et septembre. Les températures varient fortement à Morainville (dép.28), Marsainvilliers (dép.45) et Gironville-sur-Essonne (dép.91) avec des valeurs basses

pour les mois d'hiver. A Marsainvilliers (dép.45) l'amplitude de température est de près de 7 degrés avec des valeurs de plus de 16 degrés en août et septembre.

Du fait que les données chimiques correspondent à un même forage donc même contexte lithologique et hydrologique plus de relations ont pu être mises en évidence entre les éléments dissous que si l'on considère l'ensemble des points d'eau échantillonnés. On ne s'intéressera ici qu'aux corrélations entre le sélénium et les autres éléments afin de comprendre les mécanismes de relargage du sélénium dans les eaux.

6.3. CAS PARTICULIER DU SELENIUM

6.3.1. Mobilité du sélénium

Pour les campagnes mensuelles, les échantillons prélevés pour chaque forage ont été placés sur un diagramme de Pourbaix Eh-pH présentant la spéciation du sélénium. Le diagramme présente ainsi les eaux en fonction des domaines de stabilité du sélénium (Illustration 58).

On constate que Beautheil (dép.77) et Morainville (dép.28) dont les eaux sont plus concentrées en sélénium appartiennent au même domaine de stabilité que les autres forages i.e. à proximité du point triple entre Se(IV) et Se(VI) et les espèces HSeO_3^- et SeO_3^{2-} .

Les analyses réalisées ont permis de quantifier les espèces du sélénium en solution. Ainsi, pour l'ensemble des forages, le sélénium est présent sous formes de Se(VI) à l'exception de Beautheil (dép.77) où le Se(IV) est présent à l'état de trace ($< 1 \mu\text{g/l}$). Ceci confirme les conclusions sur l'état d'oxydation du sélénium lors des grandes campagnes indiquant que les espèces du sélénium ne sont pas en équilibre avec l'état d'oxydoréduction du système tel que mesuré dans les eaux. Les eaux du forage de Morainville (dép.28) présentent également de fortes teneurs en sélénium total, cependant elles sont dépourvues de Se(IV). Ces eaux sont également moins concentrées en manganèse que Beautheil, on peut donc envisager un degré d'oxydoréduction plus élevé à Morainville qu'à Beautheil.

Ainsi, le pH et le potentiel d'oxydoréduction mesurés pour ces forages ne permettent pas d'expliquer les écarts de concentrations observés vis-à-vis du sélénium.

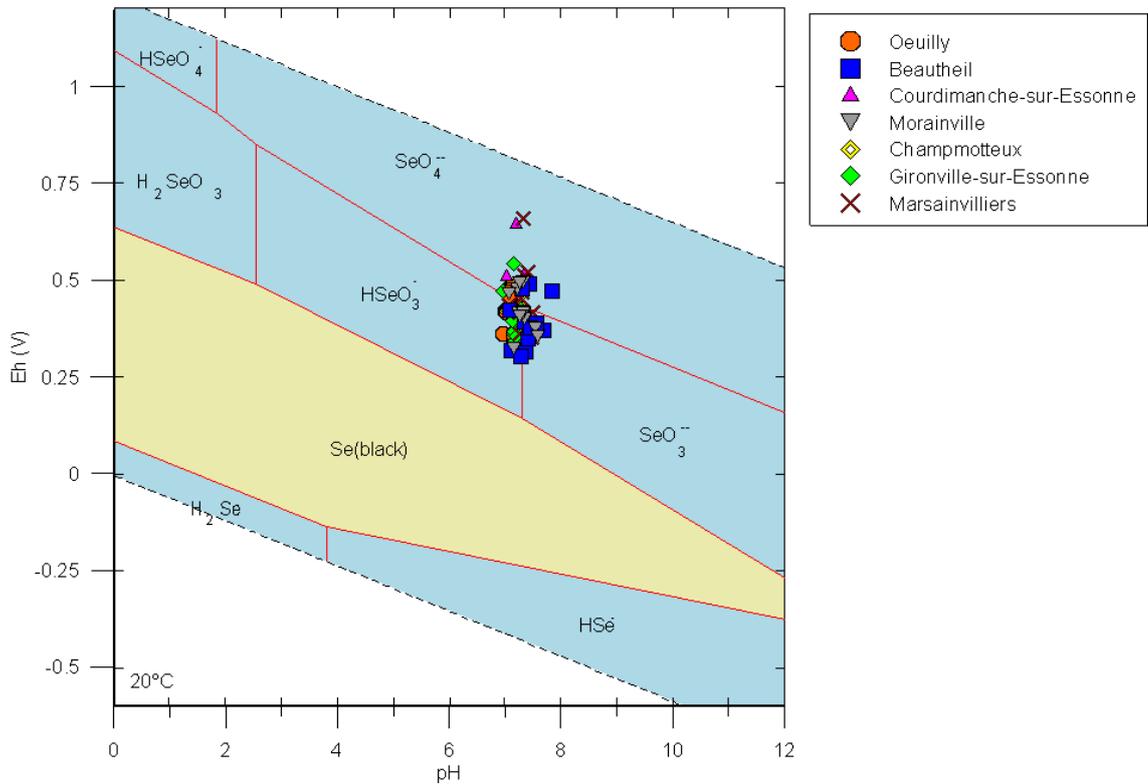


Illustration 58 : Diagramme de Pourbaix Eh-pH pour le sélénium ($[Se]=10^{-7}$) pour les pints du suivi mensuel calculé pour une eau de composition moyenne à partir des analyses effectuées (GWB avec LLNL thermodynamic database thermo.dat)

6.3.2. Evolution mensuelle du sélénium

Les concentrations mensuelles en sélénium sont replacées dans le contexte hydrogéologique avec mise en parallèle avec le niveau de la nappe mesuré sur le piézomètre le plus proche. Pour les rivières, ce sont les débits mesurés aux stations (provenant de la banque de données HYDRO) les plus proches qui sont reportés (Illustration 59 et Illustration 27).

L'évolution des concentrations en sélénium est différente sur chacun des sites étudiés. Toutefois on note que les plus fortes valeurs sont mesurées en janvier, février et mars 2010. Deux valeurs plus basses sont observées sur quelques stations en novembre et décembre 2009. Les variations de concentrations sont environ de l'ordre de $2-3 \mu\text{g.l}^{-1}$ se qui est peu significatif eu égard à la précision et la difficulté analytique pour cet élément. Les variations sont plus importantes pour le forage de Beauthail (dép.77), Morainville (dép.28), les rivières Essonne et Aubetin.

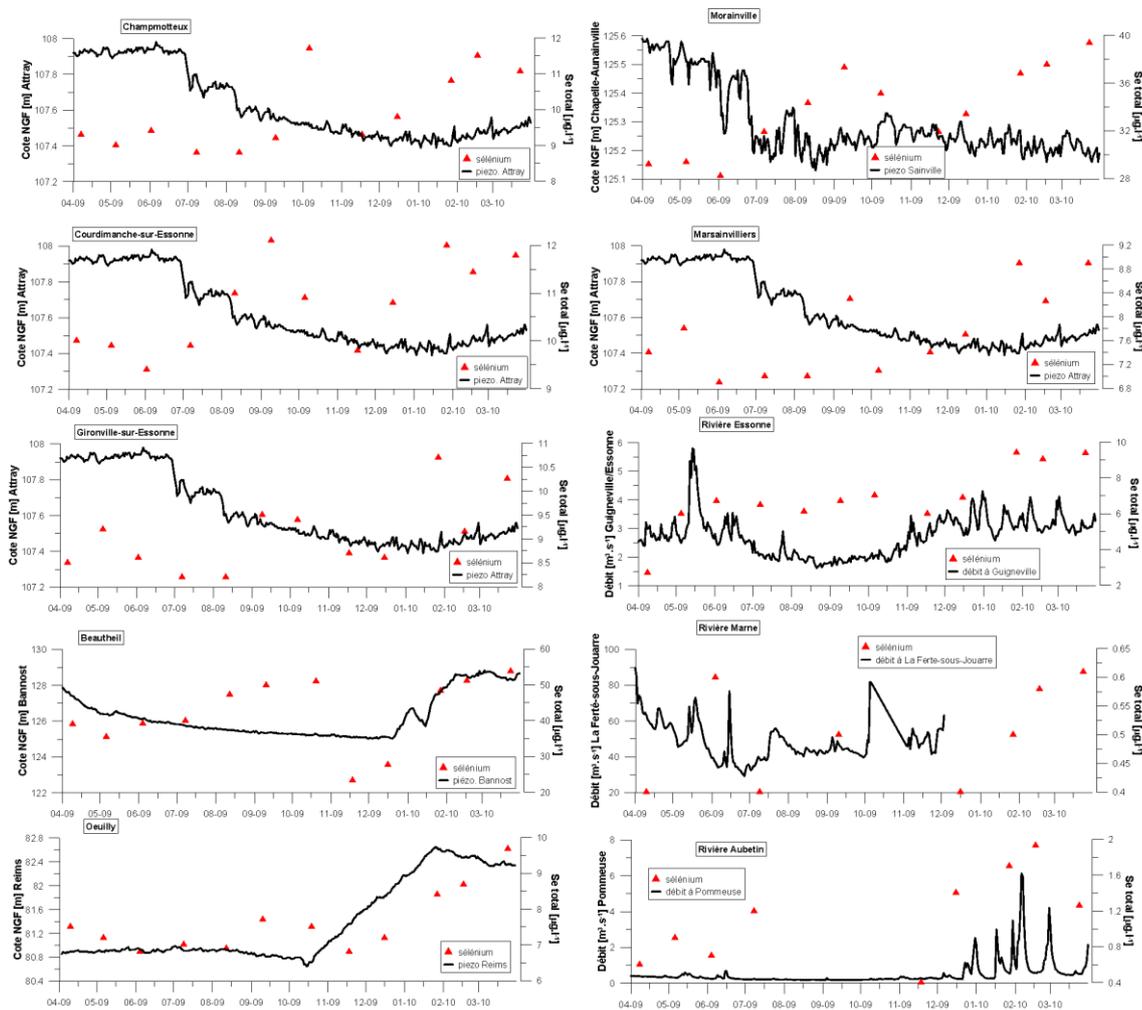


Illustration 59 : Evolution mensuelle des concentrations en sélénium, de la piézométrie régionale et des débits sur la Marne, l'Essonne et l'Aubetin

6.3.3. Corrélation avec d'autres éléments dissous

A Beautheil (dép.77) le sélénium est bien corrélé à l'uranium et anti corrélé au $\delta^{18}\text{O}$, Ba, NO_3 , Cl, K, Na, SO_4 et à l'âge de l'eau (Illustration 60).

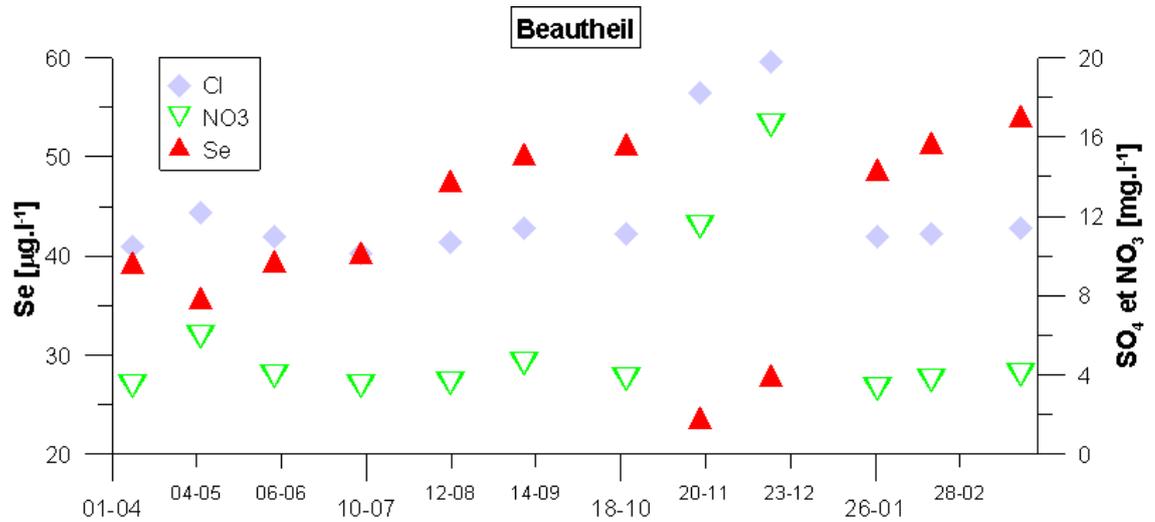


Illustration 60 : Evolution temporelle 2009-2010 de Se, NO₃ et Cl à Beautheil (dép.77)

A Champmotteux (dép.91) où les variations de concentrations en sélénium sont faibles, cet élément se corrèle avec le baryum. Toutefois l'incertitude sur la mesure de ces deux éléments permet de relativiser la corrélation observée. On retrouve les fortes valeurs en ces éléments en période de hautes eaux de janvier à avril (Illustration 61).

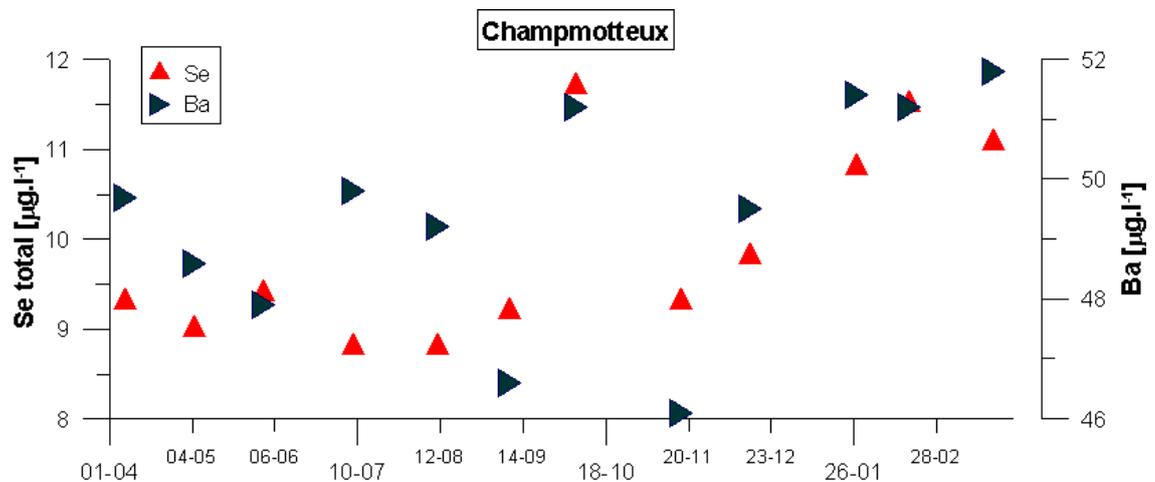


Illustration 61 : Evolution temporelle 2009-2010 de Se et Ba à Champmotteux (dép.91)

A Marsainvilliers (dép.45) on retrouve une bonne corrélation entre sélénium et fluor. Les fortes valeurs ont été mesurées de janvier à mars 2010 (Illustration 62).

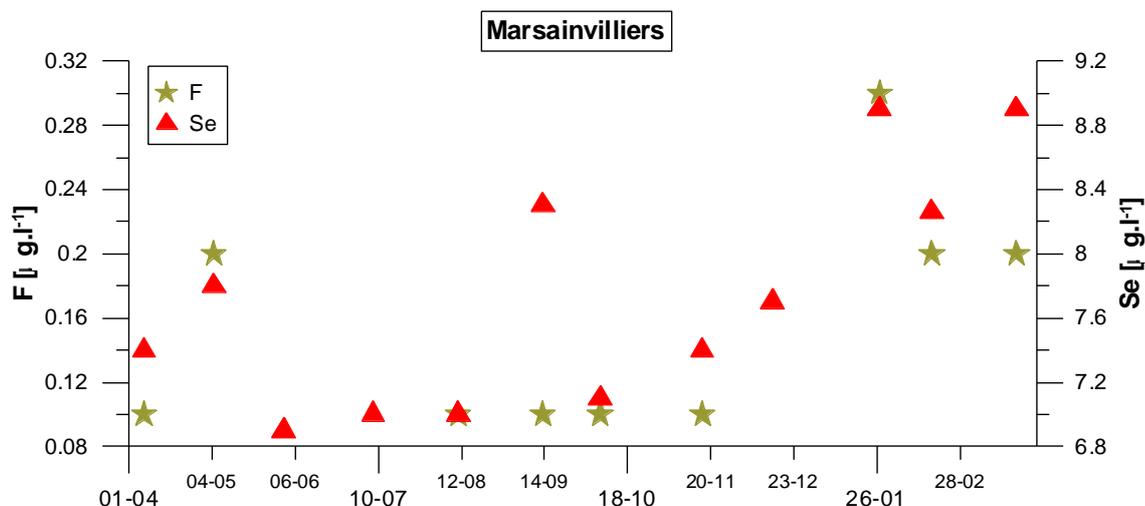


Illustration 62 : Evolution temporelle 2009-2010 de Se et F à Marsainvilliers (dép.45)

Le sélénium total est peu corrélé avec le chlorure et les nitrates au forage de Morainville (dép.28) (Illustration 63).

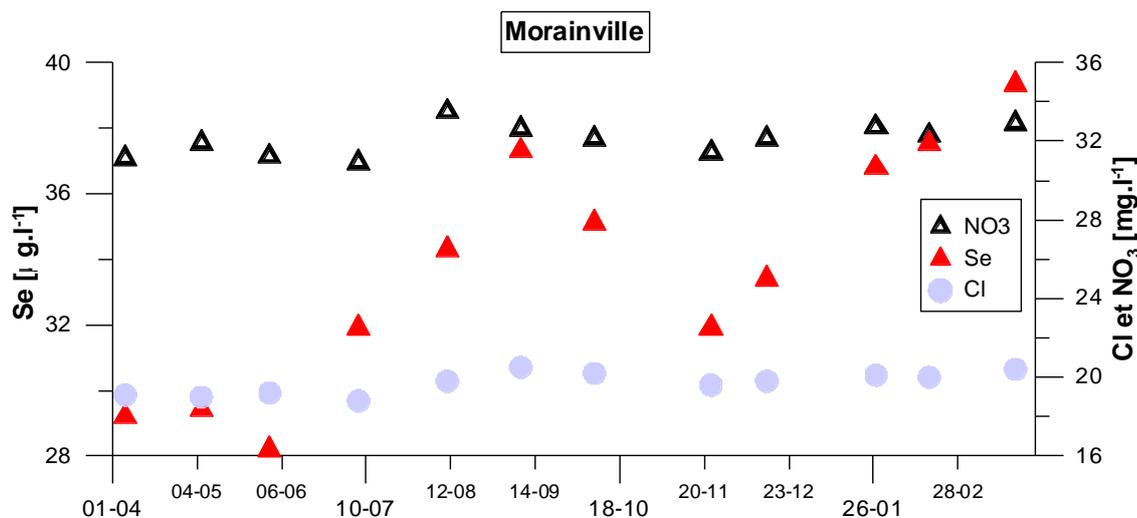


Illustration 63 : Evolution temporelle 2009-2010 de Se, Cl et NO₃ à Morainville (dép.28)

Sur la rivière Aubetin, le sélénium est corrélé aux nitrates. Les valeurs les plus hautes sont enregistrées en hiver (Illustration 64). La rivière était à sec durant les mois d'aout, septembre et octobre.

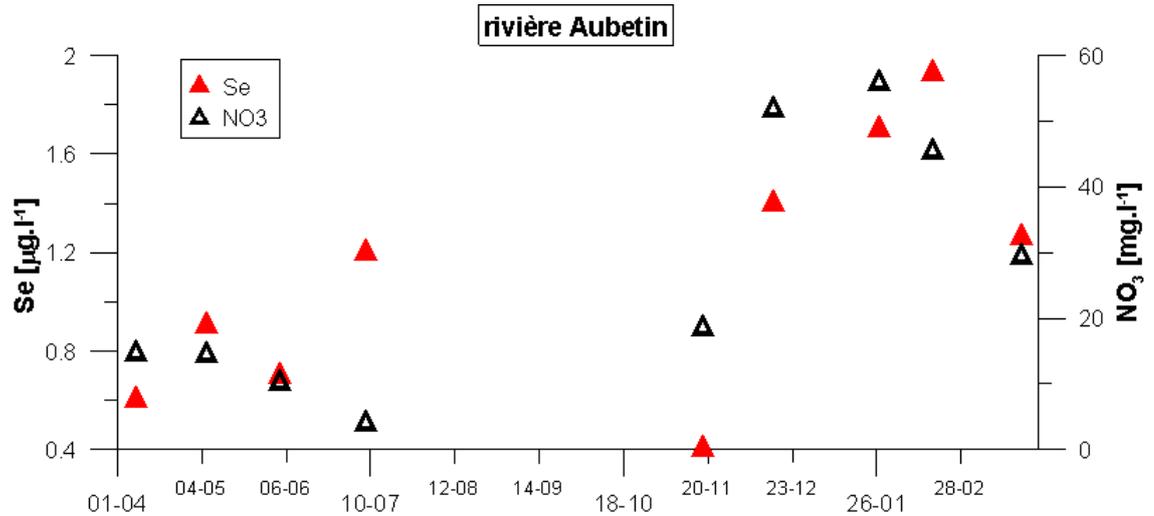


Illustration 64 : Evolution temporelle 2009-2010 de Se et NO₃ de la rivière Aubetin

Sur l'Essonne la corrélation se fait avec l'uranium et le baryum. L'évolution mensuelle de ces éléments est parallèle (Illustration 65).

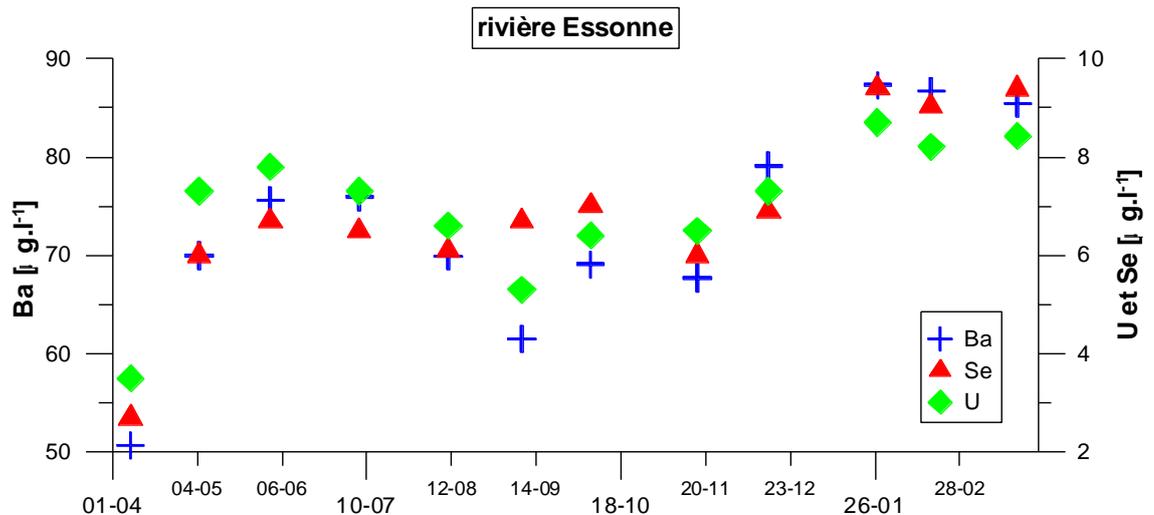


Illustration 65 : Evolution temporelle 2009-2010 de Se, U et Ba de la rivière Essonne

Pour tous ces points d'eau les corrélations entre les divers éléments présentées doivent être relativisées par le fait que les concentrations varient peu sur l'année et que l'incertitude sur l'évaluation des concentrations en ces éléments est souvent proche de l'amplitude des variations. Seules les corrélations les plus notables ont été présentées.

Le nitrate joue-t-il un rôle sur la mobilité du sélénium ?

L'influence des nitrates sur la mobilité du sélénium a été montrée sur le terrain par Gates et al. (2009) à partir de concentrations en nitrates supérieures à 10 mg.l⁻¹. Dans

la présente étude, cette corrélation ne semble apparaître que pour les eaux de la rivière Essonne.

Pour les eaux souterraines, les concentrations en nitrates sont trop stables pour permettre de distinguer une quelconque influence au sein d'un même forage, tandis que la comparaison entre les différents forages infirme cette influence. Typiquement Beauthiel (dép.77) présente les plus fortes concentrations en sélénium avec un minimum de nitrates. Cette intercomparaison est difficilement applicable dans la présente étude, en effet les différents forages concernent des systèmes aquifères différents, ainsi les mécanismes mis en œuvre peuvent être différents et les eaux ont des signatures géochimiques variées et de fait non comparables.

Gates et al. (2009) citent également l'influence du carbone organique dissous dans ses travaux. Dans la présente étude, ce paramètre ne semble pas intervenir (Illustration 66).

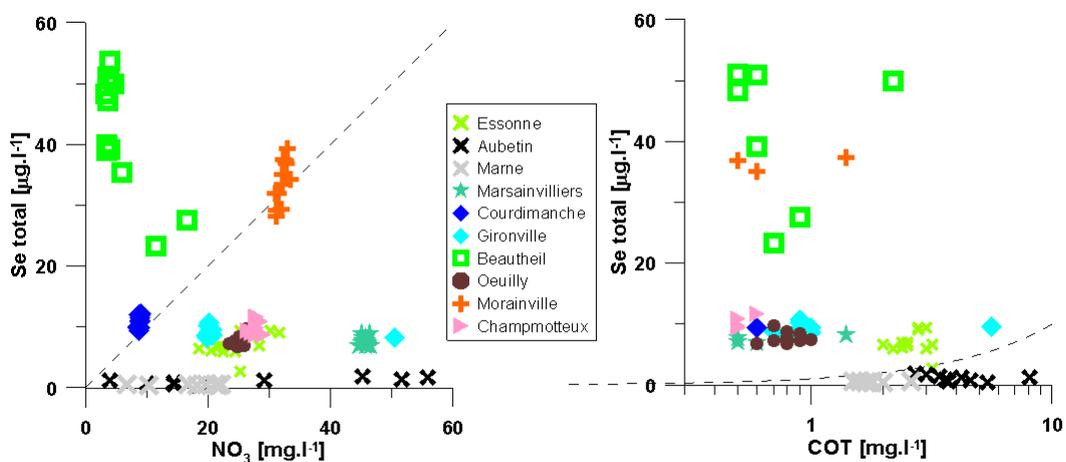


Illustration 66 : Suivi mensuel : Se vs. NO_3 (à g.) et Se vs carbone organique total (à d.)

On dispose de quelques autres chroniques pour lesquelles un élément chimique autre que le sélénium est, ou a été suivi de manière régulière sur une période relativement longue. Ceci est le cas de la station de Jouy-le-Châtel (vallée de l'Aubetin,

02217X0028/F1).

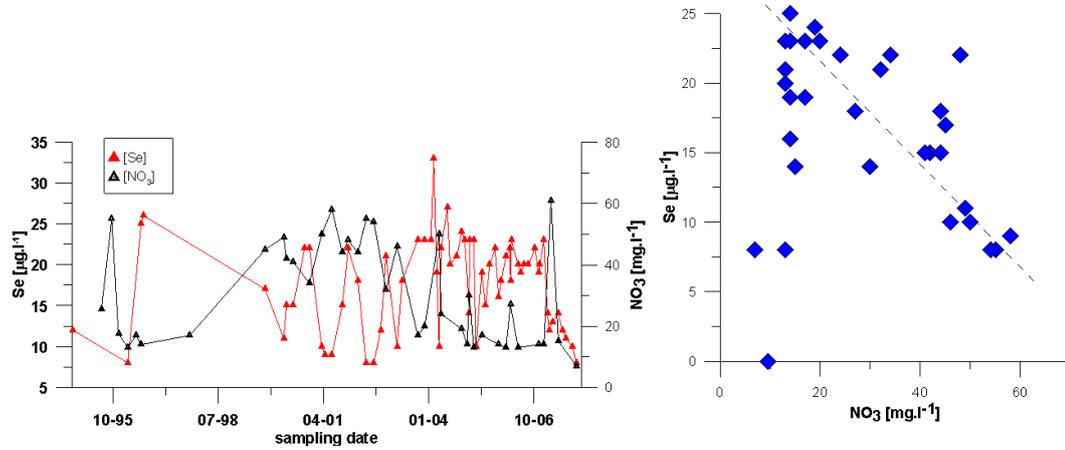


Illustration 67: Relation entre le sélénium et le nitrate à Jouy-le-Châtel

Sur ce site on constate une possible anti corrélation entre la concentration en nitrate et celle du sélénium (Illustration 67).

Une anti corrélation est également observée sur le site de Beauthel (dép.77) (02213X0024/F), forage de la vallée de l'Aubetin (Illustration 68).

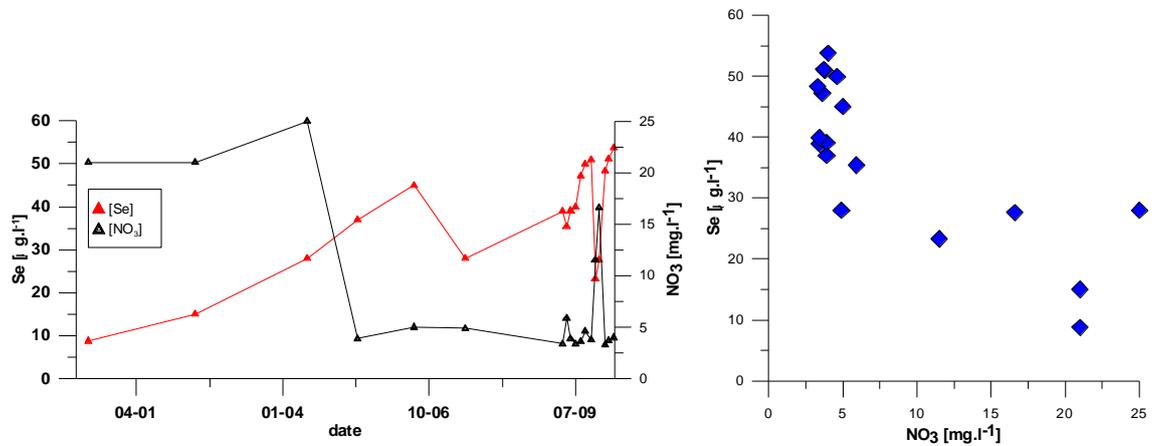


Illustration 68 : Relation entre le sélénium et le nitrate à Beauthel (dép.77)

Dans un contexte différent, celui du plateau de la Beauce à Marsainvilliers (dép.45) (03282X0010/F) il n'y a pas de relations directes entre ces deux éléments (Illustration

69).

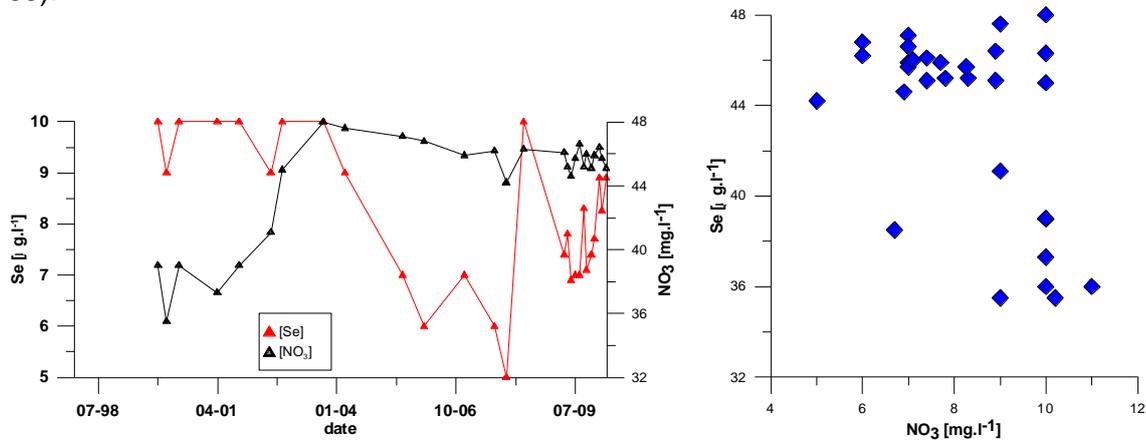


Illustration 69 : Relation entre le sélénium et le nitrate à Marsainvilliers (dép.45)

De même sur le forage de Nainville-les-Roches (dép.91) les concentrations en nitrates sont très stables et proches de 15 mg.l⁻¹ alors que les concentrations en sélénium varient plus fortement.

Sélénium et les éléments traces (U, Cl, Ba)

Alors que la corrélation entre la présence de sélénium et celle d'uranium dans les eaux est bien marquée pour les eaux de Beautheil (dép.77) et dans une moindre mesure pour les eaux des rivières Essonne et Aubetin, cette association entre ces deux éléments n'existe pas pour les autres eaux (Illustration 70). Cela pourrait indiquer une origine (ou mécanisme d'enrichissement) similaire pour les eaux de ces trois points.

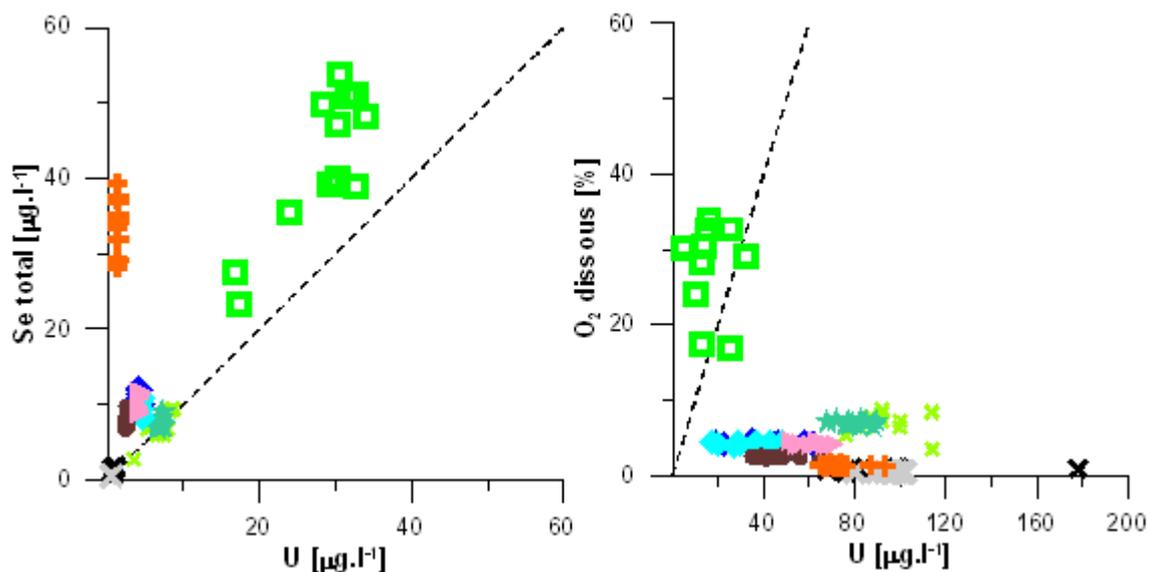


Illustration 70 : Suivi mensuel : Se total vs U et O₂ dissous vs Se total

De plus, la mobilité de l'uranium est également contrôlée par les conditions d'oxydoréduction du milieu. Ainsi, quand les conditions oxydantes prévalent, l'uranium se trouve essentiellement sous forme d'ion uranyle (UO_2^{2+}), à l'état d'oxydation (+VI), et présente donc une forte mobilité. Cependant, sous cette forme l'uranium est susceptible de s'associer avec les composés organométalliques et se complexer facilement avec la matière organique, les carbonates, les phosphates ou les sulfates. C'est pourquoi l'apparition de conditions réductrices (liées à la présence de matière organique) ou la présence de minéraux argileux ou d'oxy-hydroxydes de fer peuvent contribuer à immobiliser l'uranium dans les systèmes naturels.

Pour les cuttings analysés les teneurs en uranium sont comprises entre $1,9 \text{ mg.kg}^{-1}$ pour les argiles vertes et $5,7 \text{ mg.kg}^{-1}$ pour les marnes vertes supra gypseuses. Pour les marnes infraludiennes, la teneur en uranium est de 4 mg.kg^{-1} .

D'autres relations ont pu être mises en évidence par l'analyse statistique des données stations par station mais comme l'indique l'illustration 71 aucune corrélation simple n'existe entre le sélénium et d'autres éléments.

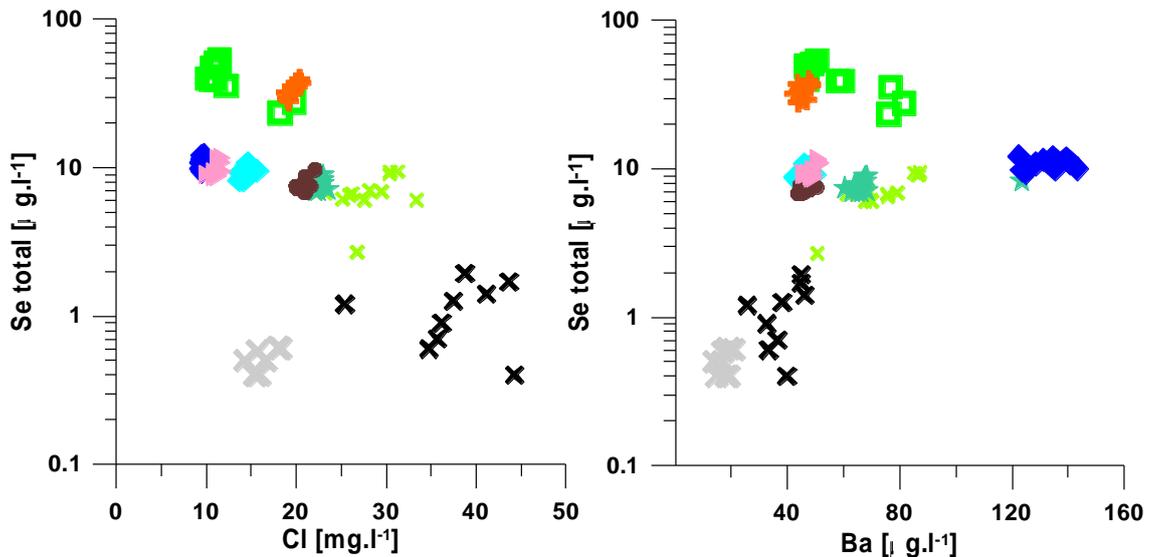


Illustration 71 : Suivi mensuel : Se total vs Cl et Se total vs Ba

La difficulté de mettre en relation le sélénium et un autre élément au niveau de quelques stations est liée à l'absence de longues chroniques et quelques fois à la non simultanée des prélèvements. En effet, dans le cadre de la surveillance spéciale du fait de fortes teneurs en sélénium, seul cet élément est mesuré. Ensuite, du fait des variations rapides et importantes des concentrations en sélénium dans les eaux, il est impératif de comparer le Se avec les autres éléments dissous pour un même prélèvement d'eau et sur un forage identique. Il n'est d'aucun intérêt de comparer une chronique de sélénium sur un forage avec les variations en nitrates du forage voisin.

7. Relation entre contexte géologique – niveau des nappes – pompages

7.1. CONTEXTE GEOLOGIQUE

7.1.1. Hypothèses de travail

On peut émettre diverses hypothèses pour définir l'origine possible du sélénium dans les eaux souterraines exploitées :

- Le sélénium est associé à d'autres minéraux (comme la pyrite) au sein même des formations directement exploitées (au niveau de la crépine). Dans les sables de Fontainebleau, les sables possèdent des niveaux riches en fer et en matière organique dans les strates réductrices qui peuvent être à l'origine de l'enrichissement en sélénium dans le secteur d'Etampes (Hanot, non publié).
- Le sélénium provient des niveaux supérieurs. Le niveau dynamique varie et permet ainsi une oxydation des niveaux riches en Se favorisant ainsi sa mise en solution.
- Le sélénium provient des niveaux inférieurs. Leur venue dans les captages est due à la drainance. La variation spatiale des concentrations dépend donc directement de la présence de niveaux plus ou moins perméables. Par exemple les niveaux de 3 à 5 mètres d'argiles vertes localisées entre le calcaire de Brie et les marnes supragypseuses peuvent créer localement un écran aux venues de sélénium. Cette formation n'est plus présente dans le sud de la région du Loiret et de l'Essonne et permet donc, pour les points d'eau situés sur ce secteur, une contamination par Se.
- Le sélénium est d'origine anthropique, il provient des formations géologiques utilisées comme amendement afin d'améliorer la qualité des sols pour une production ciblée. Ainsi une attention spéciale a été portée sur le lignite qui est ajouté aux sols de Champagne.

7.1.2. Caractérisation du sélénium dans les roches

C'est sur la base des hypothèses listées ci-dessus qu'ont été réalisés les prélèvements de roches pour analyse (localisation des points en Illustration 72).

Analyse chimique des roches

L'analyse chimique de roches est effectuée après attaque à l'acide du matériel solide. Les résultats sont donnés en annexe 3.

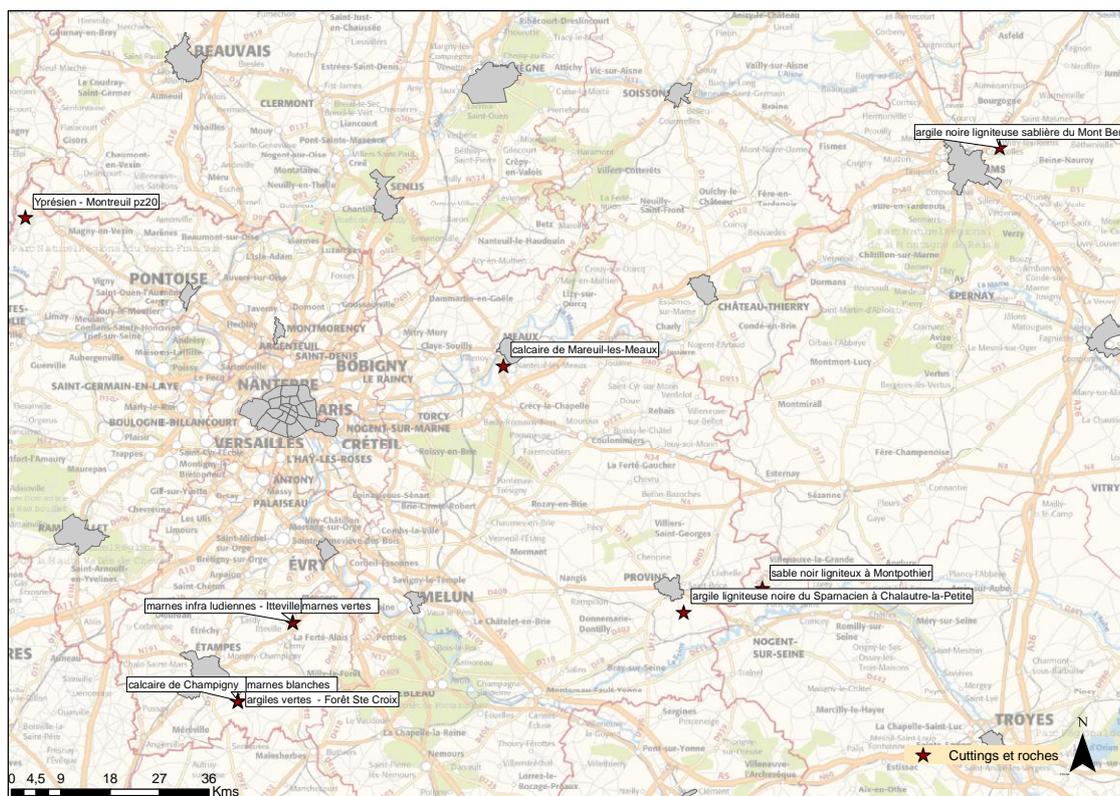


Illustration 72 : Localisation des prélèvements de roches et cuttings

Les échantillons des marnes infra-ludiennes d'Itteville (Seine-et-Marne) et des marnes vertes et bleues et argiles vertes de la Forêt-Sainte-Croix (Essonne) présentent des concentrations en sélénium respectivement de $2,3 \text{ mg.kg}^{-1}$, $1,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ et $1,4 \text{ mg.kg}^{-1}$. Pour les autres échantillons (Itteville/marnes infragypseuses et Forêt-Sainte-Croix / calcaire de Champigny), la concentration en cet élément est inférieure à 1 mg.kg^{-1} .

Pour la deuxième série d'analyses, on note une concentration exceptionnelle ($695,3 \text{ mg.kg}^{-1}$) en sélénium dans l'échantillon de sable noir ligniteux de Montpothier qui correspond aux faciès sableux Yprésiens au contact des argiles du Sparnacien du département de l'Aube. L'échantillon de Montreuil-sur-Epte (départ.95) composé d'argiles du Sparnacien présente une concentration en sélénium de $11,8 \text{ mg.kg}^{-1}$. Les argiles ligniteuses de Châlautre-la-Petite (départ.77) et les argiles noires du Mont Berru (départ.51) ont des concentrations en sélénium proches de celles observées sur les premiers échantillons (respectivement $2,8$ et $1,4 \text{ mg.kg}^{-1}$). Le calcaire collecté vers Mareuil-les-Meaux (départ.77) présente des concentrations en sélénium inférieures à la limite de quantification (1 mg.kg^{-1}).

On ne peut observer aucune corrélation entre les fortes teneurs en sélénium et les concentrations élevées en sulfure, soufre, uranium par exemple. On dispose toutefois de peu de données.

Analyse par diffractométrie aux rayons X

La fraction cristallisée des échantillons est déterminée par diffractométrie des rayons X à partir de leur diagramme de poudre. Cette technique est surtout qualitative et ne peut donner qu'une indication semi-quantitative. Le seuil de détection est de l'ordre de 5%, mais peut largement varier en fonction de la nature des différentes phases. Une phase dite « amorphe aux rayons X » peut être : une phase non cristallisée ou une phase cryptocristalline.

Pour l'échantillon d'Itteville (marnes infragypseuses), on note la présence principalement de calcite (CaCO_3), quelques quartz (SiO_2) en trace, mica (phyllosilicate) et illite (phyllosilicate) en traces et probablement de la palygorskite ($(\text{Mg}, \text{Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Sur les marnes vertes d'Itteville la calcite est également présente. Le quartz se retrouve également en trace comme les micas et illite. De la smectite (phyllosilicate) est observée.

L'échantillon du calcaire de Champigny de la Forêt-Sainte-Croix (départ.91) indique une dominance de calcite. Quartz et palygorskite sont notés en traces.

Dans les marnes blanches et bleues de la Forêt-Sainte-Croix (départ.91) on note la présence en traces de calcite, quartz, portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), ettringite ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), periclase (MgO), microcline (KAlSi_3O_8) et fractions phylliteuses.

Le dernier échantillon de la Forêt-Sainte-Croix (départ.91), les argiles vertes, montre la présence en trace de calcite, quartz, ettringite, gypse, portlandite, dolomite, periclase, fractions phylliteuses. Cet échantillon présente une phase qui n'a pas pu être déterminée par DRX, il serait nécessaire d'utiliser d'autres techniques analytiques afin d'essayer de l'identifier.

Analyse par MEB

L'analyse par microscope électronique à balayage avait pour but de déterminer plus précisément les minéraux porteurs de sélénium. L'analyse a été faite sur quelques lames minces préparées à partir des trois échantillons ayant montré une concentration en sélénium élevée. L'analyse n'a pas permis de détecter la présence d'un minéral porteur de sélénium de type clausthalite (PbSe) ou umangite (Cu_3Se_2). Le sélénium se trouve sans doute principalement comme remplacement de l'élément principal de minéraux tels que la pyrite, marcassite, gypse,...

L'étude de ces lames minces a permis de confirmer la présence relativement importante de TiO_2 (rutile), FeS_2 (pyrite, marcassite), fer, calcite, monazite ($(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Th})\text{PO}_4$) et quartz dans les marnes blanches.

Dans les marnes de l'Infraludien on repère également Fe et S_2 relativement fréquent mais également du BaSO_4 (barytine) fréquent dans les formations sédimentaires.

Les argiles vertes contiennent beaucoup de BaSO_4 , ainsi que du ZrSiO_4 (zircon), Fe, S et Ti.

Les relativement faibles concentrations en sélénium mesurées dans les roches rendent difficile la détermination des minéraux enrichis en sélénium. De fait, une étude de la distribution du sélénium entre les diverses phases géochimiques de solides par extractions chimiques séquentielles en laboratoire a été mise en place.

Les extractions sélectives séquentielles

Les extractions sélectives apportent des informations concernant les interactions des métaux et métalloïdes avec les composants de l'aquifère tels que les argiles, la matière organique, les oxy-hydroxydes qui ne peuvent pas être étudiées par observations physiques directes en raison de la complexité des mécanismes mis en jeu, des difficultés analytiques liées à la nature des interactions et pour les éléments traces en raison de la faible quantité disponible dans l'échantillon étudié.

Pour étudier l'affinité des métaux et métalloïdes pour les constituants du sol, des sédiments ou des aquifères, l'approche la plus utilisée consiste à réaliser des attaques d'échantillon de solide par un réactif chimique adapté. Cette méthode appelée extraction chimique sélective détermine la spéciation ou le fractionnement des métaux dans les différents compartiments du solide (argiles, matières organiques, sulfures, ...). Dans certains cas favorables, les observations pourront être complétées par des méthodes physiques telles que les DRX, la microsonde électronique ou le MEB).

Dans la présente étude, une extraction séquentielle a été réalisée sur deux échantillons prélevés sur les cuttings et présentant une teneur en sélénium total significative ($>1,5$ ppm).

Le premier échantillon est issu des marnes infraludiennes (Itteville (dép.77), niveau 50-53, $2,3 \text{ mg Se.kg}^{-1}$) et le second provient des marnes blanches et argiles bleues (Forêt-Sainte-Croix, dép.91, niveau 108-109 $1,4 \text{ mg Se.kg}^{-1}$).

• Principes et méthodes

Cette méthode consiste à appliquer successivement, sur une même partie aliquote de l'échantillon étudié, une succession de réactifs chimiques d'agressivité croissante. Les fractions chimiques obtenues ne sont pas définies minéralogiquement au sens strict mais par le mode opératoire utilisé. Ces fractions sont généralement rattachées à de grandes classes de constituants pour lesquels les extractants ont été sélectionnés (fraction soluble, adsorbée sur les oxy-hydroxydes, associé aux sulfures).

La multiplicité des réactifs et des protocoles testés (Zhang and Moore, 1996 ; Séby et al., 1997 ; Coppin et al., 2006 ; Vesper et al., 2008) pour définir les fractions disponibles traduit la difficulté à définir un protocole unique polyvalent pour toutes les fractions solides et pour tous les éléments traces. Par ailleurs des réactifs spécifiques ne sont pas disponibles ce qui entraîne une difficulté au moment de choisir un protocole précis pour une étude spécifique (Wright et al., 2003 ; Keskinen et al., 2009).

Nombre de protocoles sont appliqués aux sols et sédiments pour étudier la mobilité du sélénium en tant que polluants. Ainsi ni le matériau (roches) ni les concentrations ne correspondent à la présente étude. Les travaux les plus intéressants sont donc ceux de Kulp and Pratt (2004) car ils ont été effectués sur des matériaux géologiques (craie, schiste, argile) pour étudier le fractionnement du sélénium au cours de l'altération et l'oxydation des formations géologiques étudiées.

Le protocole mis en œuvre dans la présente étude est détaillé dans le tableau suivant, (d'après Coppin et al. 2006) :

Espèces considérées	Extraction chimique
sélénium soluble et/ou échangeable	Extraction par K_2HPO_4 0,1M à pH 8, Liquide/Solide =10, 2 fois 2h en agitation à T°C ambiante
sélénium associé à la matière organique	Extraction par NaOH 0,1M, Liquide/Solide = 10, 4h en agitation à T°C ambiante
sélénium élémentaire	Extraction par Na_2SO_3 0,25M pH7, 4h avec Liquide/Solide = 10 puis 2 fois 2h avec L/S = 2 sous agitation sous ultrasons
séléniures métalliques	Extraction par NaOCl 5% pH 9,5, Liquide/Solide =4, 2 fois 30 min en agitation à 90°C
sélénium résiduel	Minéralisation acide du solide

Après chaque étape, un résidu solide a été rincé et conservé pour une étude minéralogique ultérieure selon les résultats d'extraction chimique obtenus. Les extractions ont donc été réalisées initialement sur 6 sous-échantillons par solide.

Au total, une cinquantaine de solutions a été générée pour l'analyse du Se. Les méthodes analytiques utilisées sont soit l'ICP/MS soit la spectrométrie de fluorescence atomique.

• Résultats

Les extractions séquentielles réalisées sont satisfaisantes d'un point de vue analytique et expérimental. En effet, les bilans observés après extractions sont cohérents avec les teneurs en sélénium total quantifiés après attaque acide. Ainsi, il est possible de conclure que l'ensemble du sélénium a été extrait au cours du protocole. La variabilité entre les triplicats montre une reproductibilité satisfaisante avec une variabilité comprise entre 0,5 et 9 %. On notera une variabilité plus forte pour l'extraction de la fraction associée aux séléniures métalliques du fait des faibles quantités extraites (Illustration 73 et Illustration 74).

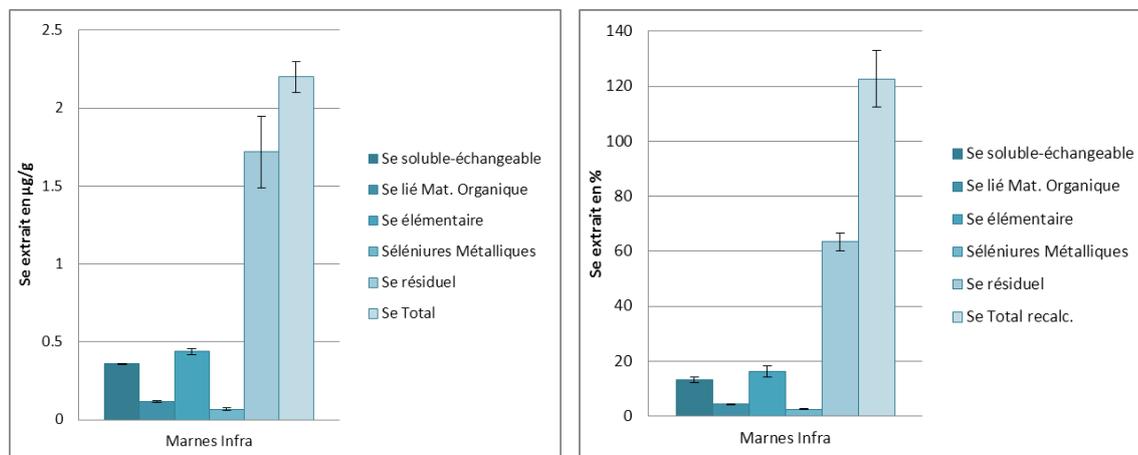


Illustration 73 : Fractionnement du sélénium extrait pour l'échantillon des marnes infraludiennes à l'aide du protocole d'extraction séquentielle (en $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ à gauche et en % à droite). Les barres d'erreur représentent l'écart-type entre les triplicats.

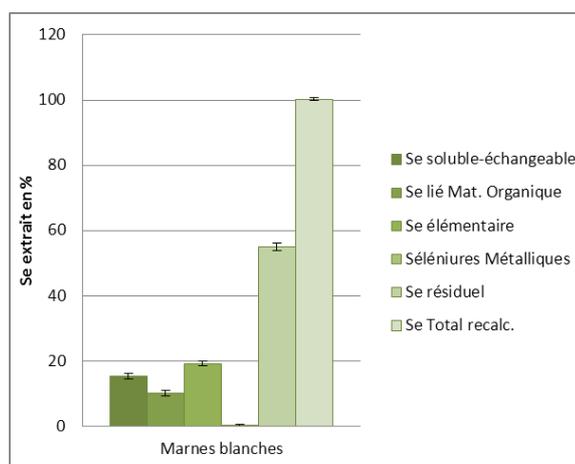
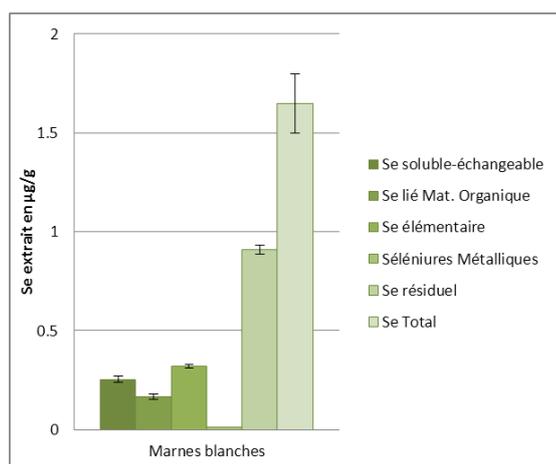


Illustration 74 : Fractionnement du sélénium extrait pour l'échantillon de marnes blanches à l'aide du protocole d'extraction séquentielle (en $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ à gauche et en % à droite). Les barres d'erreur représentent l'écart-type entre les triplicats.

Les résultats obtenus soulignent la similarité dans le fractionnement du sélénium pour les deux échantillons constitués par des marnes (marnes blanches et marnes infraludiennes). La majeure partie du sélénium est associée à la fraction résiduelle (respectivement 55 et 63,5 %). Ceci indique que plus de la moitié du sélénium présent n'est pas remobilisée par les extractants chimiques, il est donc possible de conclure que cette fraction n'est potentiellement pas mobilisable dans les aquifères dans des conditions naturelles.

Concernant la fraction mobilisable, les extractions montrent que la fraction associée aux séléniures métalliques est négligeable tandis que le reste se distribue entre la fraction soluble-échangeable, la matière organique et le sélénium élémentaire.

L'extractant K_2HPO_4 permet de caractériser la fraction sorbée à savoir les ligands échangeables, Se(IV) des sites de surfaces des oxydes et des argiles et la fraction de sélénium organique. Cette première étape entraîne également l'extraction de la fraction soluble qui peut inclure différentes formes de sélénium, Se(IV), Se(VI), Se(-II).

La fraction extraite par NaOH traduit la présence du sélénium Se(IV) fortement fixé, les bases solubles inorganiques et la fraction associée à la matière organique (acides humiques et fulviques).

La fraction extraite par Na_2SO_3 représente la fraction de sélénium élémentaire, Se(0) sans pour autant remobiliser les fractions organiques ou solubles extraites au cours des étapes précédentes.

L'extractant NaOCl permet de caractériser le sélénium réfractaire, notamment le sélénium associé à la matière organique qui n'a pas été extrait précédemment, i.e. la fraction associée à l'humine.

D'après ces résultats, le sélénium présent dans les marnes est majoritairement présent sous forme peu mobile (fraction résiduelle). Le sélénium mobilisable est quant à lui distribué entre les fractions soluble/échangeable, la fraction associée à la matière organique et le sélénium élémentaire. La fraction soluble/échangeable est la fraction de sélénium la plus mobile. Pour les échantillons considérés cette fraction est faible mais non nulle. Il est donc possible de conclure d'après ces résultats que le sélénium présent dans les eaux peut potentiellement avoir pour origine le drainage de ces marnes.

Ces extractions séquentielles permettent de souligner que la majeure partie du sélénium quantifié dans ces marnes n'est pas mobile. Ainsi, les plus fortes concentrations en sélénium total ne traduisent pas la disponibilité du sélénium, caractère qui doit être rattaché aux fractions mobiles et mobilisables. Cette forte proportion en sélénium peu mobile est fréquemment observée lors de l'étude des matériaux géologiques (Kulp and Pratt, 2004).

7.2. RELATION ENTRE LES FORMATIONS CAPTEES ET LE NIVEAU DYNAMIQUE DANS LES FORAGES

Le but de ce travail de compilation est d'essayer d'identifier, dans les forages dont les eaux ont fait l'objet de dosage du sélénium, les sources potentielles de sélénium : notamment la présence de faciès réducteurs pouvant avoir subi une oxydation (mise en solution du sélénium) sous l'effet du rabattement de nappe dû au pompage.

La source de données sur les forages est constituée par les données BSS, en recherchant les coupes lithologiques détaillées et les données sur les conditions d'exploitation des ouvrages.

7.2.1. Les ouvrages prélevés en avril et octobre 2009

Forage 02565X1017/F1AEP (Aunay-sous-Auneau, Dép.28)

La zone de captage est située de -30 m à -70 m (sables de Fontainebleau de -30 à -43 m, puis calcaires et marnes Eocène moyen/sup de -43 à -57 m, puis sables, argiles et grès de l'Eocène continental de -57 à -70 m).

Des faciès humifères sont décrits de -31 à -37 m dans les Sables de Fontainebleau (équivalent probable des faciès sableux noirs de la Molasse du Gâtinais).

Niveau statique : -21 m environ (au sein du calcaire d'Etampes)

Niveau dynamique : -30 m à -54 m pour un débit voisin de 20 m³/h, le niveau dynamique descend dans les marnes de l'Eocène moyen/sup : la molasse du Gâtinais, les Sables de Fontainebleau et le calcaire de Brie sont dénoyés et soumis à oxydation.

Forage 02921X0069/FE (Morainville, Dép.28)

La zone de captage est située de -37 à -69,30 m, et recoupe de haut en bas les Sables de Fontainebleau (-37 à -69 m), et probablement, à la base, les sables et cailloutis de l'Eocène continental (lacune probable des calcaires éocènes, des argiles vertes, et des Marnes à Huîtres).

La coupe lithologique détaillée indique que la Molasse du Gâtinais, au toit des Sables de Fontainebleau, est constituée d'argiles bleu-vert et d'argile organique brun-noir : ces faciès sont probablement réducteurs et sont susceptibles de contenir des sulfures. Mais le forage est cimenté jusqu'au mur de cette formation.

Le niveau statique est aux environs de -26 m, soit au sein des calcaires de Beauce. Le niveau dynamique varie entre -35 m et -45 m en pompage en fonction du débit, soit au sein de la Molasse du Gâtinais (entre -33 et -37 m), ou au sein des sables de Fontainebleau (entre -37 et -45 m).

La Molasse du Gâtinais peut donc être soumise à oxydation lors de l'exploitation (éventuellement par drainance)

Forage 02921X0061/FAEP (Sainville, Dép.28)

Zone de captage de -41 à -73 m, au sein des Sables de Fontainebleau.

La coupe géologique détaillée indique des sables noirs de -35 à -48 m et de -57 à -59 m (avec lignite) ; les autres faciès des sables de Fontainebleau sont des sables gris. Tous ces faciès semblent réducteurs et doivent contenir des sulfures.

Le niveau statique est à -31,48 m (au sein des Calcaires d'Etampes). Le niveau dynamique s'établit entre -40 m et -41 m pour des débits compris entre 90 et 110 m³/h. Les sables noirs de la partie supérieure des Sables de Fontainebleau sont donc dénoyés en régime d'exploitation et soumis à oxydation.

Forage 03278X0001/FAEP (Chilleurs-aux-Bois, Dép.45)

Zone de captage de -48 à -75 m, au sein du Calcaire d'Etampes.

La coupe géologique détaillée indique des calcaires lacustres grisâtres, avec passée de calcaire noirâtre de -46,60 à -48,80 m correspondant à la base de la Molasse du Gâtinais.

Le niveau statique est compris entre -11 m et -15 m et se situe au sein du Calcaire de Pithiviers. Le niveau dynamique selon les données BSS s'établit aux environs de -15 à -16 m lors des pompages d'essai, avec un très faible rabattement. Le niveau dynamique en exploitation actuelle n'est pas connu et il n'est donc pas possible de confirmer si la molasse du Gâtinais et ses faciès réducteurs (calcaire noirâtre de -46,60 à -48,80 m) ne sont pas dénoyés.

Forage 0328X0010/F (Marsainvilliers, Dép.45)

Zone de captage de -55 à -59 m, au sein du calcaire de Beauce (formation compréhensive intégrant le calcaire de Pithiviers au sommet et le calcaire d'Etampes à la base avec entre les deux la molasse du Gâtinais).

Coupe géologique très sommaire, le forage a recoupé du haut vers le bas le calcaire de l'Orléanais et le calcaire de Beauce. La molasse du Gâtinais se situerait entre 25/30 et 40 m.

Le niveau statique est à -31,50 m et le niveau dynamique entre -31,5 et -35 m. Le calcaire de Pithiviers serait donc dénoyé et une partie de la molasse du Gâtinais également (Desprez, 1983).

Forage 02935X1032/F2AEP (Engenville, Dép.45)

Zone de captage de -55 à -61 m, au sein des calcaires d'Etampes

Le forage a recoupé le calcaire de Pithiviers (0 à -26 m), la molasse du Gâtinais (-26 à -28 m), et le calcaire d'Etampes (-26 à -61 m). La molasse du Gâtinais est décrite comme une marne, et le calcaire d'Etampes à une couleur beige.

Le niveau statique est vers -33 m au sein du calcaire d'Etampes, et le niveau dynamique vers -36,5 à -38 m (en 1968), toujours au sein du calcaire d'Etampes.

Il n'y a pas d'indication dans la coupe géologique d'éventuels niveaux réducteurs.

Source 01573X0061/SAEP (Boursault, Dép.51)

Géologie : Marnes et caillasses du Lutétien supérieur.

Les marnes et caillasses contiennent des niveaux argileux riches en attapulgite et sépiolite. Aucune indication dans la notice sur d'éventuels milieux réducteurs.

Source 01318X0042/SAEP (Marfaux, Dép.51)

Cette source est située au sein des sables de Cuise. Le sommet de cette formation contient des marnes ligniteuses (Argile de Laon) constituant un niveau réducteur. Ces argiles de Laon, qui affleurent sur le versant à l'amont de la source, déterminent une ligne de sources, les eaux étant immédiatement réinfiltrées dans les sables de Cuise sous-jacents. Il est possible que la libération de sélénium VI provienne de l'altération de ces niveaux ligniteux. Il est possible également que la base des sables de Cuise contienne des faciès réducteurs comme c'est le cas sous la Brie et que ces faciès soient soumis à oxydation dans la zone de battement de la nappe.

Source 02228X0017/SAEP (Nesle-la-Reposte, Dép.51)

Cette source est située au contact entre les calcaires lacustres du Lutétien et les grès lustrés du sommet de l'Yprésien. Il est possible qu'il s'agisse d'une source d'émergence de fond de vallée issue des faciès sableux de l'Yprésien, mis en charge sous les plateaux voisins. Si tel est le cas, compte tenu des faciès de l'Yprésien de ce secteur (bassin des argiles plastiques de Provins), les eaux traversent probablement des sables pyriteux qui forment des chenaux ravinant les argiles plastiques. Des indices d'uranium associés à ces faciès ont d'ailleurs été décrits (Wyns et Ducreux, 1983).

Forage 02232X0032/FAEP2 (Sézanne, Dép.51)

Les puits, l'un de 34,8 m de profondeur, l'autre de 49,8 m, sont entièrement creusés dans la craie. Ils sont implantés au pied de la cuesta tertiaire. Les argiles du

Sparnacien y déterminent une ligne de sources dont les eaux se réinfiltrent dans la craie. L'origine du sélénium est à rechercher dans les faciès réducteurs, riches en pyrite, des sables situés au contact des argiles sparnaciennes. Par ailleurs, l'amont du versant où sont implantés les forages est occupé par des vignes. Dans le vignoble de Champagne, les vignes situées sur la craie font l'objet d'un amendement pour lutter contre la chlorose dû au déficit en fer des sols crayeux : des lignites riches en sulfures, issus du Sparnacien, sont épandus sur le sol. L'oxydation des sulfures contribue à la libération de sélénium (VI) et à la contamination des eaux souterraines et de surface par cet élément.

Forage 01573X0147/P0 (Oeuilly, Dép.51)

Le puits, profond de 30 m, exploite l'aquifère de la craie sous recouvrement de 11 m d'alluvions de la Marne, dont la base, argileuse, forme un niveau semi-imperméable.

Le site de captage se situe en fond de vallée, les versants recoupant la série yprésienne, laquelle contient des niveaux de lignites et de sables pyriteux interstratifiés. Par ailleurs, tout le versant est planté de vignes. Il est probable que le sélénium provienne de l'oxydation des sulfures des niveaux réducteurs du Sparnacien (soit en place, soit en épandage dans les vignes), les eaux de lessivage étant réinfiltrés au contact de la craie.

Forage 01038X0141/P2 (Labruyère, Dép.60)

Le forage, profond de 25,5 m, exploite l'aquifère de la craie sous recouvrement de 6,8 m de Thanétien. Le Thanétien est formé (de haut en bas) de sables blancs, verts et noirs avec intercalation d'argile noire à la base.

Le niveau statique est à -2,7 m, au sein des sables blancs (oxydés) du Thanétien. Le niveau dynamique est à -8,9 m pour un pompage à $250 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, soit au sein de la craie.

Le sélénium est très probablement libéré dans le cône de rabattement du pompage par oxydation des faciès réducteurs du Thanétien (sables noirs et argiles noires).

Forage 02213X0020/F2 (Amillis, Dép.77)

L'ouvrage, profond de 54,5 m, a atteint des argiles sableuses représentant l'Auversien. Il capte la nappe du calcaire de Saint-Ouen de 30,7 m à 49 m. Cette nappe est captive sous couverture des marnes à infragypseuses, le niveau statique s'établissant à 3,7 m de profondeur. Le niveau dynamique est à 8 mètres de profondeur. Pour un débit de $120 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ce niveau s'établit à -18,4 m, au sein des calcaires de Champigny. Les seuls niveaux réducteurs possibles selon le log lithologique se situent dans les marnes infragypseuses (marnes gris/bleu), mais ce niveau n'est en principe pas dénoyé.

L'origine du sélénium est difficile à préciser compte tenu des données disponibles sur ce forage.

Forage 02213X0024/F2 (Beautheil, Dép.77)

L'ouvrage, profond de 48 m, capte la nappe du calcaire de St Ouen de 31 à 48 m. La coupe géologique (absente de la BSS mais présente sur un appel d'offre préparé par l'exploitant) indique, de -24 à -31,50 m, des marnes gris-noir (marnes infragypseuses) recouvrant les calcaires de Saint-Ouen, ceux-ci contenant eux-mêmes des marnes grisâtres avec cristaux de gypse. Le niveau statique est artésien à -1,28 m ; le niveau dynamique est compris entre -28 m et -30 m. L'origine du sélénium se situe probablement dans les niveaux réducteurs des marnes infragypseuses dénoyées par les pompages.

Forage 01865X0003/F1 (Jouy-sur-Morin, Dép.77)

L'ouvrage, profond de 160 m, débute dans le calcaire de Champigny et a atteint la craie à -146 m.

Le dossier BSS ne contient aucune information sur l'aquifère capté. Aquifère de St. Ouen très probablement (de 1,5 à 36 m). Le niveau statique s'établit vers -27 m/29,05m, au sein des calcaires de Saint Ouen (et plus précisément de marnes compactes), et ne s'abaisse que de 0,80 m pour un débit de 14 m³.h⁻¹ (et 23 m³.h⁻¹ également).

Parmi les formations réductrices traversées par le forage, on peut noter les sables et argiles à lignites de l'Yprésien, recoupés de -92,5 à -115,25 m. Toutefois ces faciès ne sont jamais dénoyés lors de l'exploitation de l'ouvrage.

Si on compare avec la coupe géologique du F2 il existe un niveau de marnes infragypseuses d'environ un mètre d'épaisseur de 9 à 12 m.

Forage 02213X0019/S1 (Beautheil, Dép.77)

Le forage, profond de 48 m, s'est arrêté dans les sables argileux de l'Auversien. L'aquifère exploité est probablement le calcaire de Saint Ouen. Le calcaire de Saint Ouen est surmonté par des marnes et sables gris-noir (attribués au Marinésien) ; pas de log lithologique détaillé ; pas de données sur l'exploitation du forage.

Forage 02185X0002/F (Sonchamp – Hunière, Dép.78)

L'ouvrage exploite l'aquifère des sables de Fontainebleau, recoupés de -12 à -47,80 m sous une dizaine de mètres de calcaire et meulière de Beauce. En dessous se trouve l'Yprésien. La coupe géologique détaillée n'indique pas de faciès réducteurs (les sables de Fontainebleau sont blancs à jaunes, donc sous leur faciès oxydé).

Le niveau statique s'établit à -19,60 m, le niveau dynamique à -38,15 m, au sein des sables de Fontainebleau pour un débit de 45 m³.h⁻¹.

En l'absence de faciès réducteurs décrits, aucune indication sur l'origine possible du sélénium ne peut être donnée. En 1994 le niveau statique est à -23 m et le niveau dynamique à -38,32 m.

Forage 02561X0055/F1 (Sonchamp – Chatonville, Dép.78)

Le forage, profond de 50 m, exploite l'aquifère des sables de Fontainebleau qu'il a recoupés de -8 m à -50 m sous recouvrement d'argiles à meulière. Les sables de Fontainebleau sont sous faciès oxydé du toit (-8 m) à -44 m, puis sous faciès réducteur (sables grisâtres et gris sombre) de -44 à -50 m.

Le niveau statique s'établit à -25,10 m et le niveau dynamique entre -35,50 m et -37 m. La crépine se situe entre 27,6 et 51,6 m de profondeur. Les faciès réducteurs ne paraissent pas dénoyés en exploitation (leur toit se trouve 7 m en dessous du niveau dynamique indiqué). Toutefois si le débit d'exploitation actuel est supérieur à celui indiqué dans le dossier BSS, ou si le niveau de la nappe a baissé de manière substantielle depuis 1998, alors il n'est pas exclu que le sommet de la zone réductrice puisse être soumis à l'oxydation : l'origine du sélénium proviendrait donc de ces niveaux.

Forage 02577X0065/F (Baulne, Dép.91)

Le forage, profond de 46,80 m, exploite la nappe du calcaire de Champigny. La coupe lithologique n'indique pas de faciès réducteur, à part peut-être des marnes marron de -45 à -46,8 m. Le niveau statique s'établit à +0,70 m (forage artésien) et le niveau dynamique à -8,60 m (probablement dans les marnes bleues d'Argenteuil). A noter la présence d'H₂S signalé dans le dossier BSS.

Forage 02932X0009/F (Champmotteux, Dép.91)

Le forage est profond de 103,6 m et traverse les sables de Fontainebleau jusqu'à -93,6 m, puis le calcaire de Brie sur 10 m. L'aquifère exploité semble être celui du calcaire de Brie, mais le dossier n'indique pas clairement si la traversée des sables de Fontainebleau a été cimentée. Il n'y a pas de coupe géologique de l'avant-puits dont la base se trouve à -64,8 m. Il n'y a pas de description lithologique détaillée des sables de Fontainebleau et du calcaire de Brie.

Le niveau statique s'établit à -65 m, au sein des sables de Fontainebleau. Il n'y a pas d'indication sur le niveau dynamique.

En l'absence de description lithologique détaillée, il est difficile d'assigner une origine au sélénium rencontré. On peut seulement à titre d'hypothèse proposer une oxydation des faciès réduits des sables de Fontainebleau dans le cône de rabattement.

Forage 02577X0017/F (Courdimanche-sur-Essonne, Dép.91)

Le forage, profond de 31 m, exploite l'aquifère du calcaire de Champigny, sous recouvrement de marnes du Ludien et du Sannoisien et 7,80 m d'alluvions argileuses avec niveaux tourbeux au sommet.

Le niveau statique s'établit à -4,90 m, et le niveau dynamique entre -5 et -15 m selon le débit.

En l'absence de coupe lithologique détaillée, on ne peut que proposer à titre d'hypothèse une origine du sélénium située dans les niveaux marneux du Ludien ou du Sannoisien.

Forage 02933X0005/F (Gironville-sur-Essonne, Dép.91)

Forage de 51 m de profondeur exploitant l'aquifère du calcaire de Champigny sous recouvrement des marnes du Ludien (recoupées de -31 à -45 m) et du calcaire de Brie (recoupé de -10 à -31 m).

Niveau statique -1,14 à -1,70 m, rabattement 1,46 m.

En l'absence de coupe lithologique détaillée, on ne peut que proposer à titre d'hypothèse une origine du sélénium située dans les niveaux marneux du Ludien ou du Sannoisien.

Forage 02931X0027/F5 (La Forêt-Sainte-Croix, Dép.91)

Forage de 143 m de profondeur exploitant l'aquifère du calcaire de Champigny, traversé de -116 m à -142 m. Niveau statique à -82,80 m au sein des sables de Fontainebleau, recoupés de -40 à -91 m. Pas de données sur le niveau dynamique.

La description des sables de Fontainebleau indique des « ponctuations noires » (pyrite ?). Les marnes supragypseuses contiennent des faciès gris.

L'origine du sélénium est à rechercher dans l'oxydation de possibles faciès réducteurs de la base des sables de Fontainebleau et/ou des marnes supragypseuses.

Forage 02574X0167/F2 (Morsang-sur-Seine, Dép.91)

Le forage d'une profondeur totale de 25 m est tubé sur 10 mètres au niveau du calcaire de Champigny (24,22 à 34,64 m NGF). Le niveau statique a été mesuré en 1986 à 34,7m NGF. L'hydrogéologue agréé signale en 1986 et 1992 une possible relation avec la Seine.

Forage 02574X0084/F (Nainville-les-Roches, Dép.91)

Ce forage exploite l'aquifère du calcaire de Saint-Ouen et celui du calcaire de Champigny. La zone crépinée va de -35 m à -58 m. Le niveau statique est situé à -34,10 m (-34,8m en avril 2009 et -34,9 en novembre 2009) et le niveau dynamique à -34,80 m (-35,1m en avril 2009 et -35,2m en octobre 2009). Des faciès réducteurs (argiles ou marnes grises) sont identifiés dans les marnes supragypseuses, recoupées par le forage dans la zone non saturée, et dans les marnes infragypseuses (entre les calcaires de Champigny et de Saint Ouen).

L'origine possible du sélénium pourrait se trouver dans les marnes supragypseuses.

Forage 02924X0020/F (Sacras, Dép.91)

La coupe du foreur et la coupe détaillée BRGM ne coïncident pas. Le forage, profond de 84,40 m, exploite l'aquifère des sables de Fontainebleau, traversés de -25,30 à -84 m. Le niveau statique s'établit à -51 m, au sein des sables de Fontainebleau. Le niveau dynamique s'établit vers -66 à -68 m (en 1977). D'après la coupe du foreur, les sables de Fontainebleau ont une couleur grise (faciès réducteurs probables) en dessous de -65 m. Le sélénium est vraisemblablement lié à l'oxydation des faciès réducteurs.

7.2.2. Synthèse

Pour 7 des 30 ouvrages étudiés (Illustration 75) aucune explication certaine ne peut être formulée pour l'origine du sélénium, en général du fait de l'absence de données lithologiques détaillées, ou bien parce que les niveaux réducteurs identifiés ne paraissent pas dénoyés par l'exploitation du forage.

45	03278X0001/FAEP	Chilleurs-aux-Bois (dép.45)
51	01573X0061/SAEP	Champmotteux (dép.91)
51	02228X0017/SAEP	Nesle-la-Reposte (dép.51)
77	01865X0003/F1	Jouy-sur-Morin (dép.77)
78	02185X0002/F	Sonchamp (dép.78)
78	02561X0055/F1	Sonchamp (dép.78)
91	02574X0167/F2	Morsang-sur-Seine (dép.91)

Illustration 75 : Forages pour lesquels l'origine du sélénium n'a pu être identifiée

Un second groupe correspond à 7 ouvrages exploitant l'aquifère des calcaires lacustres (Champigny, Brie, Saint Ouen), pour lesquels le sélénium pourrait provenir des marnes supragypseuses ou infragypseuses, même si aucun faciès réducteur n'a été formellement identifié dans ces formations dans les forages (Illustration 76).

77	02213X0020/F2	Amillis (départ.77)
77	02213X0024/F	Beautheil F2 (départ.77)
77	02213X0019/S1	Beautheil F1 (départ.77)
91	02577X0017/F	Courdimanche-sur-Essonne (départ.91)
91	02933X0005/F	Gironville-sur-Essonne (départ.91)
91	02574X0084/F	Nainville-les-Roches (départ.91)
91	02577X0065/F	Baulne (départ.91)

Illustration 76 : Forages pour lesquels l'origine du sélénium pourrait se situer dans les marnes supra- ou infragypseuses

Un troisième groupe rassemble 9 forages pour lesquels le sélénium provient très vraisemblablement de l'oxydation par dénoyage d'horizons réducteurs identifiés situés au-dessus de l'aquifère ou au sein de celui-ci. Ces horizons réducteurs sont, selon les cas, la molasse du Gâtinais (forages de Beauce), les sables de Fontainebleau ou les sables thanétiens (forage de Labruyère dans l'Oise) (Illustration 77 et Illustration 78).

28	02565X1017/F1AEP	Aunay-sous-Auneau (départ.28)
28	02921X0069/FE	Morainville (départ.28)
28	02921X0061/FAEP	Sainville (départ.28)
60	01038X0141/P2	Labruyère (départ.60)
45	02935X1032/F2AEP	Engenville (départ.45)
45	03282X0010/F	Marsainvilliers (départ.45)
91	02932X0009/F	Champmotteux (départ.91)
91	02931X0027/F5	La Forêt-Sainte-Croix (départ.91)
91	02924X0020/F	Saclas (départ.91)

Illustration 77 : Forages pour lesquels le sélénium provient de l'oxydation par dénoyage d'horizons réducteurs

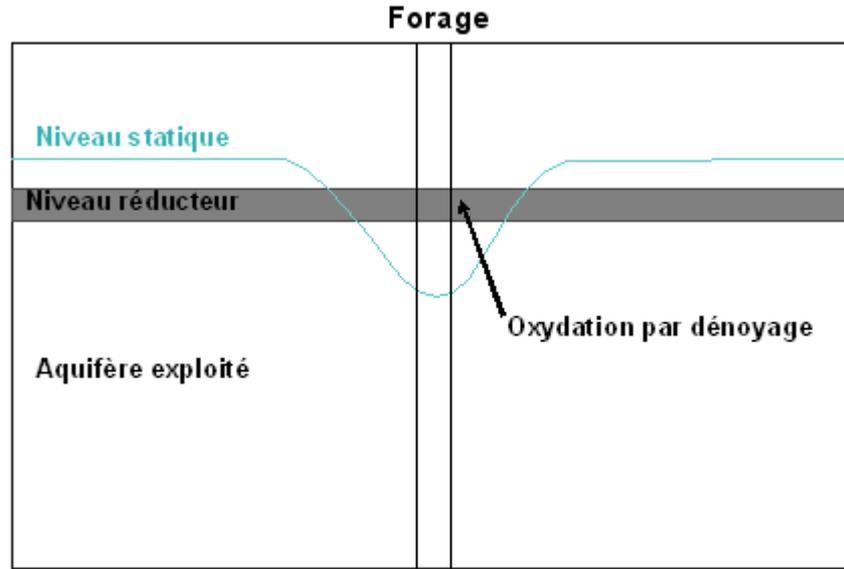


Illustration 78 : Exemple de l'oxydation par dénuyage d'horizons réducteurs à pyrite/matière organique

Un quatrième groupe rassemble 3 ouvrages pour lesquels l'origine du sélénium peut être due :

- soit à la réinfiltration dans l'aquifère de sources émergeant en amont après avoir traversé en les oxydant des niveaux réducteurs (sources au sommet de l'argile de Laon réinfiltrées dans l'aquifère du Cuisien, sources au sommet du Sparnacien réinfiltrées dans la craie),
- soit à l'infiltration d'eaux de surface ayant traversé en les oxydant des amendements ligniteux dans les vignes de Champagne (Illustration 79 et Illustration 80).

On peut ajouter à ce groupe les prélèvements dans la Marne, qui draine le vignoble de Champagne, et pour lesquels les faibles teneurs en sélénium peuvent provenir du lessivage des amendements ligniteux des vignobles.

51	01318X0042/SAEP	Marfaux (départ.51)
51	01573X0147/P0	Oeuilly (départ.51)
51	02232X0032/FAEP2	Sézanne (départ.51)

Illustration 79 : Forages pour lesquels le sélénium proviendrait de la réinfiltration dans l'aquifère d'eaux ayant lessivé des faciès réducteurs situés en amont, et/ou du lessivage d'amendements ligniteux

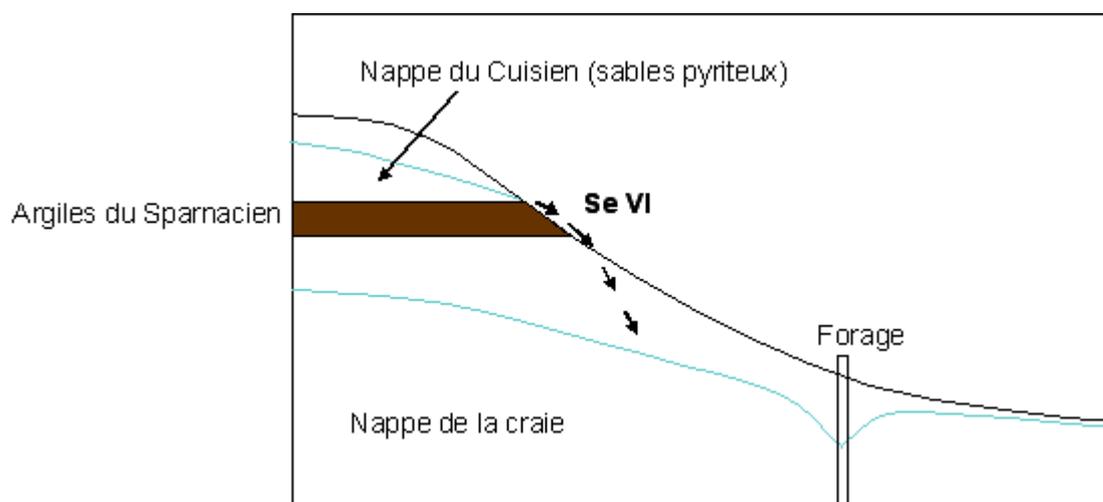


Illustration 80 : Exemple de réinfiltration d'eaux ayant lessivé les sulfures d'une nappe perchée

Le dernier groupe comporte uniquement le point de Baulne (dép.91) (02577X0065/F), forage dépourvu de sélénium (ou avec de très faibles teneurs), les niveaux réducteurs présents dans le forage n'étant actuellement pas dénoyés.

L'origine des occurrences de sélénium dans les forages étudiés semble pouvoir être localisée pour la plupart dans des niveaux réducteurs mis en oxydation par dénoyage lors de l'exploitation du forage, ou bien en raison de la réinfiltration d'eaux contaminées. Chaque cas doit être considéré en fonction du contexte géologique local et des conditions d'exploitation de l'ouvrage. Pour les ouvrages dont l'exploitation provoque le dénoyage des horizons réducteurs, une solution sur le long terme serait de contrôler le niveau dynamique de manière à ce qu'il s'établisse toujours au-dessus des horizons réducteurs, ce qui revient soit à diminuer le débit de l'ouvrage, soit à le régulariser.

7.3. INFLUENCE DES RELATIONS NAPPES-RIVIERES

7.3.1. Concentrations en sélénium des cours d'eau du bassin Seine-Normandie

Les rivières qui, au cours du contrôle de la qualité réalisé en 2009 par l'Agence de l'eau Seine-Normandie ont montré des concentrations supérieures à $1 \mu\text{g.l}^{-1}$ (LQ) sont l'Aube à Baudement (Dép.51), l'Aunay à Auneau (dép. 28), le Cubry à Pierry (dép. 51), La Drouette à St. Martin-de-Nigelles (dép. 28), le Flagot à Mareuil-le-Port (dép. 51), le Fusain à Courtempierre (dép. 45), la Beronnelle à Liancourt (dép. 60), la Juine à Ormoy-le-rivière et St.Vrain (dép. 91), la Miette à La Ville-aux-Bois-Les-Pontavert (dép. 02), la Noxe à Barbuise (dép. 10), la Vesle à Châlons-sur-Vesle et Ciry-Salsogne (dép. 02), la Voulzie à Jutigny (dép. 77), l'Almont à Melun et Moisenay (dép. 77), l'Auxence à Vimpelles (dép. 77), le Grand-Morin à Pommeuse, Villeneuve-le-Lionne et Tigeaux (dép. 77), le Matz à Thourotte (dép. 60), le Petit-Morin à St. Cyr-sur-Morin (dép. 77),

l'Essonne à Ballancourt-sur-Essonne, Corbeil-Essonne, Estouy et Gironville-sur-Essonne (départ. 91), la Livre à Avenay-Val-D'Or (départ. 51), l'Orge à St.Germain-les-Arpajon et Sermaise (départ. 91), l'Ourq à Vichel-Nanteuil et Sergy (départ. 02), la Remarde à Prunay-en-Yvelines (départ. 78), la Semoigne à Verneuil (départ. 51), la Somme-Soude à Chaintrix-Bierges (départ. 51), la Superbe à Marigny (départ. 51), le Sumerlin à Celles-les-Conde (départ. 02), les rus de Maurepas à Corbeilles (départ. 45), de Belval à Binson-et-Orquigny (départ. 51), de Cubersand à Coizard-Joches (départ. 51).

Sur l'ensemble du secteur d'étude on remarque une certaine relation entre la présence de sélénium dans les eaux de surface et les secteurs où les eaux souterraines exploitées sont enrichies en sélénium (Illustration 81).

Sur le secteur du Loiret et sud de l'Essonne, la Remarde et l'Orge, des rivières dont l'origine est la vidange du calcaire de Beauce + calcaires d'Etampes + sables de Fontainebleau et calcaire de Brie (Maget, 2006) présentent des concentrations en sélénium importantes. De même au niveau de 4 stations de suivi de l'Essonne situées entre Pithiviers et Evry on retrouve des concentrations en sélénium remarquable.

Sur le secteur d'Etampes où plusieurs forages des sables de Fontainebleau sont affectés par des problèmes de sélénium on note la présence de cet élément dans les rivières la Remarde, la Drouette, la Vesgre et l'Aunay.

La Voulzie et l'Auxence viennent des calcaires de Champigny et circulent au contact des argiles du Sparnacien (Yprésien). Des concentrations allant jusqu'à $17 \mu\text{g.l}^{-1}$ sont relevées pour l'Auxence avec des maxima en période de basses eaux (août à octobre). Au sud de Provins on note la présence de sélénium dans les eaux de surface de la Noxe dont l'origine se situe plus au nord vers Sézanne. La Voulzie à Jutigny peut être influencée par les apports d'eau de la Seine effectués par Eaux de Paris. Les valeurs de concentrations en sélénium sont donc difficiles à interpréter.

Dans le secteur de Sézanne, la Superbe et le Cubersant ont des teneurs en sélénium allant jusqu'à $7 \mu\text{g.l}^{-1}$. Plus à l'ouest vers Meaux on retrouve du sélénium dans les eaux du Grand Morin et du Petit Morin.

Le Flagot, le Belval, et la Semoigne sont des ruisseaux circulant sur la craie en aval des forages d'Oeuilly (départ.51) et de Boursault (départ.51). Plus à l'est, au sud de Reims on retrouve des concentrations notables en sélénium dans les rivières la Livre et la Vesle (à deux points de mesure).

Plus au nord, entre Laon et Compiègne diverses rivières, la Miette, le Rieu, la Verse et le Matz présentent des valeurs de sélénium pouvant atteindre $3 \mu\text{g.l}^{-1}$.

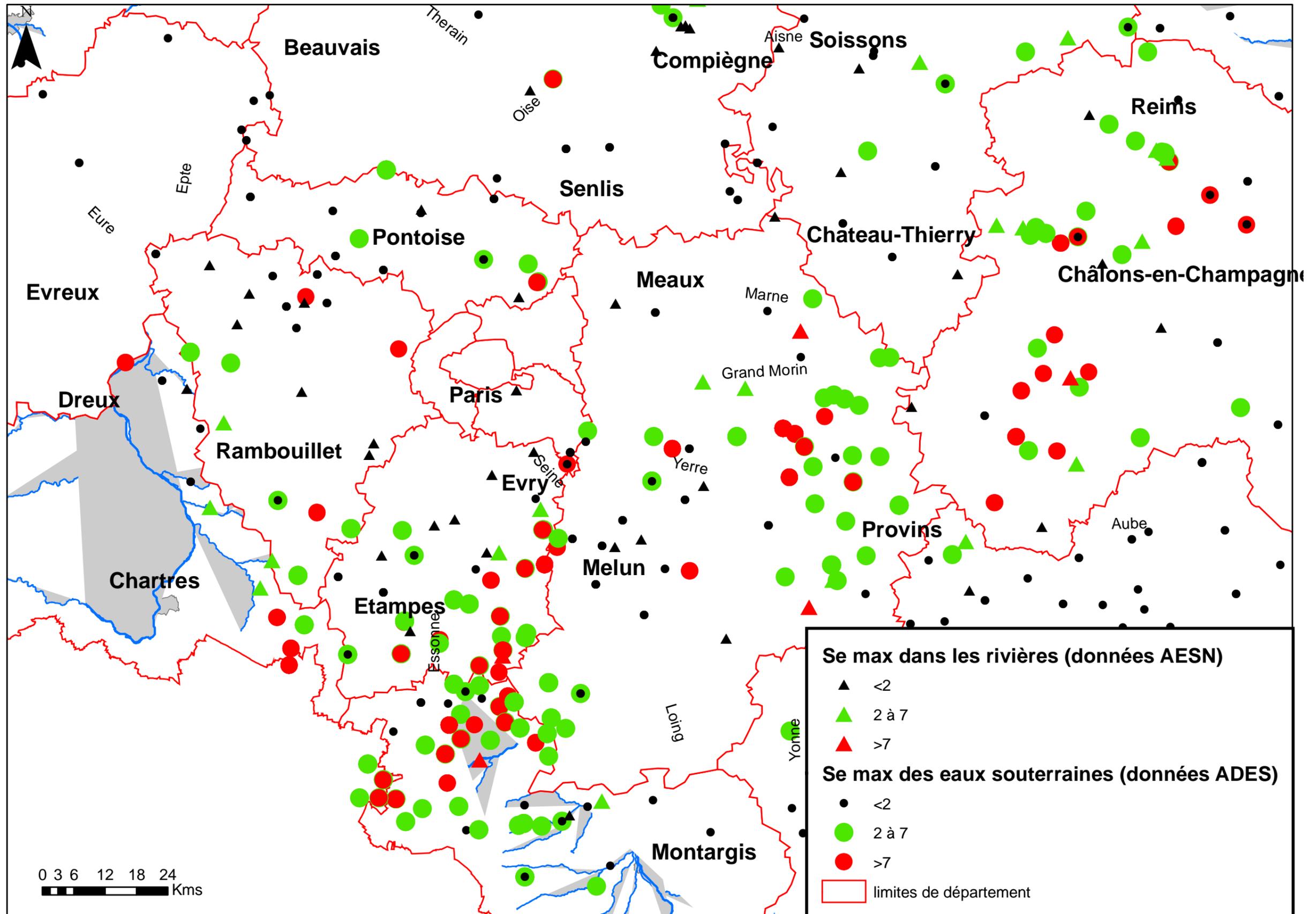


Illustration 81 : Distribution des concentrations maximum en sélénium en $\mu\text{g.l}^{-1}$ dans les eaux de surface et dans les eaux souterraines

Pour les chroniques les plus longues disponibles et les stations présentant une certaine variabilité saisonnière, on constate que les valeurs les plus élevées en sélénium sont mesurées pendant les mois de janvier à mars à l'exception de l'Auxence où les plus fortes valeurs sont observées en été (Illustration 82).

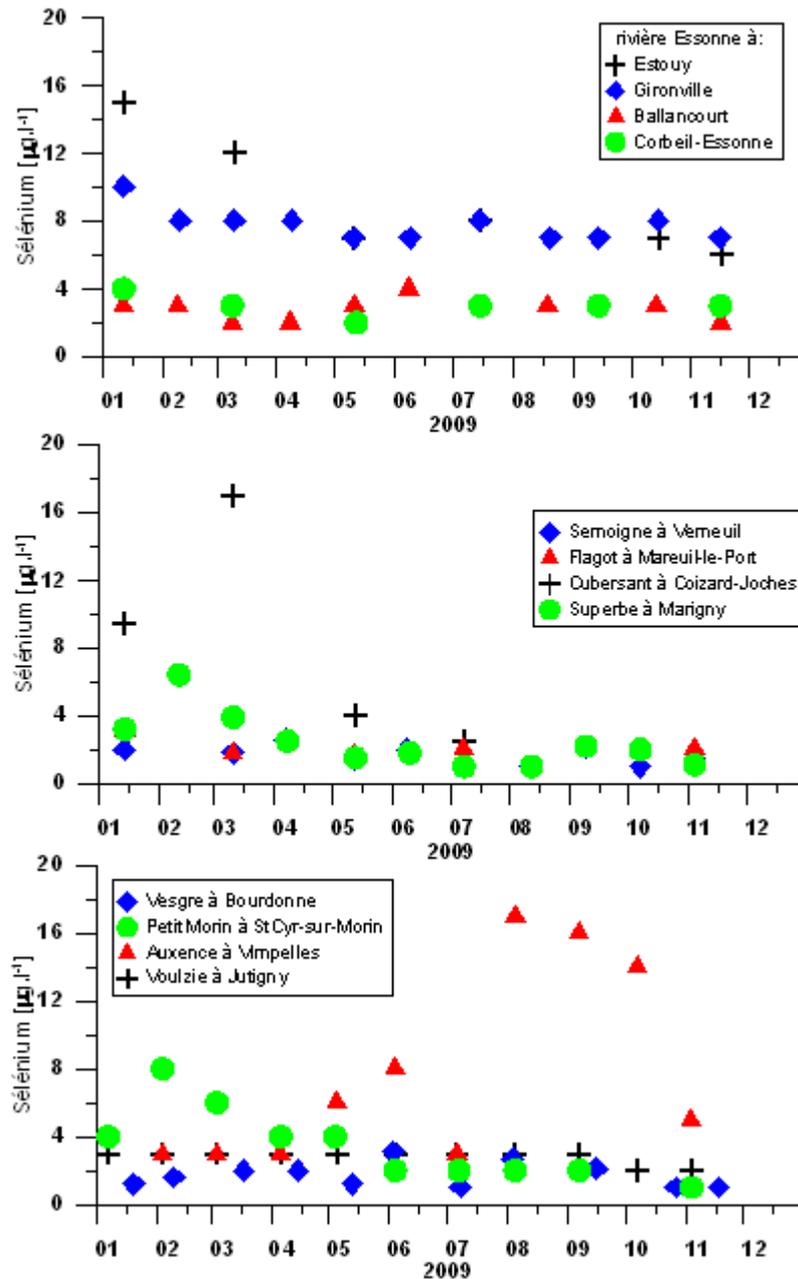


Illustration 82 : Concentrations mensuelles en sélénium de quelques rivières du bassin Seine-Normandie. Année 2009

7.3.2. Etude des relations nappes-rivière

Pour les trois sites qui ont fait l'objet d'un suivi sur la période 2009-2010, à la fois des eaux souterraines et des eaux de surface, une corrélation entre les variations de concentrations en sélénium a été effectuée.

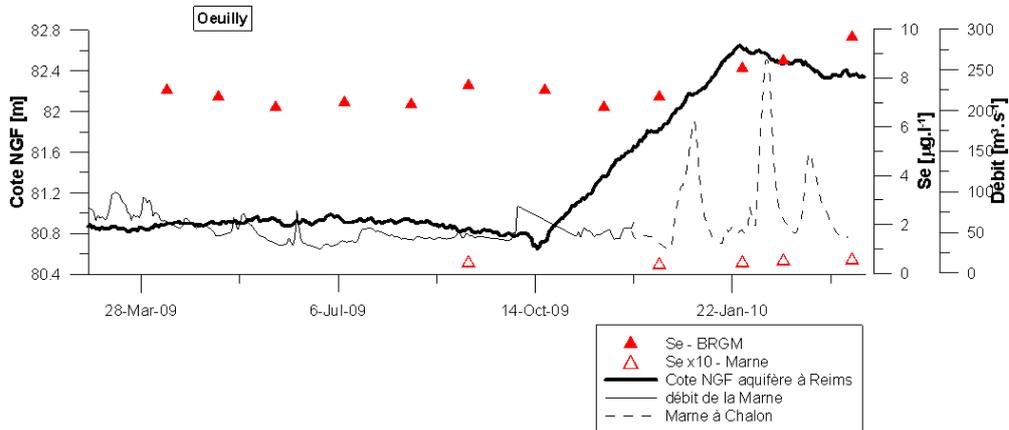


Illustration 83 : Concentration en sélénium au forage d'Oeuilly (départ.51), dans les eaux de la Marne à Oeuilly (départ.51), débit de la rivière Marne à La Ferté-sous-Jouarre (2009) et à Châlons-sur Marne (2010) et hauteur d'eau de l'aquifère de la craie mesurée sur le piézomètre de Reims

A Oeuilly (départ.51) (Illustration 83) les concentrations en sélénium de la Marne sont trop faibles (<0,1 à 0,6 µg.l⁻¹) pour permettre une interprétation des variations.

Il ne semble pas que les variations de concentrations en sélénium au forage soient influencées par des apports d'eau de surface, comme cela est confirmé par l'étude du δ¹⁸O (Illustration 84).

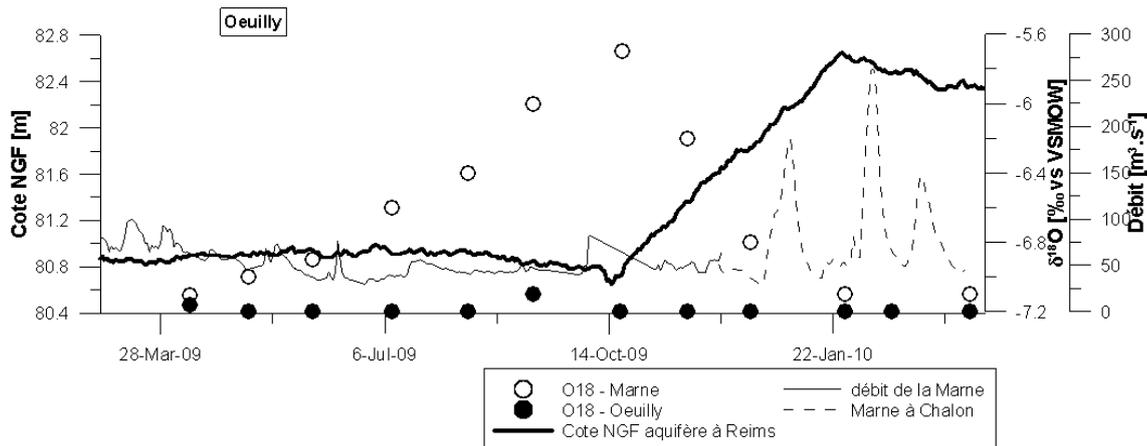


Illustration 84 : δ¹⁸O des eaux souterraines au forage d'Oeuilly (départ.51), des eaux de la Marne à Oeuilly, débit de la rivière Marne à La Ferté-sous-Jouarre (2009) et à Châlons-sur Marne (2010) et hauteur d'eau de l'aquifère de la craie mesurée sur le piézomètre de Reims

Sur l'Aubetin, comme sur la Marne, les concentrations en sélénium sont très faibles et les variations peu représentatives (Illustration 85).

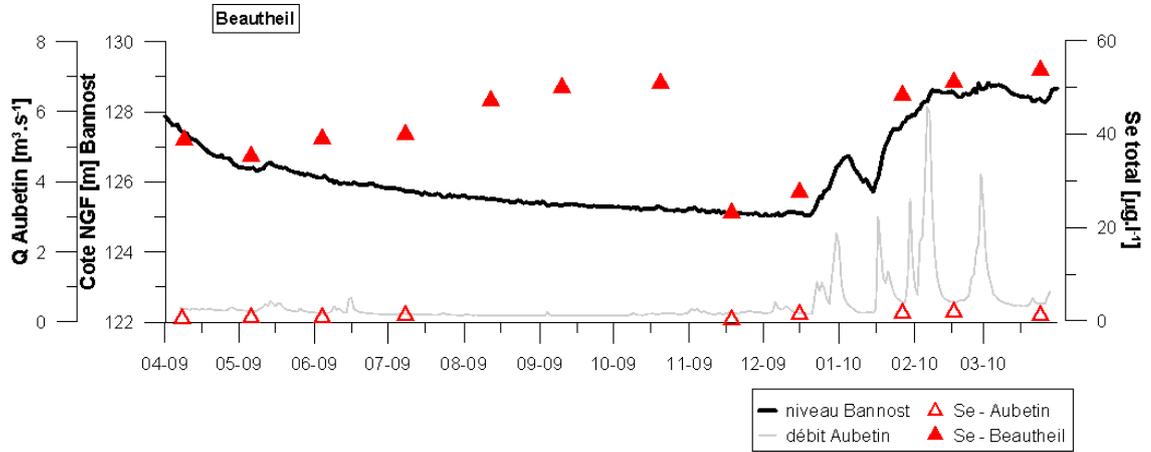


Illustration 85 : Concentration en sélénium au forage de Beautheil (dép.77), dans les eaux de l'Aubetin à Beautheil, débit de la rivière Aubetin à Pommeuse et hauteur d'eau de l'aquifère à Bannost

La composition isotopique des eaux de la rivière Aubetin et des eaux souterraines à Beautheil (dép.77) indiquerait une origine différente des eaux. Des différences importantes de chimisme de l'eau (fluor, sulfates, nitrates,...) confirment cette hypothèse. Plus en amont, la rivière peut contribuer à la recharge de l'aquifère. L'Aubetin draine également la nappe du Champigny sensu stricto. Au niveau de Beautheil, on note que l'Aubetin n'est pas soutenu par les eaux souterraines (ruisseau à sec d'août à octobre) en fin d'été et automne. La nappe superficielle des calcaires de Brie alimente toutefois le cours d'eau certaines périodes de l'année.

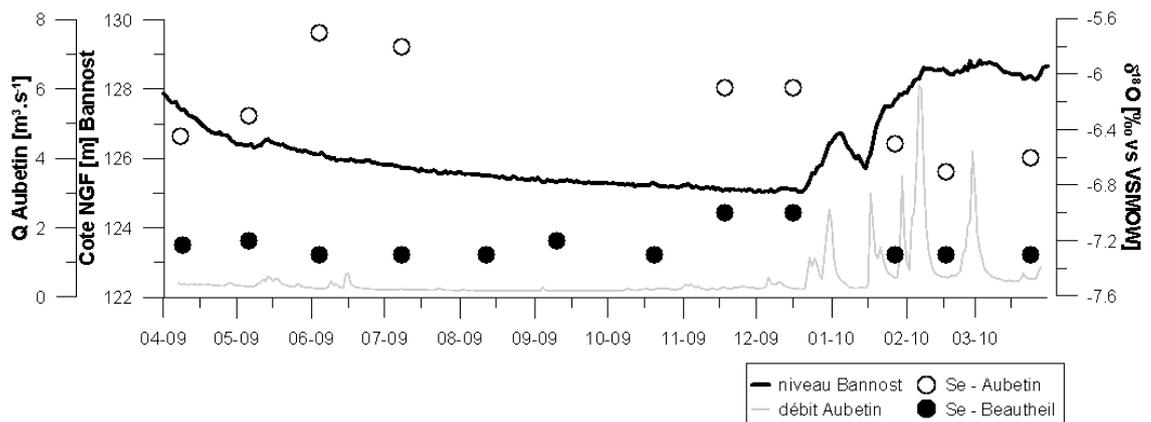


Illustration 86 : $\delta^{18}\text{O}$ des eaux souterraines au forage de Beautheil (dép.77), dans les eaux de l'Aubetin à Beautheil, débit de la rivière Aubetin à Pommeuse et hauteur d'eau de l'aquifère à Bannost

A Gironville-sur-Essonne (dép.91) on note que l'évolution saisonnière des concentrations en sélénium des eaux du forage et des eaux de la rivière Essonne est symétrique (Illustration 87). Les concentrations sont plus élevées en septembre et octobre 2009 ainsi que de janvier à mars 2010.

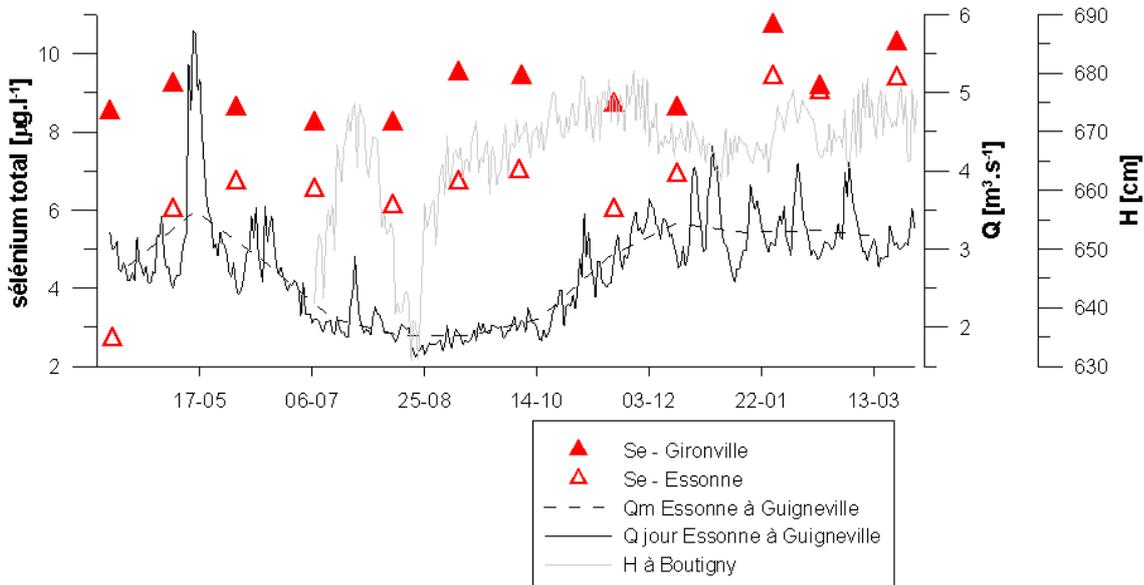


Illustration 87 : Concentration en sélénium au forage de Gironville-sur-Essonne (dép.91), dans les eaux de la rivière Essonne à Gironville-sur-Essonne, débit de l'Essonne à Guigneville et hauteur d'eau de l'aquifère mesurée à Boutigny (niveau non NGF)

On constate sur l'illustration 88 qu'en avril et mai 2009 et janvier, février et mars 2010 les eaux de la rivière Essonne ont un $\delta^{18}\text{O}$ proche de celui des eaux au captage de Gironville indiquant une origine souterraine dominante. A l'exception des données de 2009, les concentrations les plus fortes en sélénium de la rivière s'observent lorsque les eaux sont d'origine souterraine dominante (2010). L'influence des eaux de ruissellement, pauvre en sélénium, par rapport aux eaux souterraines se note donc clairement sur la rivière Essonne. La valeur de Se extrêmement basse de mars 2009 ne peut s'expliquer.

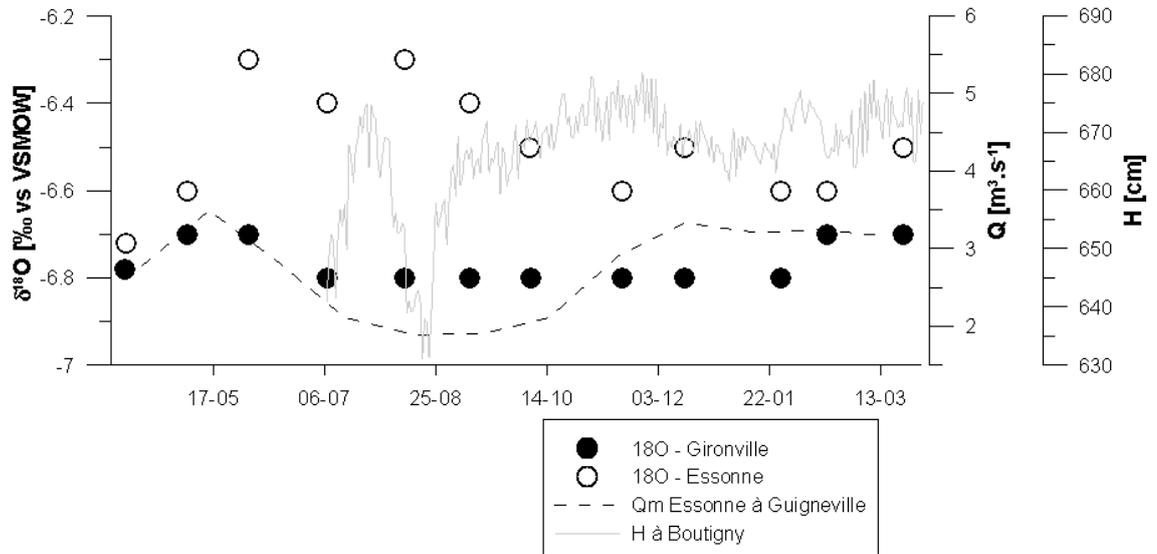


Illustration 88 : $\delta^{18}\text{O}$ des eaux du forage de Gironville-sur-Essonne (dép.91) et des eaux de la rivière Essonne à Gironville-sur-Essonne, débit de l'Essonne à Guigneville et hauteur d'eau de l'aquifère mesurée à Boutigny (niveau non NGF)

Pour l'ensemble de sites étudiés, les eaux de surface ne semblent pas influencées les eaux souterraines.

7.4. RELATIONS AVEC LES NIVEAUX D'EAU ET VOLUMES POMPES

7.4.1. Remarques préliminaires

Lors de l'étude et suite à discussion avec des chimistes en charge de laboratoires et impliqués dans le programme AQUAREF il ressort que, pour une concentration attendue autour de $8 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, les résultats obtenus dans divers laboratoires se retrouvent compris entre 5 à $11 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$.

De plus, sur certaines chroniques (Chilleurs-aux-Bois (dép.45) par exemple), un changement du laboratoire en charge des analyses ou de la technique analytique mise en œuvre peut amener à un changement significatif des concentrations en sélénium sur le forage considéré.

De ce fait il n'est possible d'étudier les variations de concentration en sélénium en relation avec les variations des volumes pompés ou du niveau de la nappe que sur les forages qui montrent dans le temps des changements importants ($>4 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$).

Après récupération des données disponibles sous ADES, des données collectées lors de la présente étude et des données fournies par les ARS et exploitants des forages, un certain nombre de forages ont été sélectionnés.

Nous disposons de deux échelles de travail. La première sur plusieurs années avec cependant une répartition non régulière des données de sélénium et la deuxième sur la période 2009-2010 avec des prélèvements mensuels et un unique laboratoire d'analyse.

7.4.2. Secteur de la Brie – Seine-et-Marne et Marne sud

Beautheil (Dép.77)

Pour le forage de Beautheil (02213X0024/S1) on dispose d'une chronique de concentration en sélénium relativement dense depuis novembre 2003. Cette chronique a été mise en parallèle avec les variations de la hauteur d'eau (cote NGF en m) à la station de mesure de Bannost. Cette chronique est intéressante car les variations de concentration en sélénium mesurées à ce point sont importantes (de <LQ à 53,7 $\mu\text{g.l}^{-1}$). On ne note pas de corrélation entre la hauteur d'eau de l'aquifère et les concentrations en sélénium (Illustration 89).

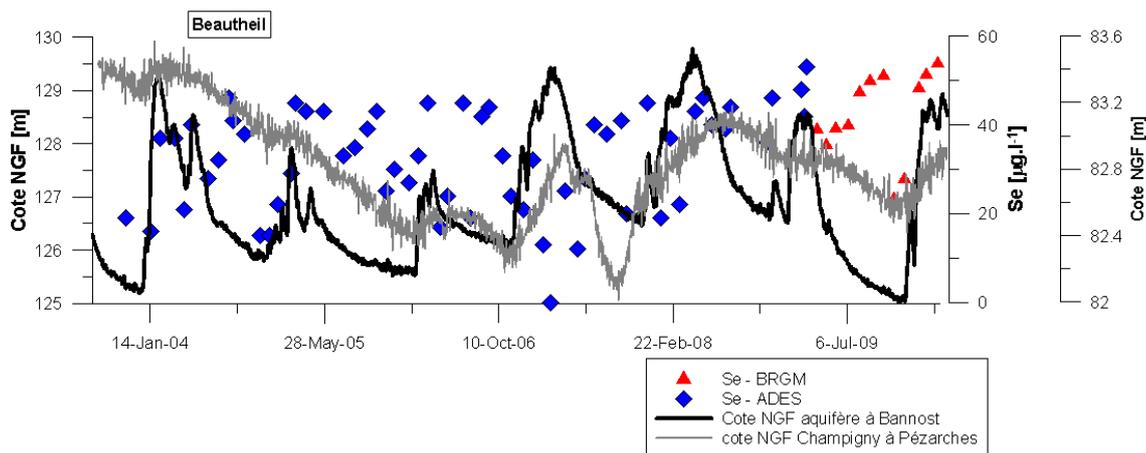


Illustration 89 : Variations du niveau piézométrique à Bannost et Piézarches et des concentrations en sélénium des eaux souterraines à Beautheil (dép.77)

Sur la période d'observation 2009-2010 on dispose également des hauteurs d'eau (non référencées NGF) au-dessus d'une sonde placée dans le forage F2 et qui tiennent compte donc des périodes de pompage à ce forage (niveau « dynamique »). Lorsque la hauteur d'eau au-dessus de la sonde est faible c'est que le pompage est actif et lorsque la cote remonte vers 24 mètres les pompes sont à l'arrêt.

On constate que les faibles concentrations en sélénium correspondent à une période où le pompage était inactif (novembre et décembre 2009) du fait d'un problème technique (Illustration 90).

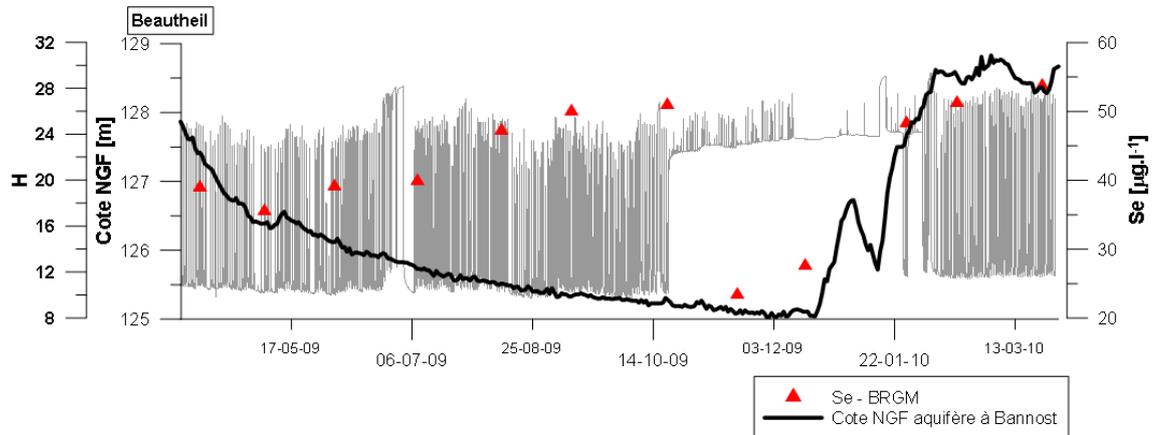


Illustration 90 : Niveau d'eau « dynamique » au forage, hauteur d'eau de l'aquifère à Bannost et concentration en sélénium sur le forage de Beautheil (dép.77)

Si l'on regarde l'évolution de certains paramètres chimiques et isotopiques (Illustration 91) on constate qu'en période hors pompage les eaux analysées à Beautheil (dép.77) sont plus jeunes et ont des concentrations en sulfates et nitrates plus élevées. Les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ sont également différentes (+0,3‰) confirmant le pompage d'eau d'un autre aquifère. Dans le secteur de l'Aubetin l'aquifère sus-jacent le calcaire de St. Ouen est celui de Champigny (sens strict).

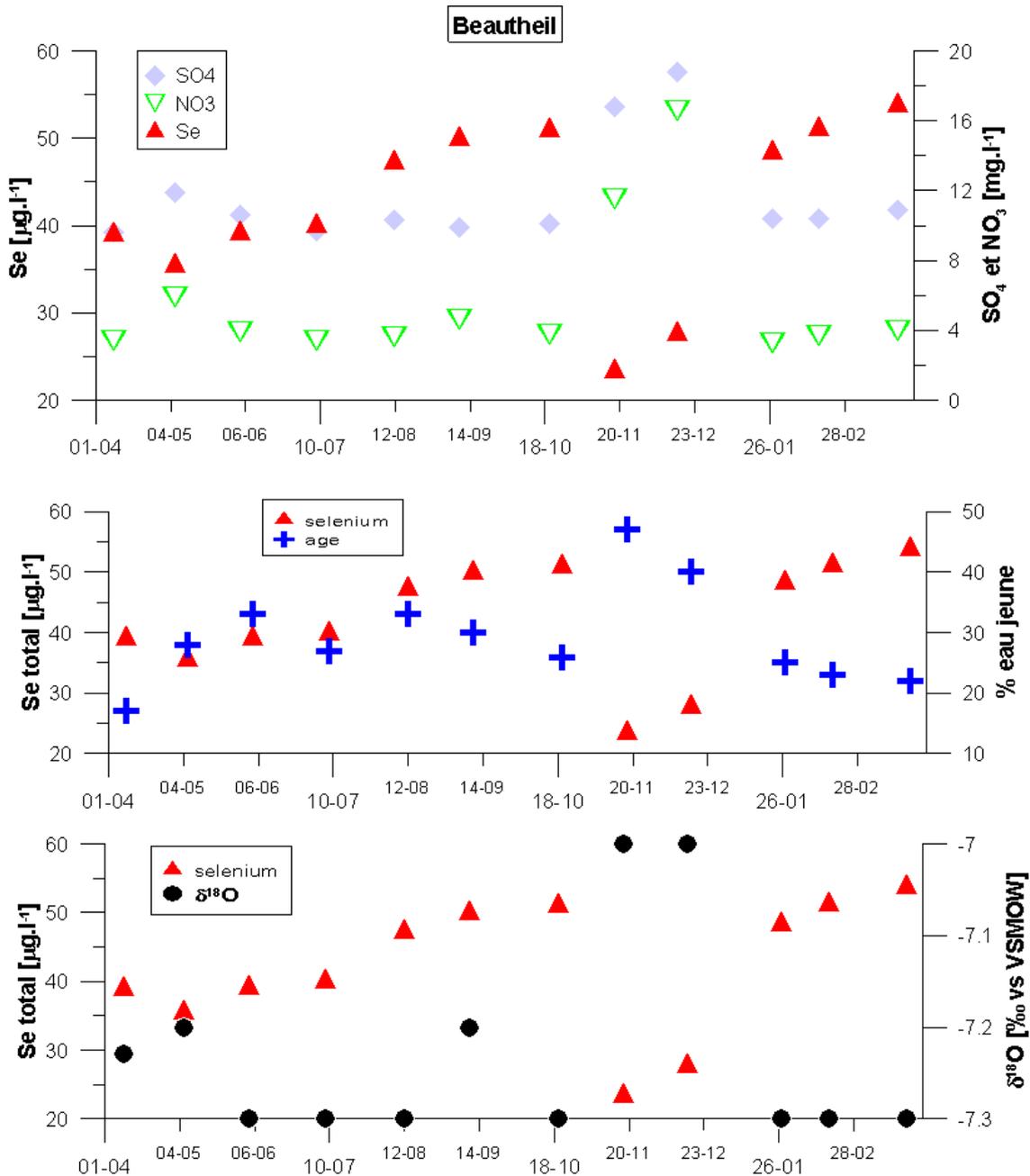


Illustration 91 : Evolution des concentrations en nitrates, sélénium, sulfates, âge des eaux et δ¹⁸O au forage de Beautheil (dép.77)

Au forage de Beautheil (dép.77) on peut donc estimer que les variations de concentrations sont majoritairement dues à un mélange d'eau de différents aquifères. Le fait que l'arrêt des pompages et une remontée d'eau de 15 cm permettent le pompage de l'aquifère sus-jacent confirme l'hypothèse que le niveau dynamique à ce forage soit proche du niveau aquitard localisé entre la calcaire de St. Ouen et le

calcaire de Champigny composé des argiles et marnes infragypseuses et enrichi en sélénium.

Dans ce même secteur on dispose également de chroniques pour le forage de Jouy-le-Châtel étudiées dans le cadre des travaux d'Aqui'Brie (Reynaud comm.pers). Sur le forage 02217X0028/F1 une anticorrélation a été reportée entre la concentration en nitrates et la concentration en sélénium. On peut penser que c'est le même phénomène de mélange d'eau d'horizons différents qui permet d'expliquer ces variations.

Amillis (Dép.77)

Proche de Beauthel se trouve le forage d'Amillis (02213X0020/F2) qui a fait l'objet de deux prélèvements durant la présente étude. Les données fournies par l'exploitant et collectées dans ADES montrent une certaine différence notamment sur la période novembre, décembre 2006 et janvier 2007. Pour essayer de comprendre ces différences, les données ADES et SNE (identique cette fois-ci) pour le forage 02213X0022/F3 ont également été reportées sur l'illustration 92. En fait il existe deux puits (SPB et SPC) et un mélange se fait directement au niveau du forage. En général, les concentrations en sélénium sur les deux puits sont semblables. Cependant, de fortes différences peuvent être mesurées (par exemple en novembre 2008 : 17 et 26 $\mu\text{g.l}^{-1}$). Selon si le prélèvement est fait sur un ou l'autre des robinets ou au niveau du mélange les résultats sont susceptibles d'être très différents.

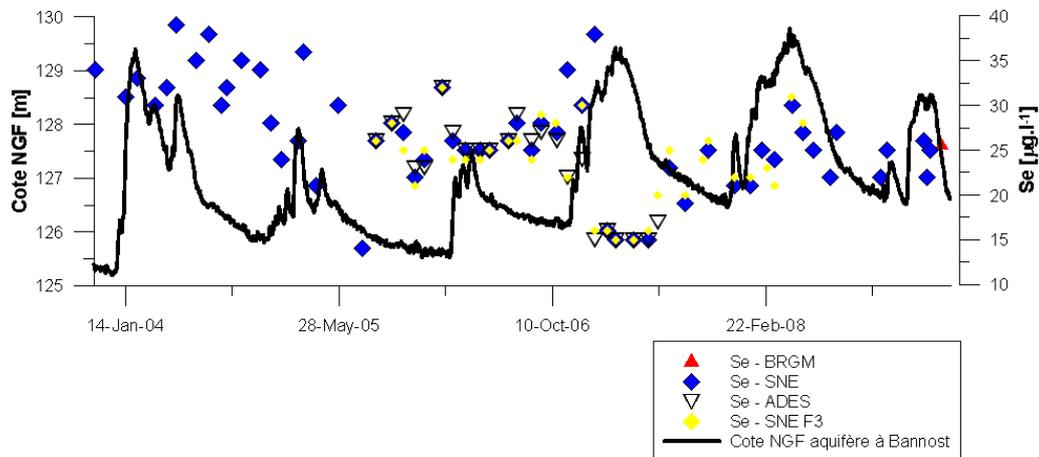


Illustration 92 : Concentrations en sélénium sur le forage d'Amillis (département 77) et niveau piézométrique à Bannost

Les variations de concentrations à ce forage sont également importantes (15 à 39 $\mu\text{g.l}^{-1}$) et ne semblent pas non plus corrélées aux variations des hauteurs d'eau enregistrées à Bannost. Toutefois du fait d'une incertitude sur le lieu exact du prélèvement ces résultats sont difficilement interprétables.

Jouy-sur-Morin (Dép.77)

Pour ce site, comme pour Amillis et Beauthail, il y a deux captages (01865X003/F1 et 01865X0029/F2) dont les eaux sont mélangées pour l'alimentation en eau potable. De fait, les données provenant du lieu-dit « trou d'homme » représentent un mélange d'eau des deux captages. Ici le captage F1 est localisé dans le calcaire de Champigny et présente des problèmes de sélénium et le F2 qui capte le St. Ouen montre systématiquement des concentrations en sélénium inférieures à la limite de quantification mais de fortes concentrations en fluor. Les données de concentrations en sélénium reportées dans les bases de données sont donc très variables (<1 à 11 $\mu\text{g.l}^{-1}$) et le plus souvent inférieures aux données collectées durant le projet (max. 16,1 $\mu\text{g.l}^{-1}$). En effet les prélèvements 2009 ont été faits directement au robinet du F1 et les eaux sont donc riches en sélénium et pauvres en fluor (0,4). Les données ADES reportées pour ce forage indiquent des concentrations en fluor variables (0,4 à 1,68 mg.l^{-1}) du fait sans doute d'un prélèvement indifférencié au niveau de F1, F2 ou du mélange. Les données de ce forage sont donc difficilement exploitables.

La distribution spatiale des concentrations en sélénium dans la vallée de l'Aubetin et la cartographie du niveau argileux des marnes ludiennes correspondent parfaitement. Vers l'est la couche marneuse devient de moins en moins épaisse puis disparaît. Les forages ne contiennent alors pas de sélénium. Sur la partie aval de l'Aubetin tous les forages (Amillis (départ.77), Beauthail (départ.77), Dagny (départ.77), Jouy-sur-Morin (départ.77), Jouy-le-Châtel, départ.77) et des rivières (Noxe, Grand-Morin) montrent des concentrations élevées en sélénium.

7.4.3. Secteur de Provins – Marne

Au sud du département de la Marne et en Seine-et-Marne, en rive droite de la vallée de la Seine au pied des plateaux tertiaires diverses sources de déversement au contact des argiles de Provins (Sparnacien) donnent naissance à des rivières (Voulzie, Auxence, Noxe, Superbe) qui rejoignent la Seine ou l'Aube entre la confluence de ces deux fleuves et Montereau Fault Yonne. Ces rivières montrent toutes des concentrations en sélénium comprises entre <1 et 17 $\mu\text{g.l}^{-1}$ (l'Auxence). Au pied de la cuesta de l'Île-de-France on retrouve également plusieurs forages (01877X0033/SAEP, 01873X0054/F3-96,...) affectés par le problème du sélénium et étudiés dans le cadre de l'étude de Chabart et al. (2006) et les forages de Nesle-la-Reposte (départ.51) et Sézanne (départ.51) qui ont fait l'objet d'un prélèvement d'eau dans le cadre de la présente étude.

Les concentrations en sélénium à Nesle-la-Reposte (départ.51) varient de 6 à 11 $\mu\text{g.l}^{-1}$ sur la période 2004-2009. Le temps de résidence moyen des eaux dans le système est de 10 ans. Etant donné qu'il s'agit là d'une source une grande stabilité dans les concentrations était attendue. Cette source est au contact des formations de l'Yprésien supérieur.

Les concentrations en sélénium sont variables au captage de Sézanne (02232X0032/FAEP2) allant de 8 à 16 $\mu\text{g.l}^{-1}$ sur une période de 2005 à 2010 (Illustration 93). Ce forage capte les eaux de la craie mais atteint les argiles et sables

de l'Yprésien. Il semble qu'il y ait une variation saisonnière des concentrations en sélénium. Les valeurs les plus fortes sont enregistrées en août, septembre ou octobre selon les années. Les données d'exploitation de ce forage seraient nécessaires pour expliquer ces concentrations élevées en fin d'été-début d'automne.

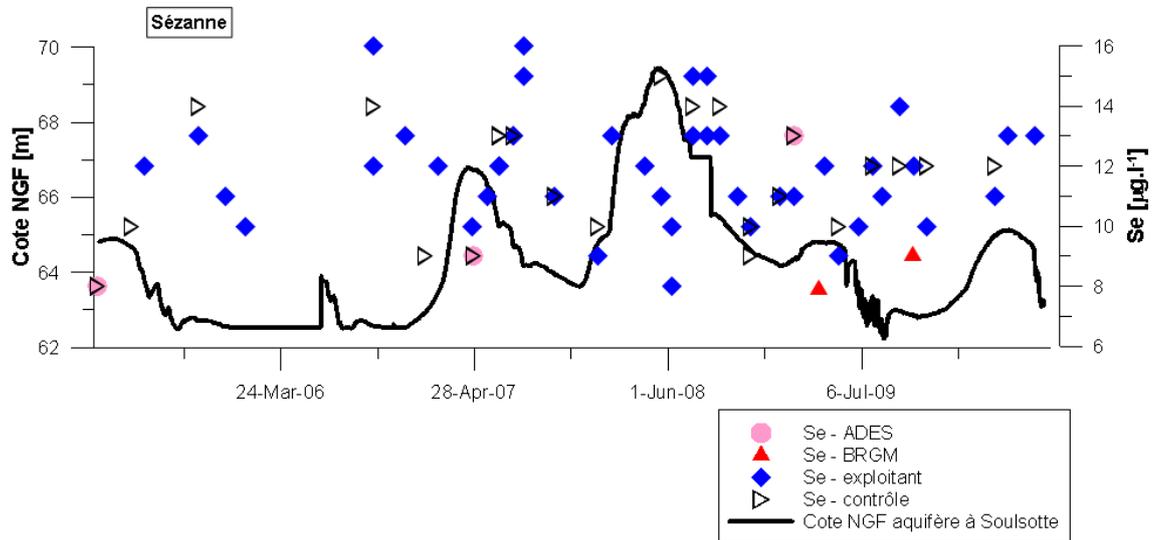


Illustration 93 : Concentrations en sélénium sur le forage de Sézanne (dép.51) et niveau piézométrique à Saulsotte (02603X1064/P)

7.4.4. Secteur Hurepoix – Eure-et-Loir

Morainville (dép.28)

Pour ce forage on dispose de peu de données antérieures à 2009 (source ADES). Avant 2000 la seule donnée disponible indique des concentrations en sélénium inférieures à $5 \mu\text{g.l}^{-1}$. Sur la période 2001-2002 (3 données), la concentration moyenne est de $23,3 \mu\text{g.l}^{-1}$. Les données plus récentes indiquent des concentrations comprises entre $28,2$ et $44 \mu\text{g.l}^{-1}$ (Illustration 94).

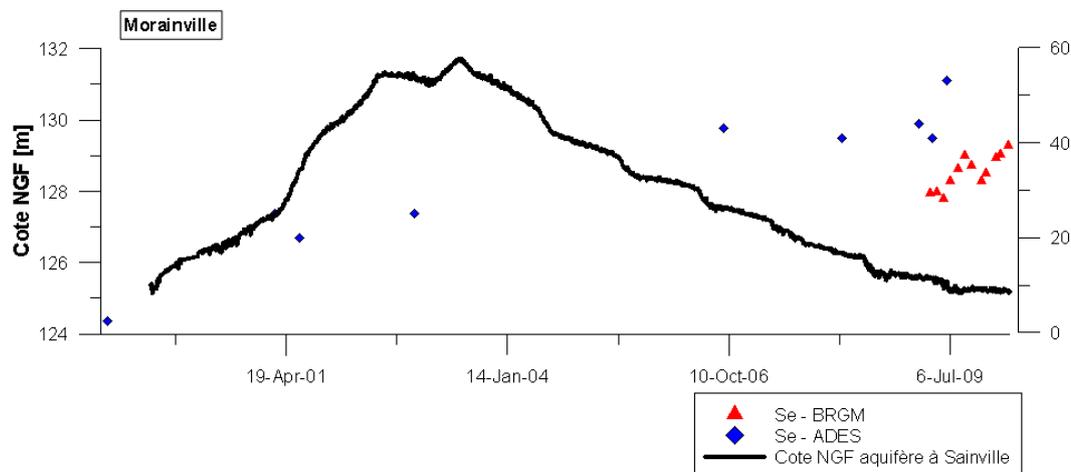


Illustration 94 : Concentration en sélénium à Morainville (départ.28) et hauteurs d'eau mesurées à Sainville (départ.28)

A cette échelle de temps nous disposons de trop peu de données de concentrations en sélénium pour évaluer la possible corrélation entre les concentrations en sélénium et les hauteurs d'eau de l'aquifère. On constate également une différence importante ($11,8 \mu\text{g.l}^{-1}$) de la teneur en sélénium entre le prélèvement du 15 avril 2009 (données ADES) et le prélèvement du 6 avril 2009 effectué dans le cadre de cette étude.

Sur la période 2009-2010 on dispose d'une meilleure densité de données sélénium et des volumes pompés sur le forage (Illustration 95). La variabilité annuelle de la concentration en sélénium est significative ($10 \mu\text{g.l}^{-1}$). On note une augmentation des concentrations en juillet-août-septembre alors que le niveau de la nappe baisse. La recharge d'automne semble être liée à une baisse des concentrations.

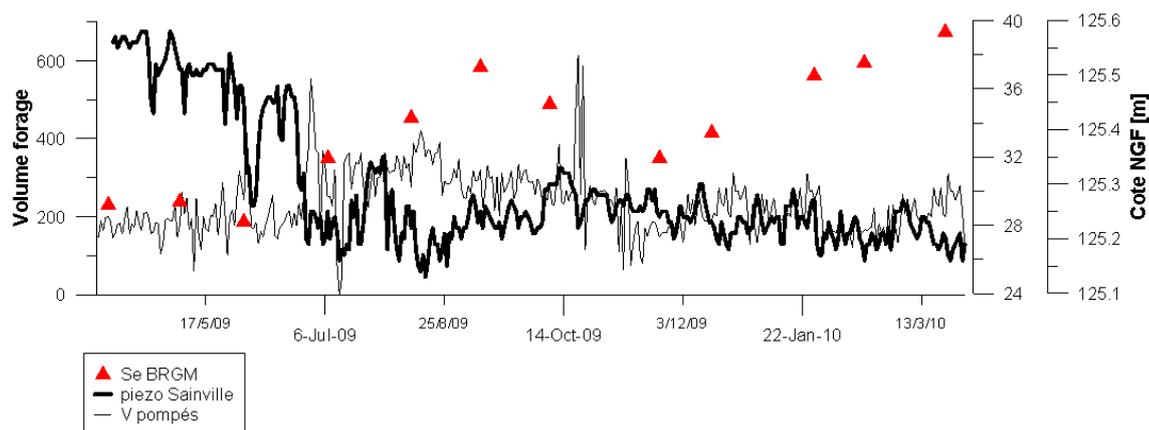


Illustration 95 : Concentration en sélénium et volumes pompées à Morainville (départ.28) et hauteurs d'eau mesurées à Sainville (départ.28) sur la période mars 2009-avril 2010

Si l'on regarde les autres éléments chimiques on note une évolution parallèle du sélénium, des nitrates, des chlorures et du sodium (Illustration 96). Toutefois les

variations en éléments majeurs sont très faibles. Ceci se reflète également sur l'âge apparent de l'eau et le $\delta^{18}\text{O}$ qui ne varient pas sur l'année. Pour cette station on ne dispose que d'un seul CFC pour la datation et une incertitude de 2 ans est attendue. Pour cette station les variations de concentrations ne sont donc pas dues à un mélange d'eau de différents aquifères.

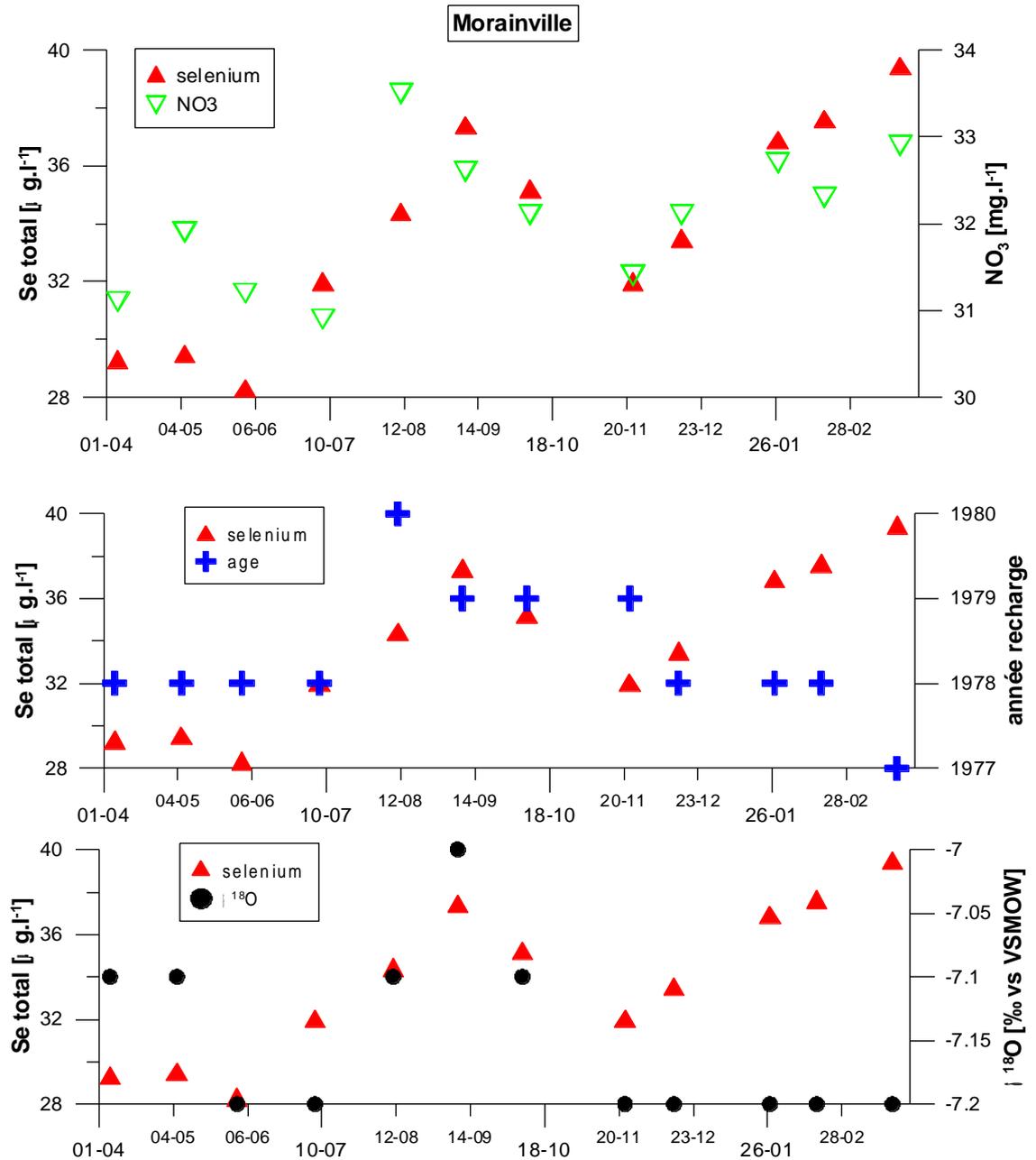


Illustration 96 : Evolution sur la période 2009-2010 des concentrations en sélénium, nitrates, âge de l'eau et $\delta^{18}\text{O}$ au forage de Morainville (dép.28)

Sur le même secteur et contexte hydrogéologique (sables de Fontainebleau) d'autres points d'eau souterraine présentent de fortes concentrations en sélénium, à Sainville (dép.28), Aunay-sous-Auneau (dép.28), Gouillons et Sonchamp (dép.78). De même quelques rivières (l'Aunay, la Rémarde, la Drouette et la Vesgre) présentent des concentrations de 1 à 4 $\mu\text{g.l}^{-1}$. La Rémarde qui prend naissance près de Sonchamp (dép.78) draine les eaux des sables de Fontainebleau. A Aunay-sous-Auneau (dép.28) il existe deux forages (02565X1017/F1AEP et 02565X1018/F2AEP) d'une profondeur de 70 mètres et localisé à quelques mètres l'un de l'autre. Le F1 présente des concentrations en sélénium allant de 7 à 30 $\mu\text{g.l}^{-1}$ alors qu'aucune valeur au-dessus de la limite de quantification (2, 5 ou 10 $\mu\text{g.l}^{-1}$) n'est retrouvée pour le forage F2. Sur les coupes lithologiques de ces deux forages la différence notable est l'existence d'un niveau sombre (réducteur) au sommet de la formation des sables de Fontainebleau pour le F1. Ce niveau réducteur pourrait être riche en pyrite et sélénium associé. Ces niveaux de sables marron ou noir sont notés aussi sur les forages de Morainville (dép. 28) et de Sainville (dép. 28). Dans le cadre de cette étude les niveaux réducteurs de la formation des sables de Fontainebleau n'ont pas pu être collectés pour analyse. Nous ne connaissons donc pas les concentrations en sélénium des niveaux les plus riches en pyrite. Nous ne disposons pas de chroniques suffisamment longues et bien renseignées pour étudier la relation entre le sélénium et d'autres éléments comme les hauteurs d'eau.

7.4.5. Secteur La Grande Beauce - Loiret

Sur ce secteur le forage de Marsainvilliers (dép. 45) a fait l'objet d'un suivi régulier durant la période 2009-2010. Pour ce forage on dispose également de données régulièrement acquises depuis 1998. Les concentrations en sélénium varient peu à ce forage de 5 à 11,4 $\mu\text{g.l}^{-1}$ (Illustration 97). Les plus faibles valeurs s'observent de 2005 à 2007. On peut penser que le changement de concentrations moyennes entre la période 2005-2007 et la période 2008-2010 correspond à un changement de laboratoire en charge des analyses. Les variations de concentrations sur l'échelle de 20 ans sont donc difficiles à interpréter du fait des faibles variations et de changement de laboratoires d'analyses. Les valeurs 2009-2010 sont légèrement supérieures aux valeurs obtenues dans le cadre de cette étude mais la différence (env. 2 $\mu\text{g.l}^{-1}$) reste dans la marge d'incertitude connue pour cette gamme de valeurs de cet élément.

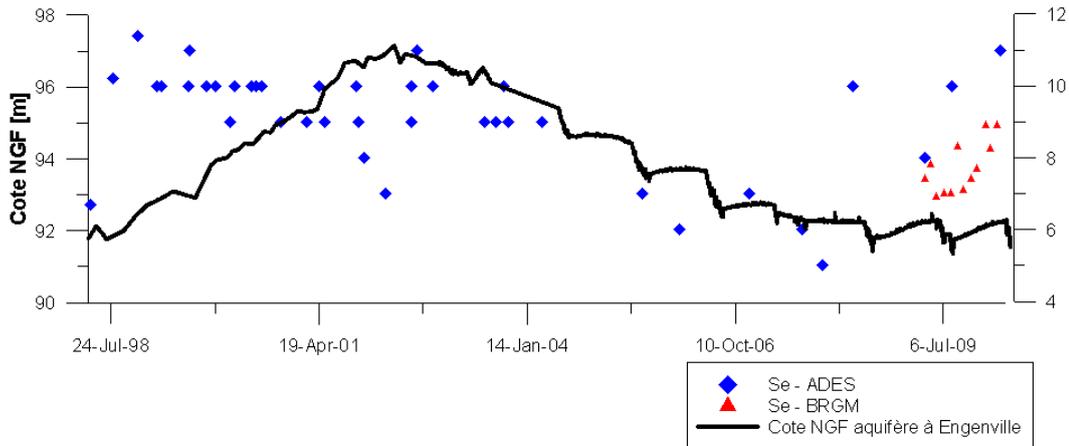


Illustration 97 : Evolution des concentrations en sélénium à Marsainvilliers (dép.45) et hauteur d'eau au piézomètre d'Engenville (dép.45)

Les données de Se de la période 2009-2010 peuvent être corrélées également avec le volume hebdomadaire des pompages au forage (Illustration 98). Il semble qu'en fin d'hiver, en période de hautes eaux les concentrations en sélénium soient plus élevées que le reste de l'année. Une variation de concentration en sélénium de 1 à 2 $\mu\text{g.l}^{-1}$ est toutefois peu significative.

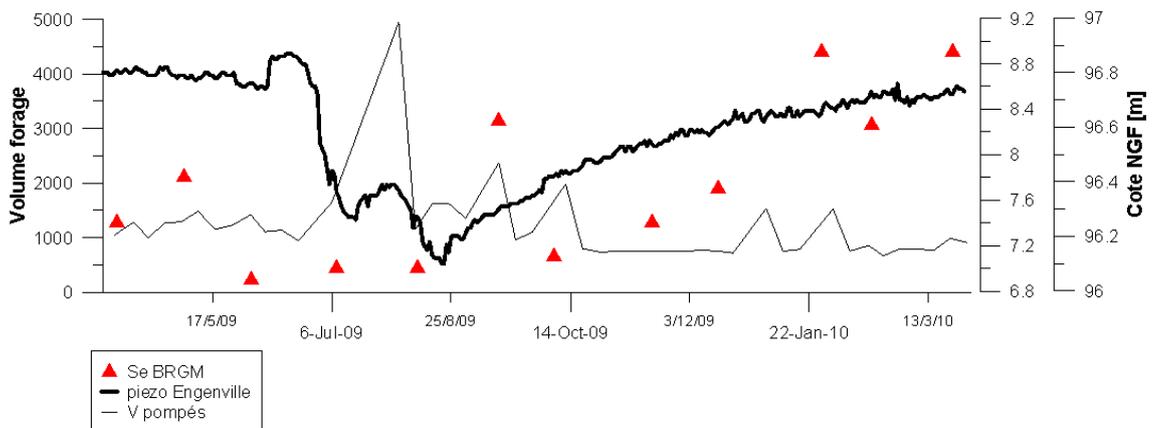


Illustration 98 : Volumes pompés et concentrations en sélénium à Marsainvilliers (dép.45) et hauteur d'eau à Engenville (dép.45) sur le période 2009-2010

Les éléments chimiques, les isotopes de l'eau et l'âge apparent sont également très stables dans le temps (Illustration 99). On peut donc penser que le niveau réducteur riche en sélénium est dénoyé en permanence au forage de Marsainvilliers (dép.45) en période de pompage. Il n'y a pas eu de prélèvements réalisés hors pompage durant le suivi 2009-2010.

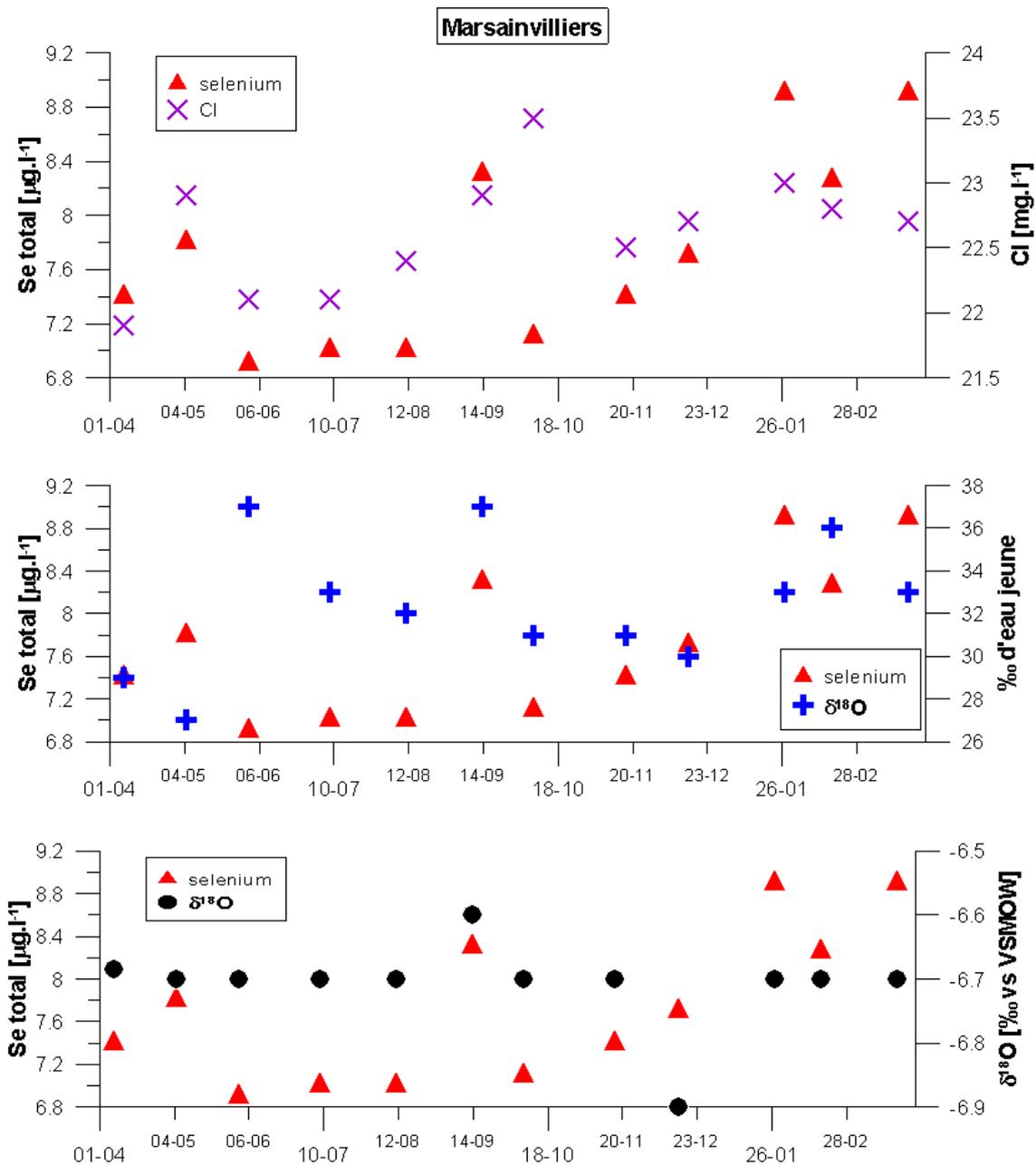


Illustration 99 : Evolution sur la période 2009-2010 des concentrations en sélénium, chlorure, âge de l'eau et $\delta^{18}\text{O}$ au forage de Marsainvilliers (dép.45)

Sur le même secteur on dispose d'une chronique relativement longue pour Engenville (dép.45). On constate une lente diminution des concentrations du début des années 2000 jusqu'à fin 2007. En 2008, une augmentation des concentrations (de 11 à 22 $\mu\text{g.l}^{-1}$) serait, comme à Marsainvilliers (dép.45), pourrait être due à un changement de laboratoire en charge des analyses pour le compte de l'ARS.

La baisse des concentrations en sélénium jusqu'à fin 2006 semble précéder la baisse du niveau d'eau de l'aquifère mesurée à Engenville (dép.45) et une diminution des volumes moyens pompés (Illustration 100. Les concentrations sont relativement stables ensuite. Cette chronique laisse penser qu'une montée générale du niveau de la nappe permet, à partir d'un certain moment, une diminution des concentrations en sélénium.

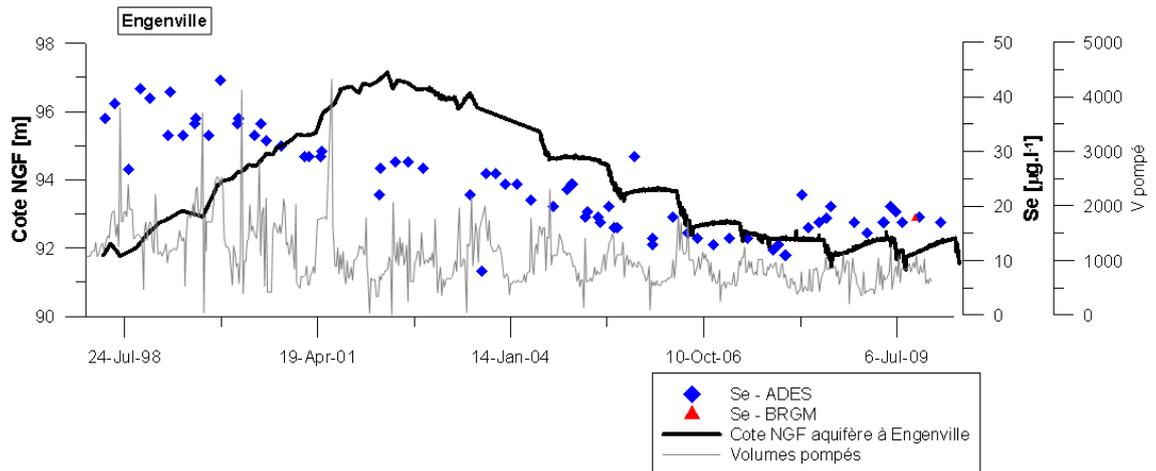


Illustration 100 : Volumés pompés, hauteurs d'eau et concentrations en sélénium à Engenville (dép.45) sur le période 2009-2010

Plus au sud nous disposons d'un grand nombre de données relatives au captage de Chilleurs-aux-Bois (dép.45) (03278X0001/FAEP). Un changement important des concentrations entre novembre 2007 (13 $\mu\text{g.l}^{-1}$) et janvier 2008 (20 $\mu\text{g.l}^{-1}$) serait dû au changement de laboratoire (Illustration 101).

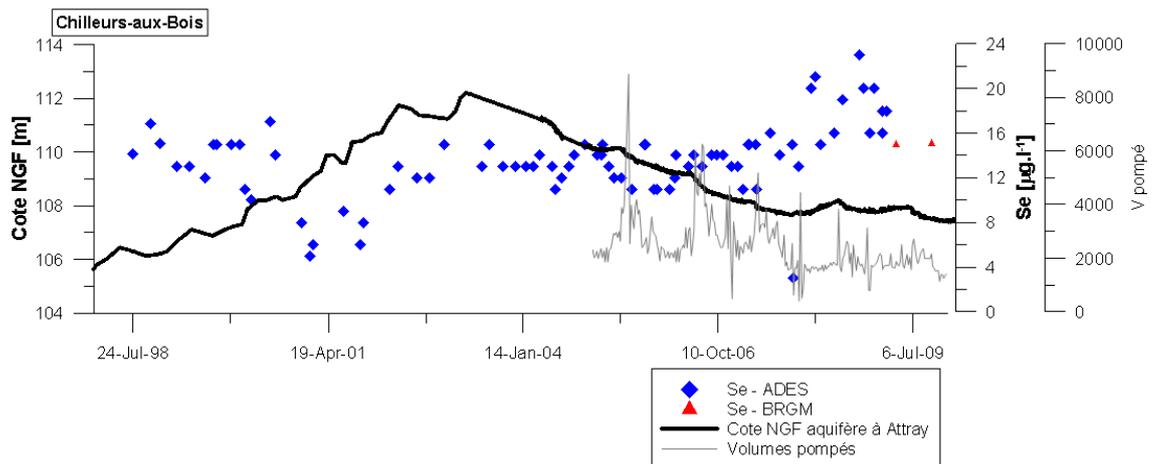


Illustration 101 : Volumés pompés et concentrations en sélénium à Chilleurs-aux-Bois (dép.45) et hauteur d'eau à Attray sur le période 2009-2010

Sur ce secteur c'est la molasse du Gâtinais qui serait enrichie en sélénium et entraînerait une contamination des eaux souterraines.

D'autres forages sont affectés par un problème de sélénium comme à Malesherbes, Coudray, Manchecourt, Pithiviers et Ascoux. On retrouve des concentrations élevées également sur la rivière Essonne, l'Œuf et la Juine.

7.4.6. Secteur Hurepoix – Essonne

L'évolution des concentrations en sélénium dans les eaux brutes et du réseau d'alimentation en eau potable à Courdimanche-sur-Essonne (dép.91) sur la période 1997-2010 indique de fortes variations (<5 à 17,3 $\mu\text{g.l}^{-1}$) des concentrations sur de courtes périodes. Il n'y a pas de corrélations entre les variations du niveau d'eau mesuré à Mainvilliers et les concentrations en sélénium à ce forage (Illustration 102).

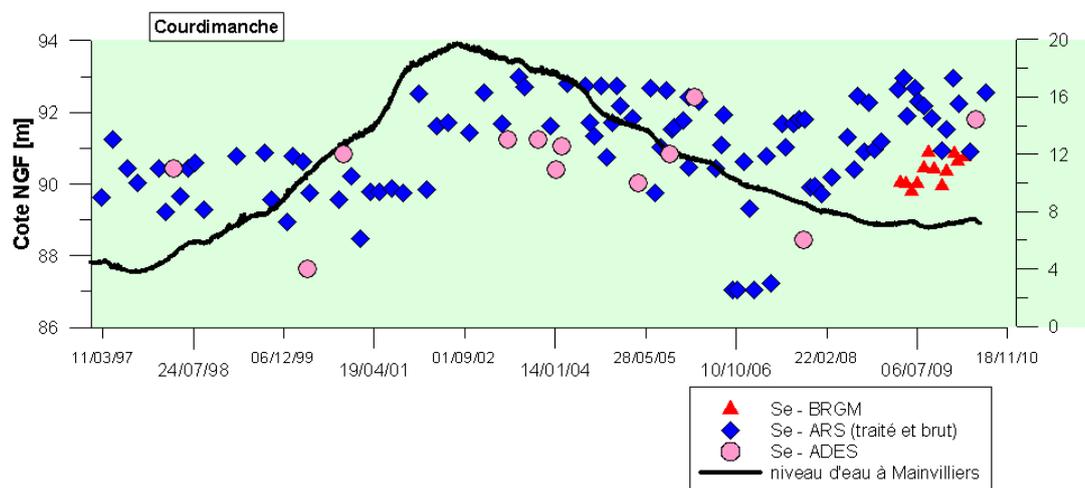


Illustration 102 : Evolution des concentrations en sélénium à Courdimanche-sur-Essonne (dép.91) et hauteur d'eau au piézomètre de Mainvilliers

Sur la période 2009-2010 on dispose également des niveaux d'eau (non référencés NGF) mesurés sur le forage de Boutigny à proximité de Courdimanche-sur-Essonne (dép.91) (Illustration 103). On observe les concentrations les plus basses en fin d'hiver 2009 puis en novembre de la même année.

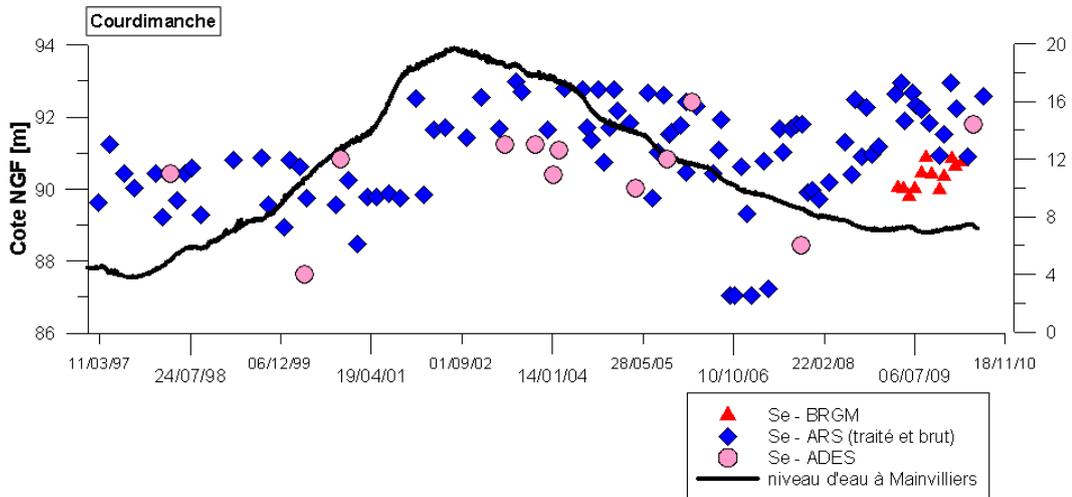


Illustration 103 : Concentration en sélénium à Courdimanche-sur-Essonne (dép.91), hauteurs d'eau mesurées à Mainvilliers (dép.28) et niveau dynamique à Boutigny (dép.91) sur la période mars 2009-avril 2010

Les variations sont toutefois faibles et les autres éléments analysés confirment la stabilité des paramètres physico-chimiques sur la période étudiée (Illustration 104).

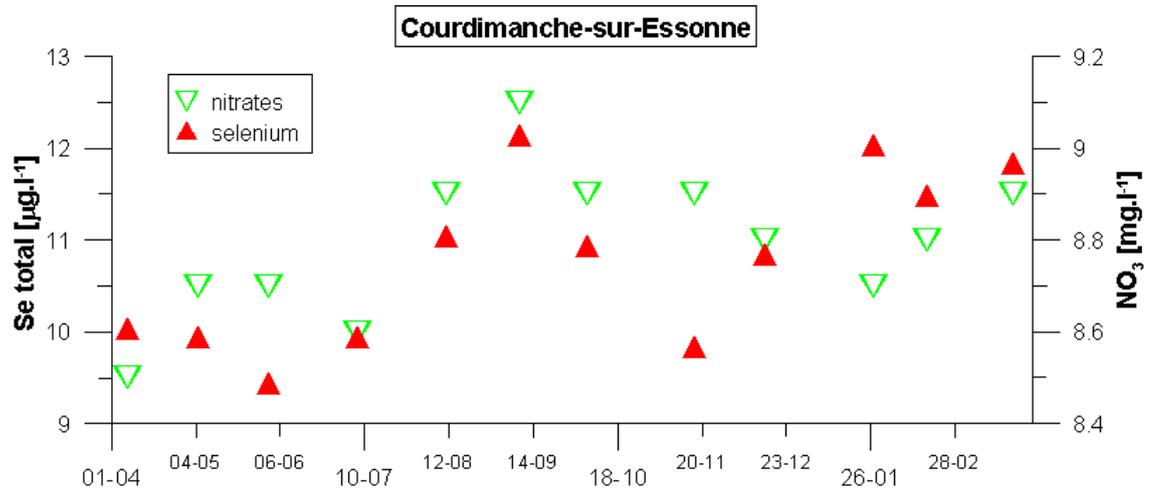


Illustration 104 : Evolution sur la période 2009-2010 des concentrations en sélénium et nitrates au forage de Courdimanche-sur-Essonne (dép.91)

Les valeurs des isotopes stables (mesurés en avril, mai et octobre 2009) sont identiques $-6,7\text{ ‰ } \delta^{18}\text{O}$ et $-44,5\text{ ‰ } \delta^2\text{H}$. Il en est de même pour l'âge apparent (mesuré en avril, juillet, octobre et décembre 2009). Les gaz dissous permettent d'estimer qu'au forage de Courdimanche on a une faible (environ 3%) portion d'eau récente (>1990). Ceci explique la faible variation des concentrations en éléments majeurs et traces.

A proximité de Courdimanche-sur-Essonne (dép.91) le forage de Gironville-sur-Essonne (dép.91) a également fait l'objet d'un suivi sur la période 2009-2010 et on

dispose de données depuis 1997 en provenance de trois laboratoires différents (Illustration 105).

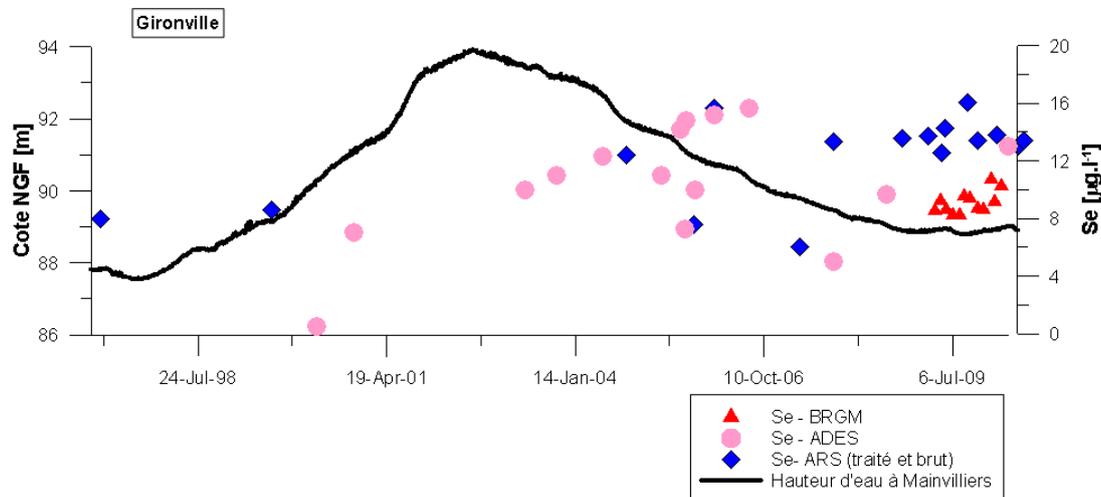


Illustration 105 : Evolution des concentrations en sélénium à Gironville-sur-Essonne (département 91) et hauteur d'eau au piézomètre de Mainvilliers

Comme pour Courdimanche-sur-Essonne (département 91), sur la période 2009-2010 les variations de concentrations en sélénium à Gironville-sur-Essonne (département 91) sont faibles (Illustration 106).

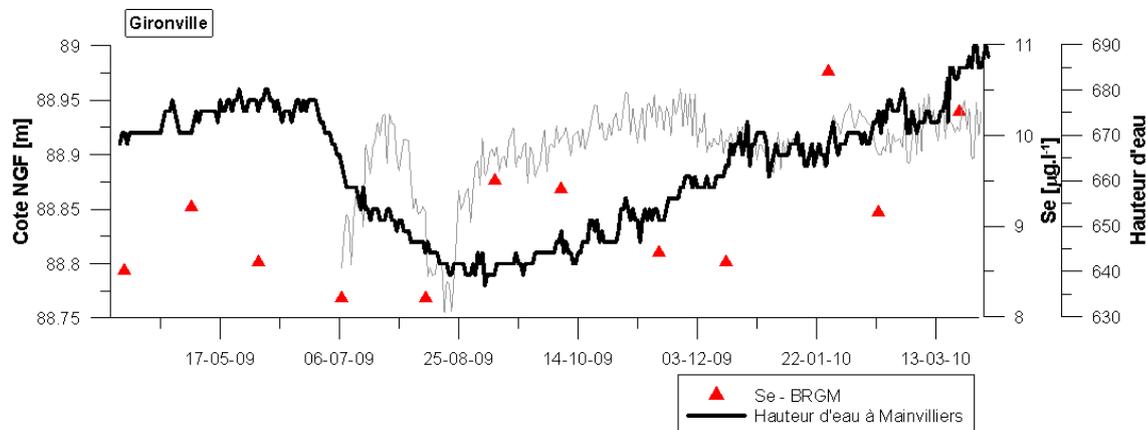


Illustration 106 : Concentration en sélénium à Gironville-sur-Essonne (département 91), hauteurs d'eau mesurées à Mainvilliers et niveau dynamique à Boutigny sur la période mars 2009-avril 2010

Sur cette même période les autres éléments dissous varient peu (Illustration 107). La date de recharge des eaux est antérieure à 1960. Cet âge moyen explique la faible variation des concentrations aux forages pour des conditions d'exploitation similaires.

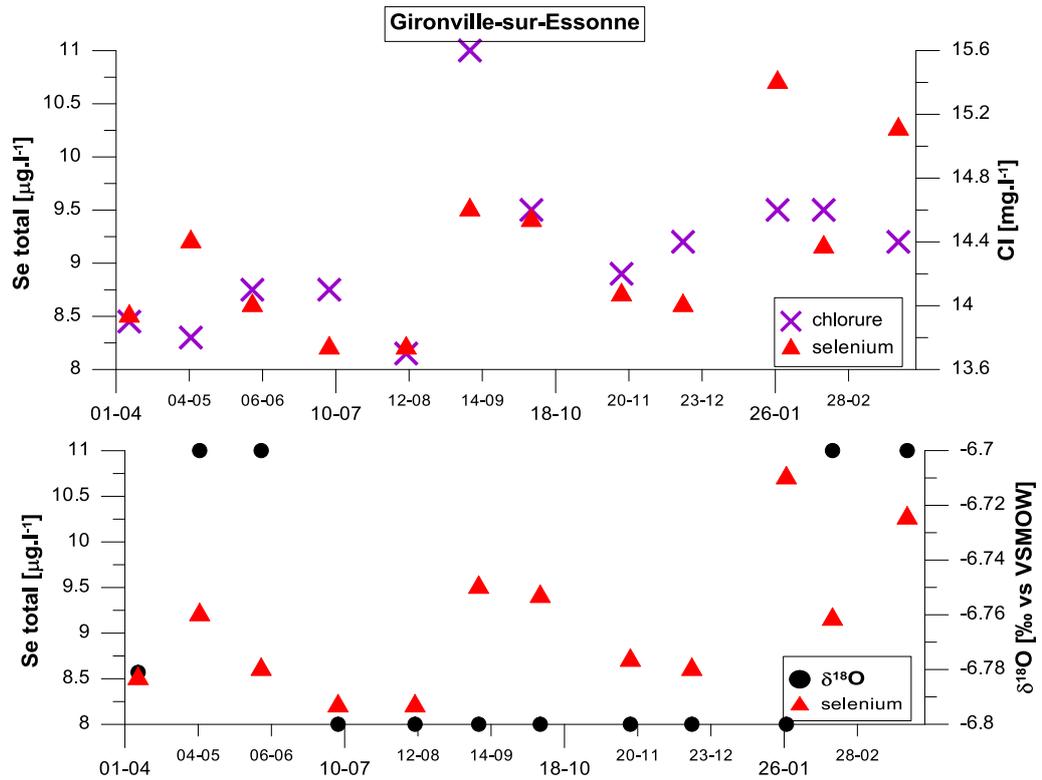


Illustration 107 : Evolution sur la période 2009-2010 des concentrations en sélénium, chlorure et $\delta^{18}\text{O}$ au forage de Gironville-sur-Essonne (dép.91)

Le forage de Champmotteux (dép.91) est localisé à une plus grande distance de la rivière Essonne que le forage de Gironville-sur-Essonne. Sur la période 2004-2010 on constate des concentrations en sélénium variant de 8,8 à 15 $\mu\text{g.l}^{-1}$ sans corrélation avec les hauteurs d'eau mesurées sur le piézomètre de Mainvilliers (Illustration 108).

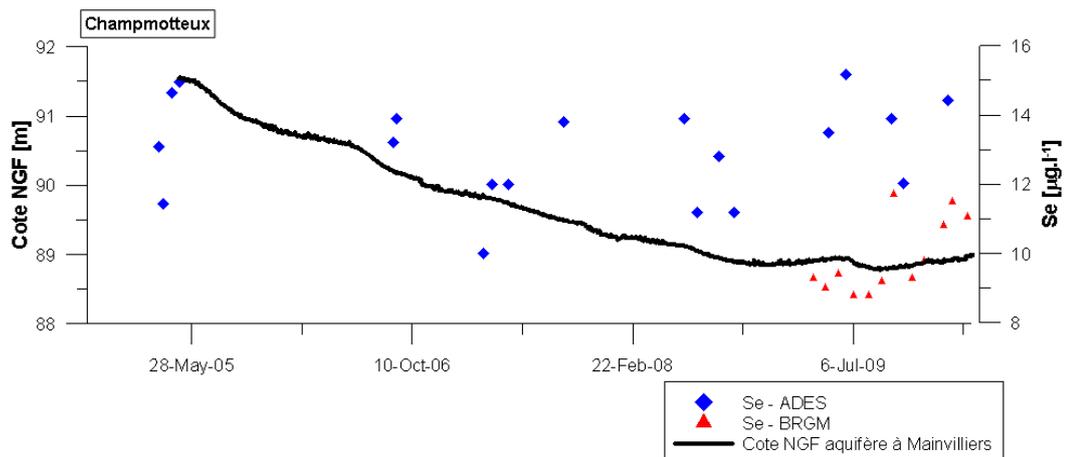


Illustration 108 : Concentration en sélénium à Champmotteux (dép.91) et hauteurs d'eau mesurées au piézomètre de Mainvilliers (dép.28)

Sur la période 2009-2010 on dispose également des volumes pompés à ce forage (Illustration 109). A l'exception d'un point d'eau en octobre 2009 il semble qu'il y ait une augmentation des concentrations en sélénium avec les hauteurs d'eau de novembre 2009 jusqu'à mars 2010.

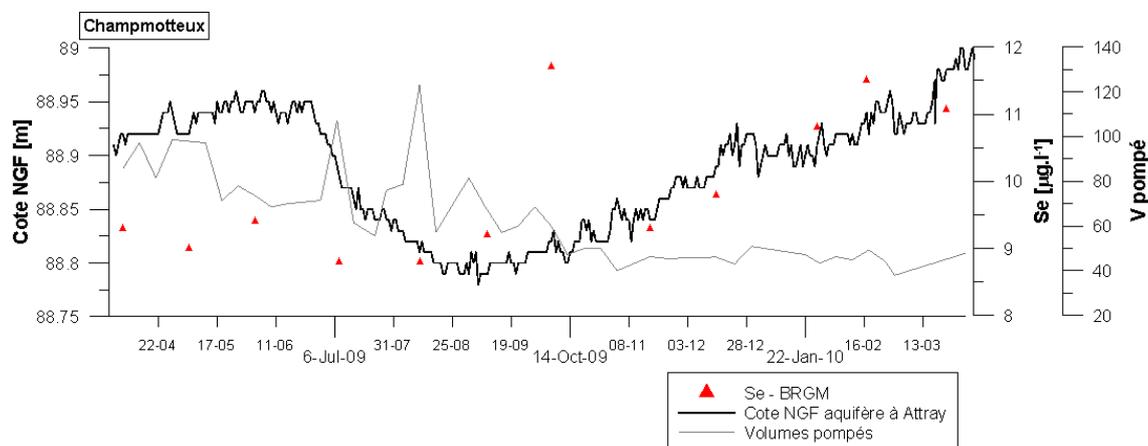


Illustration 109 : Concentration en sélénium et volumes pompés à Champmotteux (département 91), hauteurs d'eau mesurées à Mainvilliers sur la période mars 2009-avril 2010

Les variations de concentration en sélénium semblent corrélées avec celles du baryum et notamment l'augmentation importante en octobre 2009 (Illustration 110). Les données d'avril, mai et octobre 2009 de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ sont identiques. La datation des eaux par méthode CFC/SF₆ montre des eaux ayant maximum 10% d'apports récents (>1990).

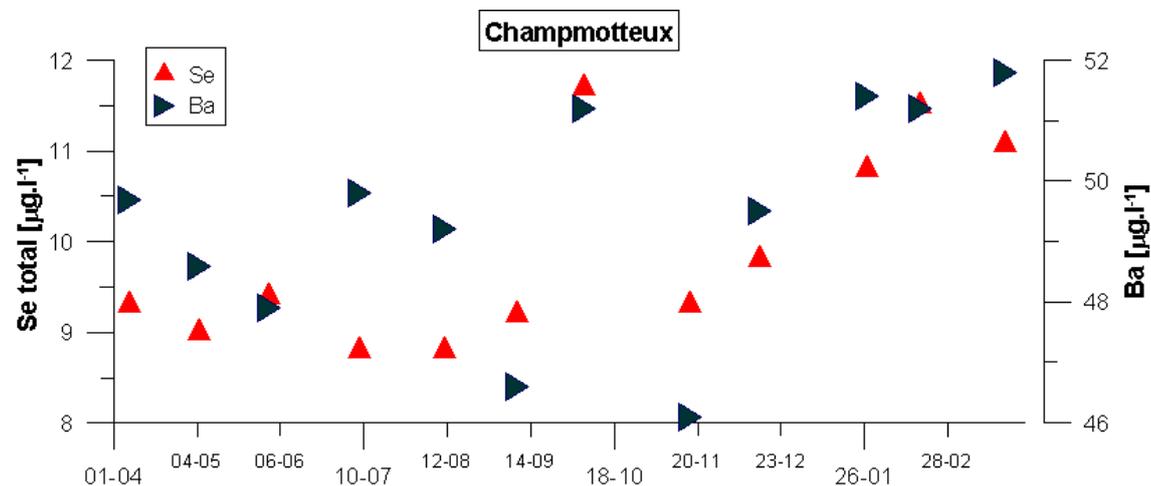


Illustration 110 : Evolution sur la période 2009-2010 des concentrations en sélénium et baryum au forage de Champmotteux (département 91)

Sur ce même secteur, le forage de Forêt-Sainte-Croix (département 91) a fait l'objet d'un suivi régulier des concentrations en sélénium depuis 2000 (Illustration 111). Les données fournies par l'ARS (eaux brutes et sur le réseau) et extraites d'ADES (eau brute) ainsi

que les deux mesures réalisées dans le cadre de la présente étude confirment une forte variabilité des données.

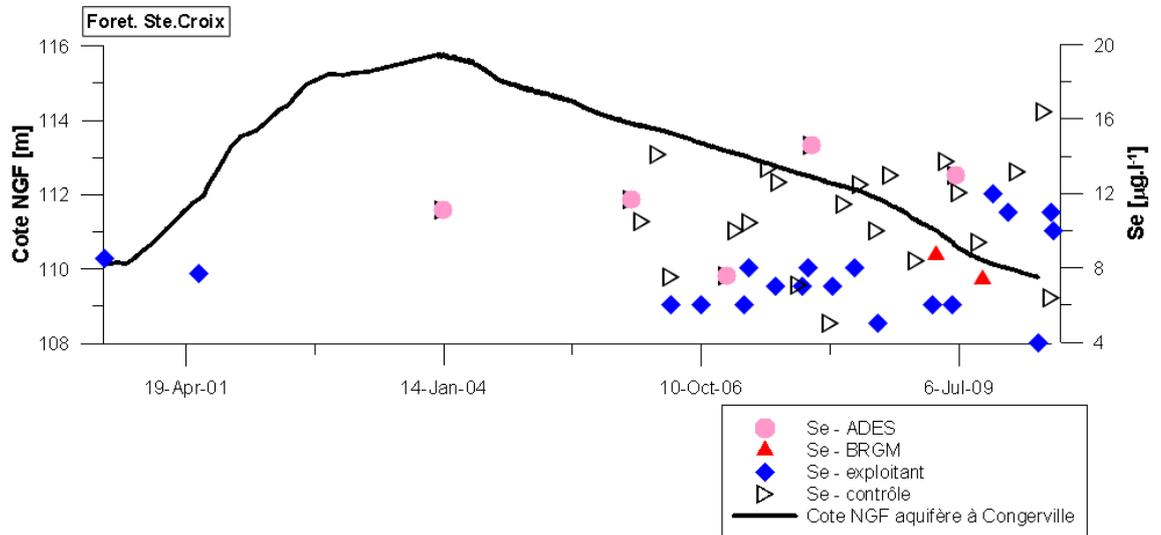


Illustration 111 : Concentration en sélénium à la Forêt-Sainte-Croix (départ.91) et hauteurs d'eau mesurées au piézomètre de Congerville

Sur ce secteur et dans le cadre de cette étude des prélèvements ont également été réalisés en avril et octobre 2009 à Nainville, Morsang-sur-Seine (départ.91) et Saclas (départ.91).

Une étude statistique des données sélénium 1994-1998 du forage de Nainville (Bois carré ou Champcueil 3) a été réalisée en 2005 (Robaux). Cette étude indique des concentrations plus élevées en hiver. Toutefois cette saisonnalité ne se retrouve pas sur la chronique limitée à la période 2004-2010 (Illustration 113).

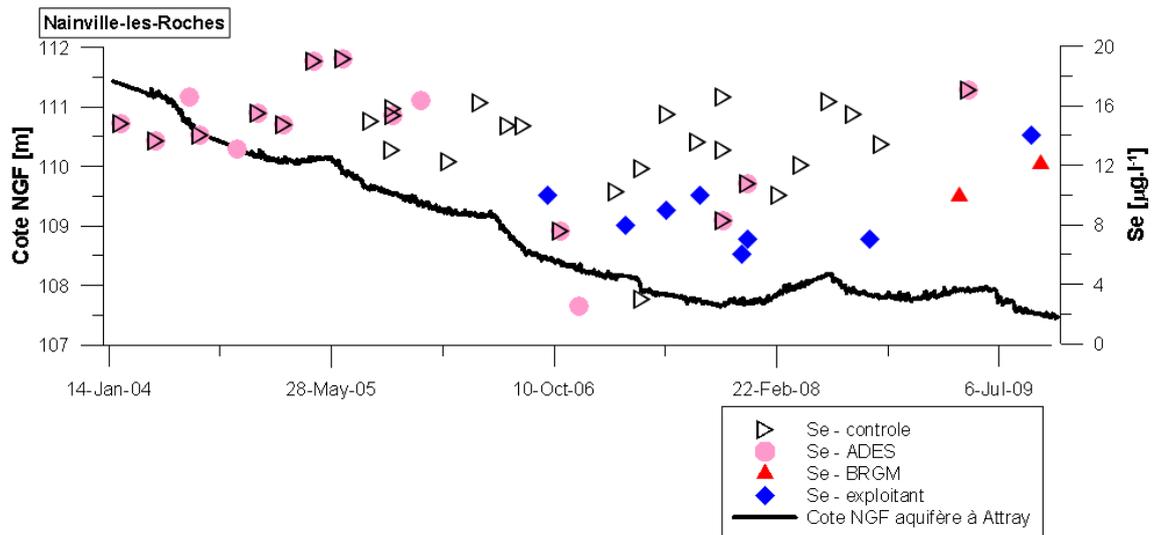


Illustration 112 : Concentration en sélénium à Nainville-les-Roches (départ.91) et hauteurs d'eau mesurées au piézomètre d'Attray

A Saclas (départ.91) (Illustration 114), on ne constate aucune tendance à long terme. Sur une courte période (2009 par exemple) les variations de concentrations en sélénium peuvent être importantes (9,6 à 14,5 $\mu\text{g.l}^{-1}$).

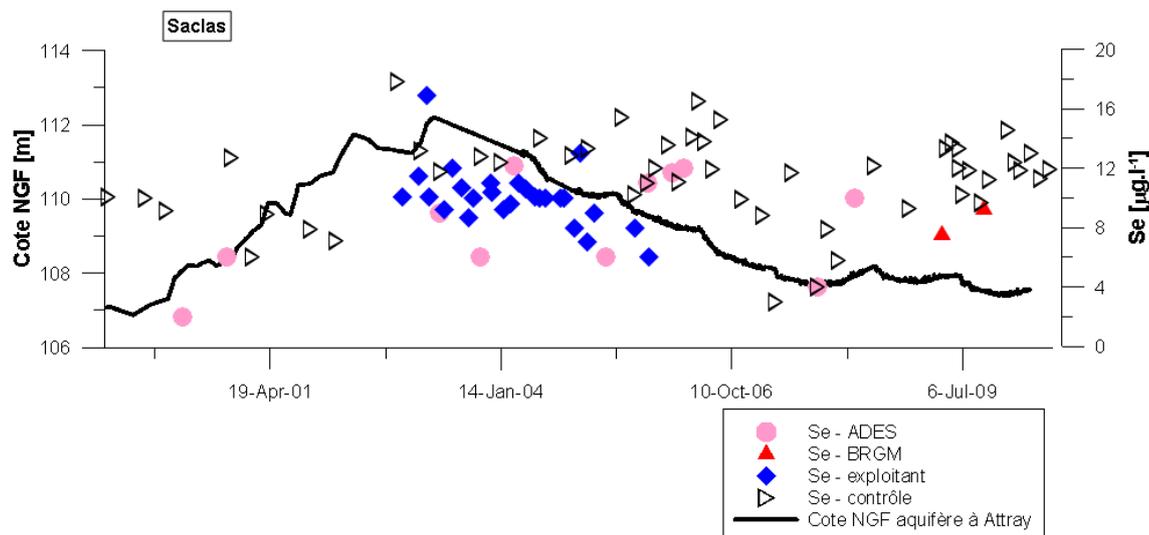


Illustration 113: Concentration en sélénium à Saclas (départ.91) et hauteurs d'eau mesurées au piézomètre d'Attray (départ.45)

Le pourcentage d'eau jeune (>1990) varie à ce captage de 20 à 26%.

A Morsang, on ne dispose que de quelques données sur la période 1995-2009. Des concentrations en sélénium inférieures à la limite de quantification ($<5 \mu\text{g.l}^{-1}$) sont systématiquement relevées avant février 2000 et après janvier 2006. Donc uniquement sur la période 2000-2005 des concentrations allant de 5,8 à 12,9 $\mu\text{g.l}^{-1}$ ont été mesurées. Une augmentation régulière des concentrations a été relevée sur ce forage (Robaux, 2005).

Des concentrations élevées en sélénium sont également mesurées dans la rivière Essonne de Gironville à Corbeil-Essonnes.

7.4.7. Secteur Montagne de Reims (Départ.51)

Au sud de Reims on note plusieurs sources, forages et rivières avec des concentrations importantes en sélénium. Une première étude pour comprendre l'origine de cet élément a été effectuée en 2006 (Chabart et al., 2006).

Les concentrations en sélénium au forage d'Oeuilly (départ.51) semblent montrer un changement après fin 2005 (Illustration 114). Il n'existe pas assez de données à cette période pour estimer précisément à quel moment les concentrations passent de <5 à une moyenne de 9 $\mu\text{g.l}^{-1}$.

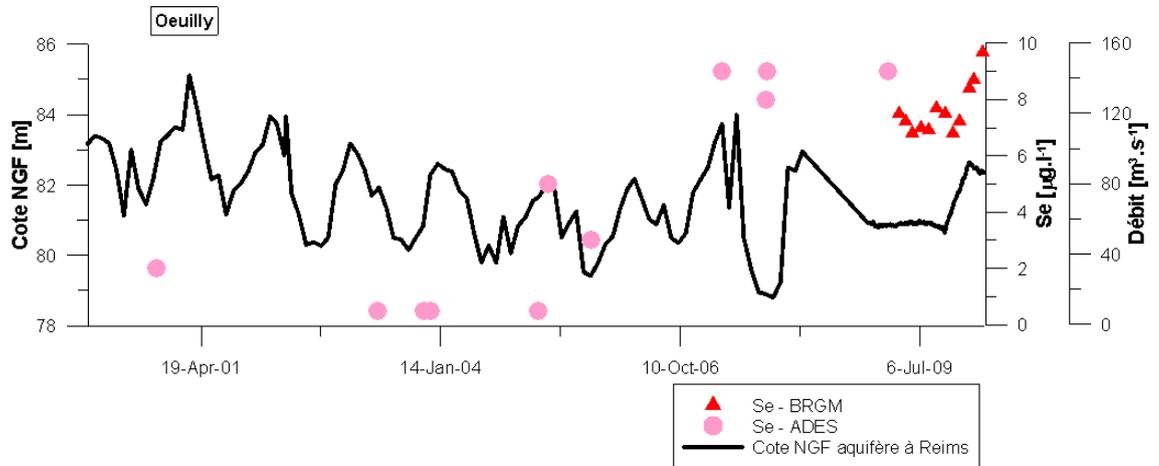


Illustration 114 : Concentration en sélénium à Oeuilly (départ.51) et hauteurs d'eau mesurées au piézomètre de Reims

Sur la période 2009-2010, on note une augmentation des concentrations à partir de janvier 2010 en parallèle à l'augmentation du niveau d'eau de l'aquifère à Reims (Illustration 115).

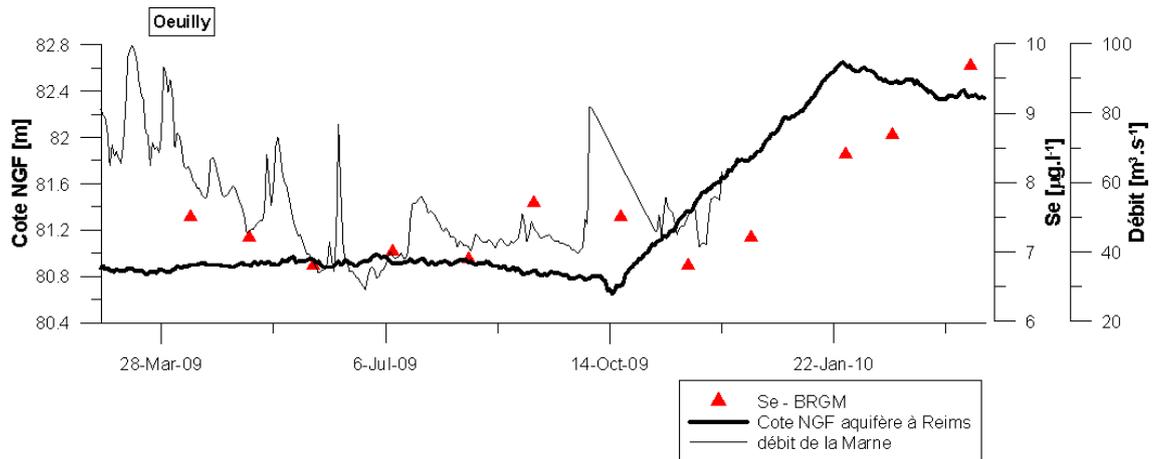


Illustration 115 : Concentration en sélénium à Oeuilly (départ.51) et hauteurs d'eau mesurées au piézomètre de Reims sur la période 2009-2010

Si l'on regarde les autres éléments chimiques on constate 1) qu'il existe une très faible variabilité des éléments tel le sulfate, 2) que la date de la recharge moyenne et les isotopes de la molécule d'eau sont constants (Illustration 116). Pour les eaux montrant une date moyenne de recharge de plus de 20 ans (1985) une faible variabilité des éléments dissous était attendue.

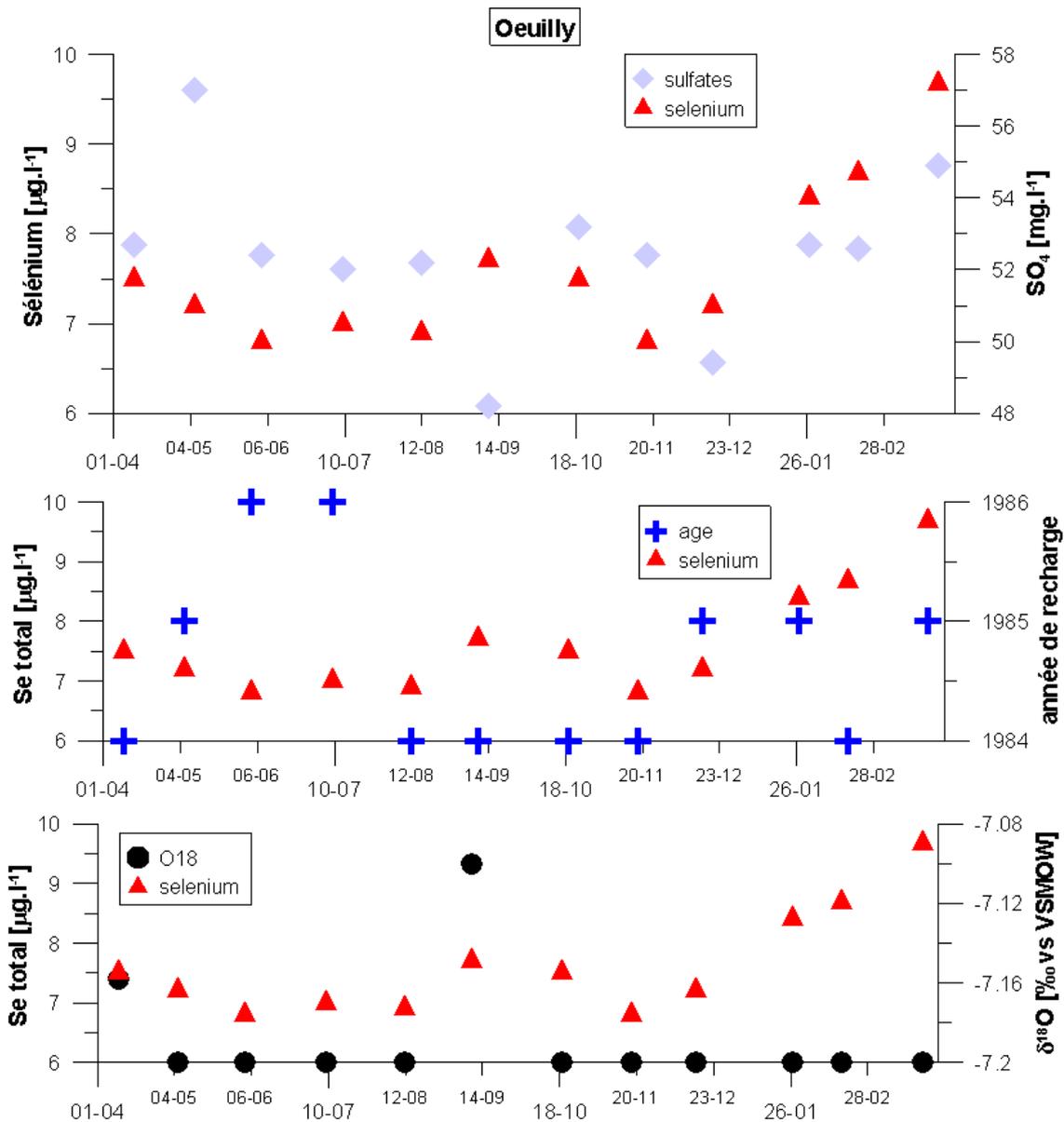


Illustration 116 : Evolution sur la période 2009-2010 des concentrations en sélénium, sulfate, $\delta^{18}\text{O}$ et âge de l'eau au forage d'Oeuilly (département 51)

A Boursault (département 51) et Marfaux (département 51), au contraire on note une forte variabilité des concentrations en sélénium sur la période 2004-2009 avec des valeurs allant de 8 à 32 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Malheureusement le faible nombre de données disponibles ne permet pas une interprétation fine de ces variations (Illustration 117).

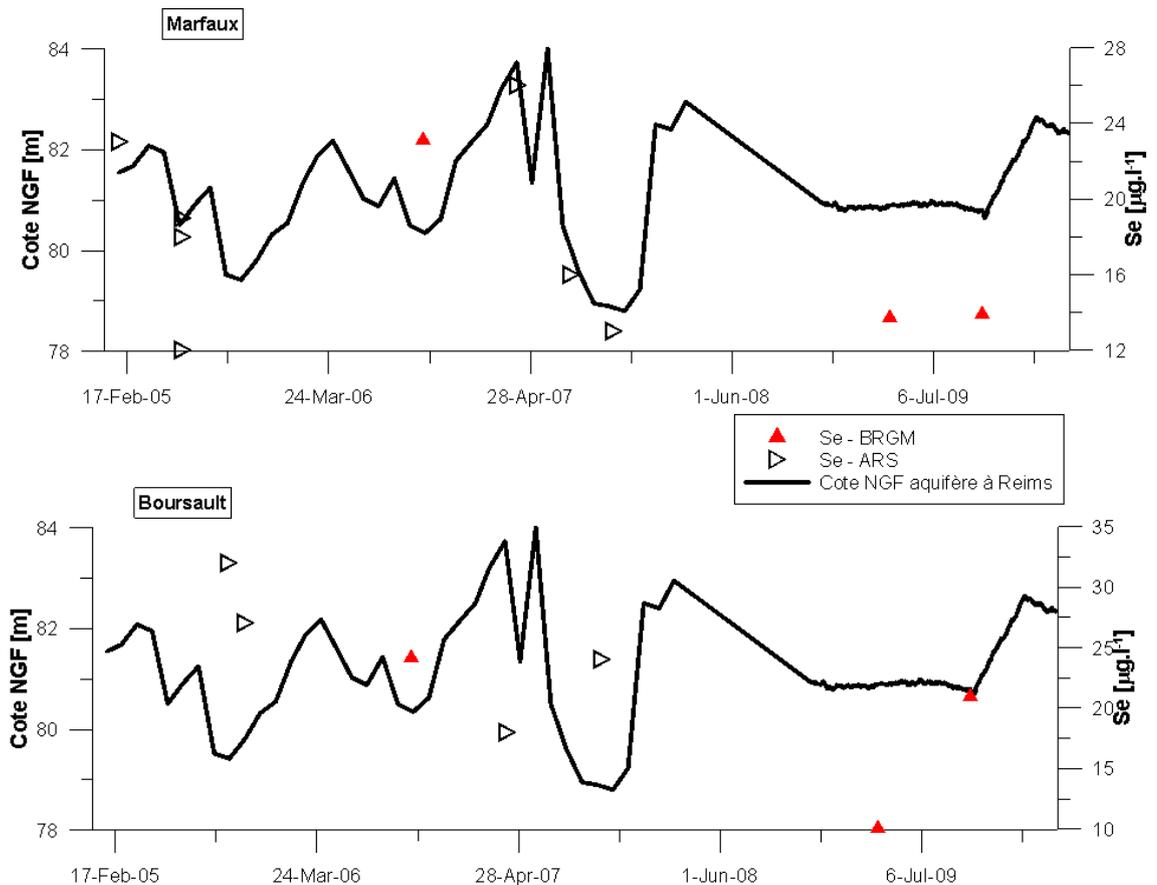


Illustration 117 : Concentration en sélénium à Boursault (départ.51) et Marfaux (départ.51) et hauteurs d'eau mesurées au piézomètre de Reims sur la période 2009-2010

Dans ce secteur d'étude des concentrations supérieures à la limite de quantification (généralement 1 µg.l⁻¹) ont également été mesurées sur les rivières Vesle et Miette.

7.4.8. Secteur Clermontois (Départ.60)

Le seul point d'eau étudié au nord-est de Paris est celui de Labryère (départ.60). On ne retrouve pas ou à très faible concentration du sélénium dans les autres forages de ce secteur. Le forage fait partie d'un groupe d'ouvrages localisés à proximité d'un marais. Les conditions oxydo-réductrices sont donc très variables au sein de ce champs captant. Les concentrations en sélénium d'un forage à l'autre également. Les deux prélèvements effectués en 2009 n'ont pu être réalisés sur le même ouvrage. Une concentration en sélénium supérieure à 5 µg.l⁻¹ a été notée sur le 01038X0008/P4, le 01038X0141/P2 et le 01038X0209/F7. Une telle concentration n'a jamais été observée sur le 01038X0210/P2BIS et sur le 01038X0211/P5.

Des mesures de concentrations en sélénium de divers affluents de l'Oise (le Matz, la Verse, le Rieu) indiquent des valeurs de 1 à 3 µg.l⁻¹.

8. Conclusions

8.1. RESUME DES APPORTS DE L'ETUDE

Deux campagnes d'échantillonnage des eaux souterraines sur plus d'une vingtaine de points représentatifs du bassin de Paris a permis de caractériser des sites ayant une concentration élevée en sélénium ($>10 \mu\text{g.l}^{-1}$, norme AEP). La chimie de chacun des systèmes aquifères échantillonnés est relativement bien cernée avec une forte variabilité pour le point de Sézanne (dép.51) s'éloignant généralement du groupe d'eau type calco-carbonaté.

Les eaux des aquifères de la craie sont en général les plus minéralisées, riches en bore, sodium, sulfate et en carbone organique dissous (COD). Les eaux de l'Yprésien se notent par de faibles concentrations en tous les éléments à l'exception du chlore, relativement élevé. Les eaux circulant sur les sables de Cuise ont les plus fortes conductivités avec plus particulièrement des concentrations plus élevées en fluor et magnésium. Les eaux du calcaire de Champigny sensu stricto ou du calcaire de Champigny s.l. (incluant notamment le calcaire de St. Ouen) sont enrichies en baryum, fluor, lithium et silice. Le calcaire de Brie se caractérise par des eaux de plus faible minéralisation. Les eaux collectées au sein de l'aquifère des sables de Fontainebleau sont caractérisées par un potentiel Redox relativement bas par conséquent des concentrations plus élevées en fer, manganèse et présence de nitrite et ammonium. Les concentrations en SiO_2 , Ba, Li, Sr et F sont faibles. Le calcaire de Beauce possède des eaux riches en baryum, chlorure, potassium, nitrates et uranium.

L'analyse des isotopes du sulfate indique un enrichissement isotopique avec une diminution des concentrations en sélénium. Dans les conditions réductrices, où le sélénium est principalement présent à l'état élémentaire (Se0) ou de séléniure (Se-II), la précipitation-dissolution des phases solides notamment les sulfures gouverne alors la solubilité du sélénium. La réduction bactérienne des sulfates entraînerait alors une diminution des concentrations en sélénium. Une oxydation des sulfures (pyrite) est susceptible de provoquer le relargage du Se sorbés à la surface des sulfures. Une autre hypothèse suggère que les sulfures présents dans la matrice ainsi que le sélénium seraient relargués en même temps, ce qui entraînerait une augmentation des concentrations en sélénium.

On constate que les eaux les plus jeunes se retrouvent dans les captages de l'Yprésien, les sables de Cuise, la craie à Oeuilly (dép.51) et le Champigny-St Ouen de Jouy-sur-Morin (dép.77). Pour tous les autres points d'eau, les eaux sont d'âge apparent relativement ancien, ce qui explique une faible variabilité temporelle des concentrations en sélénium et autres éléments dissous. Les forages présentant les plus fortes concentrations en sélénium ($>25 \mu\text{g.l}^{-1}$) sont ceux ayant le plus faible pourcentage d'eau jeune. Dans certains cas, comme à Beauthail (dép.77), une arrivée d'eau plus jeune provenant de l'aquifère sus-jacent se traduit par une dilution des concentrations en sélénium des eaux souterraines.

La composition isotopique des aquifères tertiaires du bassin de Paris reflètent l'effet de continentalité des précipitations. La composition isotopique de tous les points d'eau analysés est très proche. Cet outil ne peut donc pas être utilisé pour distinguer les eaux provenant des sables de Cuise de ceux des calcaires du Champigny ou des calcaires de Beauce par exemple. Une anomalie dans la distribution spatiale des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ a été mise en évidence sur le secteur de l'Eure-et-Loir.

En ce qui concerne les roches, les échantillons d'Itteville (dép.77) / marnes infraludiennes et de la Forêt-Sainte-Croix (dép.91) / Marnes vertes et bleues et argiles vertes présentent des concentrations moyennes en sélénium respectivement de 2,3 mg.kg⁻¹, 1,5 mg.kg⁻¹ et 1,4 mg.kg⁻¹. Pour les autres échantillons (Itteville/marnes infragypseuses et Forêt-Sainte-Croix / calcaire de Champigny), la concentration en cet élément est inférieure à 1 mg.kg⁻¹. On note une concentration exceptionnelle (695,3 mg.kg⁻¹) en sélénium dans l'échantillon de sable noir ligniteux de Montpothier qui correspond aux faciès sableux yprésiens au contact des argiles du Sparnacien du département de l'Aube. L'échantillon de Montreuil-sur-Epte (dép.95) composé d'argiles du Sparnacien présente une concentration en sélénium également très élevée de 11,8 mg.kg⁻¹. Les argiles ligniteuses de Châlaudre-la-Petite (dép.77) et les argiles noires du Mont Berru (dép.51) ont des concentrations moyennes en sélénium proches de celles observées sur les premiers échantillons (respectivement 2,8 et 1,4 mg.kg⁻¹).

Les relativement faibles concentrations en sélénium mesurées dans les roches rendent difficiles la détermination des minéraux enrichis en sélénium. Une étude de la distribution du sélénium entre les diverses phases géochimiques de solides par extractions chimiques séquentielles en laboratoire a donc été mise en place. Dans la présente étude, une extraction séquentielle a été réalisée sur deux échantillons prélevés sur les cuttings et présentant une teneur en sélénium total significative (>1,5 ppm), les marnes infraludiennes à Itteville et les marnes blanches et argiles bleues de la Forêt-Sainte-Croix (dép.91). Les résultats obtenus soulignent la similarité dans le fractionnement du sélénium pour les deux échantillons. La majeure partie du sélénium est associée à la fraction résiduelle (respectivement 55 et 63,5 %). Ceci indique que plus de la moitié du sélénium présent n'est pas remobilisé par les extractants chimiques, il est donc possible de conclure que cette fraction n'est potentiellement pas mobilisable dans les aquifères dans des conditions naturelles. Concernant la fraction mobilisable, les extractions montrent que la fraction associée aux séléniures métalliques est négligeable tandis que le reste se distribue entre la fraction soluble-échangeable, la matière organique et le sélénium élémentaire. Ces extractions séquentielles permettent de souligner que la majeure partie du sélénium quantifié dans ces marnes n'est pas mobile. Ainsi, les plus fortes concentrations en sélénium total dans les roches ne traduisent pas la disponibilité du sélénium, caractère qui doit être rattaché aux fractions mobiles et mobilisables.

Sur l'ensemble du secteur d'étude, on remarque une certaine relation entre la présence de sélénium dans les eaux de surface et les secteurs où les eaux souterraines exploitées sont enrichies en sélénium. Globalement ce sont les eaux souterraines qui apportent le sélénium aux rivières. Les plus fortes concentrations en sélénium dans la rivière Essonne s'observent lorsque les eaux sont dominées par les apports d'eau souterraine. L'influence des eaux de ruissellement, pauvre en sélénium,

par rapport aux eaux souterraines se note clairement sur cette rivière. Pour l'ensemble de sites étudiés, les eaux de surface ne semblent pas influencées les eaux souterraines.

Pour l'étude des variations temporelles des concentrations en sélénium dans les eaux, nous disposons de deux échelles de travail. La première sur plusieurs années avec cependant une répartition non régulière des données de sélénium et la deuxième sur la période 2009-2010 avec un prélèvement mensuel et des analyses effectuées dans un même laboratoire.

Lors du suivi mensuel sur la période 2009-2010, quelques corrélations entre certains éléments peuvent être observées sur certains sites. Toutefois, aucune corrélation simple n'existe entre le sélénium et d'autres éléments.

Du fait de l'incertitude analytique existante pour l'élément sélénium, il n'est possible d'étudier les variations de concentration en sélénium en relation avec les variations des volumes pompés ou du niveau de la nappe que pour les forages pour lesquels des variations supérieurs à $4 \mu\text{g.l}^{-1}$ sont mesurées.

Au forage de Beauheil (dép.77), on peut estimer que les variations de concentrations sont majoritairement dues à un mélange d'eau de différents aquifères. Le fait que l'arrêt des pompages et une remontée d'eau de 15 cm permettent le pompage de l'aquifère sus-jacent confirme l'hypothèse que le niveau dynamique de ce forage est proche du niveau aquitard localisé entre la calcaire de St.Ouen et le calcaire de Champigny composé des argiles et marnes infragypseuses et enrichi en sélénium.

Sur quelques stations (Sézanne (dép.51), Morainville (dép.28)) il semble qu'il y ait une variation saisonnière des concentrations en sélénium. Les valeurs les plus fortes sont enregistrées en août, septembre ou octobre (période de basses eaux) selon les années.

Quoiqu'il semble qu'une évolution des concentrations en sélénium existe sur plusieurs années ou de manière saisonnière pour certains forages, le manque d'information sur les volumes pompés, la hauteur du niveau dynamique aux forages, les changements de laboratoire d'analyse, et la trop faible fréquence de prélèvement ne permet pas de définir une relation cohérente entre une variation de concentration en sélénium et une variation hydrodynamique.

8.2. SECTORISATION DES INFORMATIONS

Il n'existe pas un contexte unique d'enrichissement en sélénium des eaux souterraines mais, régionalement, différentes lithologies et hydrogéologies permettant d'expliquer ces anomalies et leurs variations. Une extrapolation à l'ensemble du bassin n'est pas possible du fait de l'absence de certaines informations spatialisées. Il est possible de résumer les informations obtenues par secteur d'étude (Illustration 118) sans toutefois pouvoir confirmer actuellement si tous les points localisés dans ces secteurs ont le même type de fonctionnement :

Sud du bassin de Paris – Grande Beauce

Exemple de forages avec concentrations en sélénium supérieures à 10 µg.l⁻¹: Chilleurs-aux-Bois (départ.45), Engenville (départ.45), Marsainvilliers (départ.45)

Niveaux géologiques riches en Se : molasse du Gâtinais. A l'exploitation le niveau dynamique permet un dénoyage de la molasse du Gâtinais et une mise en solution de sélénium.

Rivières avec présence de sélénium (concentrations > 2 µg.l⁻¹ régulièrement dans l'année) : Essonne, Œuf et Juine

Est du bassin de Paris : Brie

Exemple de forages : Beauthel (départ.77), Amillis (départ.77), Jouy-sur-Morin (départ.77), Jouy-le-Châtel (départ.77)

Niveaux riches en Se : Marnes infragypseuses (Ludien) situées entre le calcaire de St. Ouen et le Champigny. A l'Est de Beauthel - Amillis le niveau des marnes infraludiennes diminue puis disparaît totalement. On ne retrouve pas d'anomalies en sélénium sur les forages en amont de la vallée de l'Aubetin.

Rivières : le Grand Morin, Noxe

Centre-Sud du Bassin – Hurepoix

Exemple de forages : Courdimanche-sur-Essonne (départ.91), Gironville-sur-Essonne (départ.91), Champmotteux (départ.91), La Forêt-Sainte-Croix (départ.91), Saclas (départ.91), Nainville-les-Roches (départ.91)

Niveaux riches en Se : Marnes supra ou infragypseuses (ludiennes, ou marnes vertes) localisées au-dessus des niveaux captés pour Courdimanche et Gironville et possible pour La Forêt-Sainte-Croix et Nainville-les-Roches. Pour Champmotteux, Saclas et peut-être également La Forêt-Sainte-Croix les sables de Fontainebleau seraient responsables de l'enrichissement en sélénium des eaux.

Rivière : l'Essonne

Sud- Ouest du bassin – Hurepoix

Exemple : Sainville (départ.28), Morainville (départ.28), Aunay/Auneau (départ.28), Sonchamp (départ.78)

Niveaux riches en Se : sables de Fontainebleau et base de la molasse du Gâtinais. Les forages captent les calcaires d'Etampes ou de Brie mais le niveau dynamique permet un dénoyage des niveaux réducteurs et riches en matière organique du sable

de Fontainebleau. Il existe donc une variabilité spatiale et temporelle des concentrations en sélénium des eaux souterraines qui dépend de la position du niveau dynamique au sein du forage.

Rivières : L'Aunay, la Remarde, la Drouette, la Vesgre

Nord – Est du bassin de Paris – Montagne de Reims

Exemple de forage : Oeuilly (départ.51), Marfaux (départ.51), Boursault (départ.51)

Niveaux riches en Se : Yprésien et Cuisien. Les sources circulent sur les niveaux de l'Yprésien et permettent un enrichissement des eaux. Les eaux des sources s'infiltrent ensuite dans l'aquifère de la craie qui est ainsi enrichi localement (dans les secteurs où il existe des sources en amont des captages, et limite de cuesta). Une seconde hypothèse pour l'enrichissement de la craie serait l'utilisation du lignite provenant des formations riches en matière organique de l'Yprésien et Cuisien pour enrichir les sols de Champagne.

Rivières : Vesle, Miette

Est du bassin de Paris – Provins

Exemple de forage : Nesle-la-Reposte (départ.51), Sézanne (départ.51)

Niveaux riches en Se : Yprésien et Cuisien. Les sources circulent sur les niveaux de l'Yprésien et permettent un enrichissement des eaux.

Rivières : Auxence, Voulzie, Noxe, Superbe

Nord du bassin de Paris – Le Clermontois

Exemple de forage : Labruyère (départ.60)

Le niveau exploité est la craie avec au-dessus des formations du Thanétien (sables noirs et argiles noires). L'exploitation entraîne un cône de rabattement lors du pompage qui permet une oxydation des niveaux du Thanétien (juste sous l'Yprésien) riches en sélénium.

Rivières : le Matz, la Verse, le Rieu

Une synthèse opérationnelle de l'étude des teneurs en sélénium dans les eaux souterraines du bassin Seine-Normandie destinée aux exploitants et gestionnaires de la ressource en eau est également disponible (Gourcy, 2011).

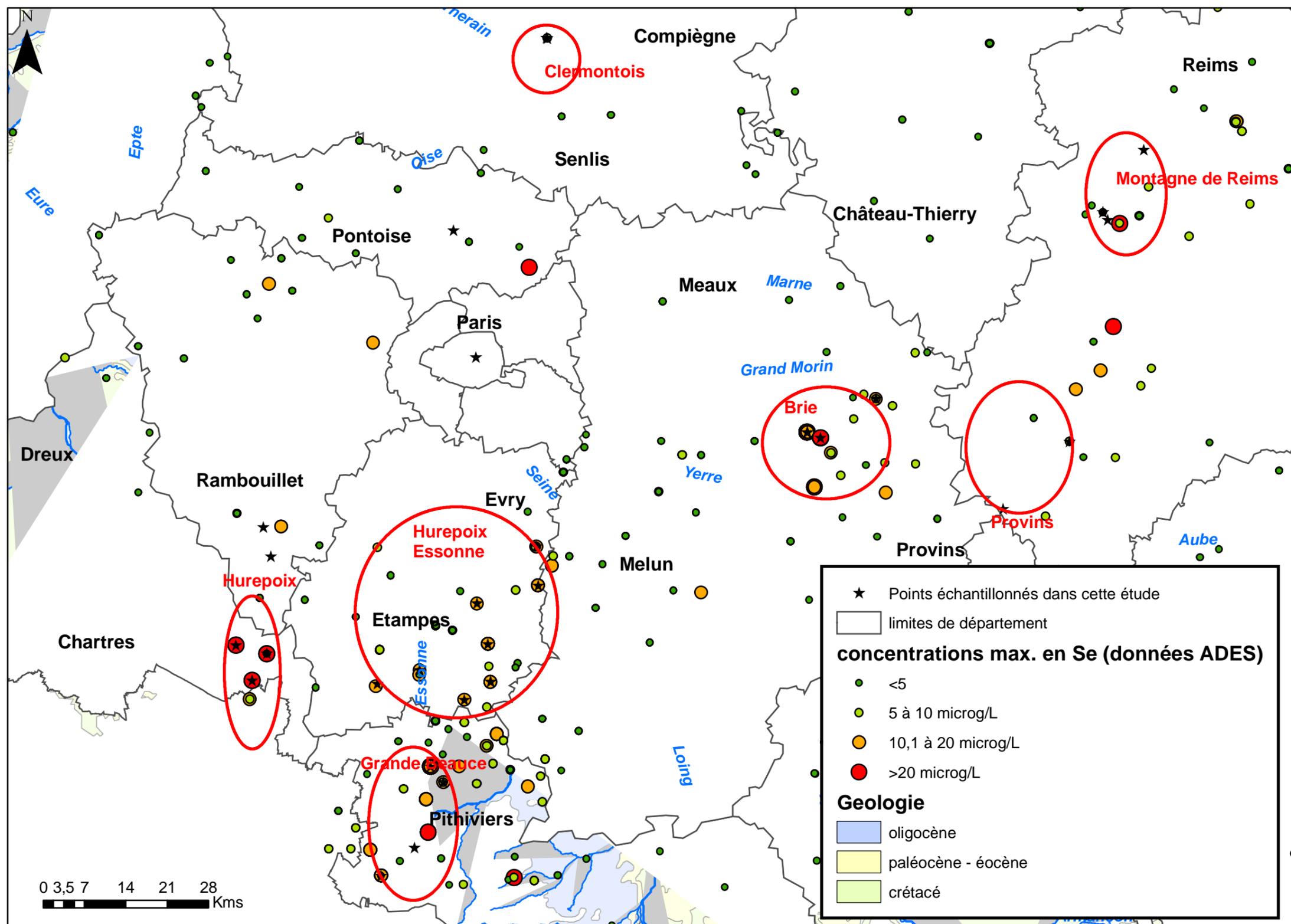


Illustration 118 : Carte des secteurs « homogènes » (cercles rouges) en termes d'origine du sélénium et mécanismes d'enrichissement

9. Bibliographie

Abrard A. (1937) – Contribution à l'étude hydrogéologique du bassin de Paris. Annales des Mines (13), tome XI, p. 563-564.

ADES (2010) – Portail national d'accès aux données sur les eaux souterraines. Accessible sur ades.eaufrance.fr.

Alfthan G., Wang D.C., Aro A. et al. (1995) – the geochemistry of selenium in groundwaters in Finland. *The Science of the Total Environment*, 162 : 93-103.

André P. (1983) – Syndicat intercommunal d'alimentation en eau potable d'Ablis – description des périmètres de protection du puits 218 5X 002 à Sonchamp. Rapport BRGM/83-GA-072-IDF.

André P., Berger G., Camart R. (1980) – Etude de l'incidence de l'exploitation du champ captant du Hurepoix sur l'alimentation des cressonnières de la vallée de l'Essonne, de Boutigny à Baulne (départ.91) (Essonne). Rapport BRGM 80-SGN-799-IDF.

ADEME (1995) - Les micro-polluants métalliques dans les boues résiduelles des stations d'épuration urbaines - Sélénium. Connaître pour agir. Guides et Cahiers Techniques, pp. 193-197. ADEME ed. N.1799.

Baize D. (2000) - Teneurs totales en "métaux lourds" dans les sols français : résultats généraux du programme ASPITET. *Courrier de l'environnement de l'INRA* 39 : 39-54.

Balistrieri L.S., Chao T.T. (1990) - Adsorption of selenium by amorphous iron oxyhydroxide and manganese dioxide. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 54 : 739-751.

Bar-Yosef B., Meek D. (1987) - Selenium sorption by kaolinite and montmorillonite. *Soil Science*, 144 (1) : 11-19.

Basu R., Haque S.E., Tang J., Ji J., Johannesson K.H. (2007) - Evolution of selenium concentrations and speciation in groundwater flow systems: Upper Floridan (Florida) and Carrizo Sand (Texas) aquifers. *Chemical Geology*, 246(3-4) : 147-169.

Battin T.J. (1999) - Hydrologic flow paths control dissolved organic carbon fluxes and metabolism in an alpine stream hyporheic zone. *Water resources research*, 35(10) : 3159-3169.

Berger G., Bosch B., Desprez N., et al. (1976) – Recherches sur l'origine des nitrates dans les eaux souterraines de la Beauce. Rapport sur la campagne de prélèvement et analyses du 1^{er} septembre 1976. Rapport BRGM-76-SGN-444-BDP.

Berner E.K., Berner R.A. (1987) - The Global water cycle. Geochemistry and environment- Prentice-Hall. 397 p.

Bisson M., Gay G., Guillard D., Ghiblebaert F., Tack K. (2008) - Sélénium et ses composés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. INERIS-DRC-08-83451-01269A, version N°1. 1 juillet 2008.

Brenot A., Baran N., Petelet-Giraud E., Negrel P. (2008) - Interaction between different water bodies in a small catchment in the Paris basin (Bréville, France): Tracing of multiple Sr sources through Sr isotopes coupled with Mg/Sr and Ca/Sr ratio. Applied Geochemistry, 23 : 58-75.

Brenot A., Gourcy L., Allier D. et al. (2007) – Identification des zones à risques de fond géochimique élevé en éléments traces dans les cours d'eau et les eaux souterraines. Bassin Seine-Normandie, Rapport BRGM/RP-55346-FR.

Breynaert E., Bruggeman C., Maes A. (2008) - XANES-EXAFS analysis of se solid-phase reaction products formed upon contacting Se(IV) with FeS₂ and FeS. Environmental Science and Technology, 42 : 3595-3601.

Burgéap (1961) - Etude hydrogéologique du gisement d'eaux minérales de la Roche-Posay. Rapport R-293, 16p.

Calace N., Liberatori A., Petronio B.M., Pietroletti M. (2001) - Characteristics of different molecular weight fractions of organic matter in landfill leachate and their role in soil sorption of heavy metals," Environmental Pollution, 113(3) : 331.

Camart R., Campinchi J. (1977) – 2eme forage de reconnaissance hydrogéologique d'Amillis. Rapport BRGM/77-BDB-40.

Caous J.Y., Legrand M., Richard M., Albecq C. (1974) – Données géologiques et hydrogéologiques acquises à la date du 30 juin 1971 sur le territoire de la feuille topographique à 1 :50 000 – Clermont 103. Rapport BRGM/74-SGN-113-PNO.

Caudron M., Desprez N. (1973) – Etude des pollutions chimiques de la nappe des calcaires de Beauce en Eure-et-Loir. Rapport BRGM/73-SGN-331-BDP

Chabart M., Gourcy, L., Braibant, G. et al. (2006) – Origine des anomalies en sélénium dans les captages d'AEP du département de la Marne. Première approche. Rapport BRGM RP-54939-FR. 68 pages, 46 illustrations et 4 annexes.

Chasteen T.G., Bentlet R. (2003) - Biomethylation of selenium and tellurium: microorganisms and plants. Chemical reviews, 103 : 1-25.

Chery L. (2006) – Qualité naturelle des eaux souterraines. Méthode de caractérisation des états de référence des aquifères français. BRGM Editions.

Chery L., Castrec-Rouelle M. (2004) – Les occurrences de sélénium dans les forages d'alimentation en eau de la région parisienne : origine et perspective d'études. 11 journées techniques du Comité Français d'Hydrogéologie de l'AIH – Géologie et hydrogéologie du bassin de Paris. Avancées et perspectives 16-17 novembre 2004.

Coppin F., Hurtevent P., Martin-Garin A. et al. (2006) - Impact of soil organic matter content on Se migration and solid partition. *Geochemica Cosmochimica Acta*, 70(18): A113

Craig H. (1961) – Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133 : 1702-1703.

Curie F. (2006) - Rétention de nitrates dans les zones humides riveraines. Thèse de doctorat 2006-27, Université de Paris VI, 211p.
<http://www.cig.ensmp.fr/~hydro/THE/CURIE.pdf>

Cutter G.A., Cutter L.S. (2001) - Sources and cycling of selenium in the western and equatorial Atlantic Ocean. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 48(13): 2917-2931.

Damien K.A. (2006) – Occurrence du sélénium, fluor, baryum et arsenic dans les aquifères du bassin parisien et leur répartition en Ile-de-France et Centre. Rapport de fin d'étude de Master 2 de recherche, Université Paris-11.

Darcheville O. (2008) – Rôle des composantes géochimiques et microbiologiques d'un sol sur le comportement du sélénium en conditions oxiques et anoxiques. Thèse de doctorat de l'Université d'Avignon. ISRN/IRSN 2008-102.

Darmendrail D. (1987) - Filtration géochimique de métaux lors de leur transfert d'une rivière vers une nappe alluviale, Thèse, Université Bordeaux 3, 330 p.

David E., Lejeune O. (2001) - Commune de Boursault (Marne) - Examen des désordres occasionnés par un mouvement de terrain. BRGM/RP-50684-FR.

DDASS 77 (1997) - Le sélénium dans les eaux souterraines de la Seine-et-Marne. Rapport interne, 13 p.

DDASS 91 (1997) - Rapport d'étape sur les teneurs en sélénium dans l'Essonne. DDASS de l'Essonne, Tomes 1 & 2

De Souza M.P., Amini A., Dojka M.A., Pickering I.J., Dawson S.C., Pace N.R., Terry N. (2001) - Identification and characterization of bacteria in a selenium-contaminated hypersaline evaporation pond. *Appl. Environ. Microbiol.*, 67 : 3785-3794.

Desprez N. (1983) – Commune de Marsainvilliers (départ.45) (Loiret) - Etude hydrogéologique du site et capacité de production du captage communal. Rapport BRGM 83-SGN-391-CEN. 17p.

Dowdle P.R., Oremland R.S. (1998) - Microbial oxidation of elemental selenium in soil slurries and bacterial cultures. *Environmental Science & Technology*, 32 : 3749-3755.

DRASS (1998) - Qualité des eaux d'alimentation 1993-1994-1995 : qualité des eaux de surface utilisées pour produire des eaux d'alimentation. Rapport du Ministère de l'Emploi et de la Solidarité. 83p.

Duc M., Lefevre G., Federoff M. et al. (2003) - Sorption of selenium anionic species on apatites and iron oxides from aqueous solutions. *Journal of Environmental Radioactivity*, 70 : 61-72.

Dungan R.S., Yates S.R., Frankenberger Jr W.T. (2003) - Transformations of selenate and selenite by *Stenotrophomonas maltophilia* isolated from a seleniferous agricultural drainage pond sediment. *Environmental Microbiology*, 5 : 287-295.

Elrashidi M.A., Adriano D.C., Workman S.M., Lindsay W.L. (1987) - Chemical equilibria of selenium in soils ; a theoretical development. *Soil Science* 144(2) : 141-152.

Epstein S., Mayeda T.K. (1953) - Variations of the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratio in natural waters. *Geochemica Cosmochimica Acta*, 4 : 213.

Etezad S.M., Khajeh K., Soudi M., Ghazini P.T.M., Dabirmanesh B. (2009) - Evidence on the presence of two distinct enzymers responsible for the reduction of selenate and tellurite in *Bacillus* sp. STG-83. *Enzyme Microbial Technology*, 45 : 1-6.

Fernandez-Martinez A., Charlet L. (2009) - Selenium environmental cycling and bioavailability: a structural chemist point of view. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, 8 : 81-110.

Fisher J.C., Hollibaugh J.T. (2008) - Selenate-dependant anaerobic oxidation by a bacterium from Mono Lake, California. *Applied Environmental Microbiology*, 74 : 2588-2594.

Fordyce D. (2005) - Selenium deficiency and toxicity in the environment. pp. 373-415 In: *Essentials of Medical geology*. Ed. Selinus, O., Elsevier

Keskinen R., Ekholm P., Yli-Halla M. et al. (2009) - Efficiency of different methods in extracting selenium from agricultural soils of Finland. *Geoderma*, 153(1-2), 87-93.

Gandy C.J., Smith J.W.N., Jarvis A.P. (2007) - Attenuation of mining-derived pollutants in the hyporheic zone: A review. *Science of the total environment*, 373(2-3) : 435-446.

Gates, T. K., Cody, B. M., Donnelly, J. P., Herting, A. W., Bailey, R. T., Price, J. M. (2009) - Assessing Selenium Contamination in the Irrigated Stream-Aquifer System of the Arkansas River, Colorado. *Journal of Environmental Quality*, 38(6): 2344-2356.

Gauvin B. (1984) - Recherches sur l'origine et les conditions de gisement des eaux minérales de La Roche-Posay à travers l'examen de leurs caractères physiques et chimiques. Thèse de doctorat de l'Université de Paris XI. 148p.

Ghosh A., Mohod A.M., Paknikar K.M., Jain R.K. (2008) - Isolation and characterisation of selenite- and selenate-tolerant microorganisms from selenium-contaminated sites. *World J. Microbiology Biotechnology*, 24 : 1607-1611.

Goh K.H., Lim T.T. (2004) - Geochemistry of inorganic arsenic and selenium in a tropical soil: effect of reaction time, pH, and competitive anions on arsenic and selenium adsorption. *Chemosphere*, 55 : 849-859.

Gourcy L., Groening M., Aggarwal P. (2005) - Stable Oxygen and Hydrogen Isotopes. In : *Isotopes in the Water Cycle: Past, Present and Future of a Developing Science*. Aggarwal, P.K.; Gat, J.R.; Froehlich, K.F.O. (Eds.), pp.39-52. Springer, The Netherlands.

Gruenheid S., Amy G., Jekel M. (2005) Removal of bulk dissolved organic carbon (DOC) and trace organic compounds by bank filtration and artificial recharge, *Water Research*, 39(14) : 3219-3228.

Hall G., Pelchat J.C. (1997) - Analysis of Geological Materials for Bismuth, Antimony, Selenium and Tellurium by Continuous Flow Hydride Generation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 12:103 - 106, DOI: 10.1039/a605399h

Herbel M.J., Blum J.S., Oremland R.S., Borglin S.E. (2003) - Reduction of elemental selenium to selenide: experiments with anoxic sediments and bacteria that respire Se-oxyanions. *Geomicrobiology Journal*, 20 : 587-602.

Hockin S.L., Gadd G.M. (2003) - Linked redox precipitation of sulfur and selenium under anaerobic conditions by sulfate-reducing bacterial biofilms. *Applied Environmental Microbiology*, 69 : 7063-7072.

Hunter W.J., Manter D.K. (2008) - Bio-reduction of selenite to elemental red selenium by *Tetrathioabcter kashmirensis*. *Current Microbiology*, 57 : 83-88.

IAEA (2006) - Use of chlorofluorocarbons in hydrology: a guidebook. STI/PUB/1238, IAEA, Vienna, 277p.

IAEA/WMO (2005) – The Global Network of Isotopes in Precipitation. Accessible sur <http://nds121.iaea.org/wiser/>

Ike M., Takahashi K., Fujita T., Kashiwa M., Fujita M. (2000) - Selenate reduction by bacteria isolated from aquatic environment free from selenium contamination. *Water Resources*, 11 : 3019-3025.

Inhat I.M. (1989) - Occurrence and distribution of selenium, CRC Press, Boca Raton, Florida (USA), 354p.

Johannesson K.H., Stetzenbach K.J., Kreamer D.K. et al. (1996) – Multivariate statistical analysis of arsenic and selenium concentrations in groundwaters from south-central Nevada and Death Valley, California. *Journal of hydrology*, 178 : 181-204.

Johannesson K.H., Tang J.W., Daniels J.M., et al. (2004) - Rare earth element concentrations and speciation in organic-rich blackwaters of the Great Dismal Swamp, Virginia, USA. *Chemical Geology* 2009(3-4)271-294.

Karnay G. (1999) – Délimitation des aquifères susceptibles de renfermer du sélénium en Poitou-Charentes (France). Rapport BRGM/RP-40460-FR, 27 p.

Kedziorek M.A.M., Geoffriau S., Bourg A.C.M. (2008) - Organic Matter and Modeling Redox Reactions during River Bank Filtration in an Alluvial Aquifer of the Lot River, France. *Environmental Science & Technology*, 42(8) : 2793-2798.

Kerjean M. (1983) – Rapport préliminaire à la détermination des périmètres de protection du captage d'alimentation en eau potable du syndicat intercommunal de la région de Nesle-la-Reposte. Rapport BRGM/83 GA 014 CHA.

Keskinen R., Ekholm P., Yli-Halla M., Hartikainen H. (2009) - Efficiency of different methods in extracting selenium from agricultural soils of Finland. *Geoderma*, 153(1-2), 87-93.

Kim S.B., Corapcioglu M.Y., Kim D.J. (2003) - Effect of dissolved organic matter and bacteria on contaminant transport in riverbank filtration. *Journal of Contaminant Hydrology*, 66(1-2) : 1-23.

Kloppmann W. (1995) Datation des eaux de la craie (France et Allemagne). Approche chimique et isotopique. Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud, 282 pp.

Kloppmann W., Dever L., Edmunds W. (1998) - Residence time of Chalk in the Paris basin and the North German Basin : a geochemical approach, *Applied Geochemistry*, 13 : 593-606.

Kulp T.R., Pratt L.M. (2004) - Speciation and weathering of selenium in upper Cretaceous chalk and shale from South Dakota and Wyoming, USA. *Geochim Cosmochim Acta*, 68(18) : 3687-3701.

Labourguigne J., Mégnien C., Rampon G. (1972) - Etude de la répartition géographique du gypse antéludien et des risques engendrés par sa dissolution dans la nord-est de la région parisienne. Rapport BRGM/72-SGN-078-BDP.

Lee J.H., Han J., Choi H., Hur H.G. (2007) - Effects of temperature and dissolved oxygen on Se(IV) removal and Se(0) precipitation by *Shewanella* sp. HN-41. *Chemosphere*, 68 : 1898-1905.

Lenz M., Lens P.N.L. (2009) - The essential toxin: the changing perception of selenium in environmental sciences. *Science of the Total Environment*, 47 : 3620-3633.

Lin T.S. (2007) - Inorganic selenium speciation in groundwaters by solid phase extraction on Dowex 1X2. *Journal of Hazardous Materials*, 149 : 80-85.

Longinelli A., Bartelloni M. (1978) - Atmospheric pollution in Venice, Italy, as indicated by isotopic analyses. *Water, Air and Soil Pollution*, 10 : 335-341.

Lucas F.S., Hollibaugh J.T. (2001) - Response of sediment bacterial assemblages to selenate and acetate amendments. *Environmental Science & Technology*, 35 : 528-534.

Maget P., Pointet T. (2006) – Beauce. *In: Aquifères et eaux souterraines en France* tome 1, Brgm édition, pp. 191-1999.

Maiers D.T., Wichlacz P.L., Thompson D.L., Bruhn D.F. (1988) - Selenate reduction by bacteria from a selenium-rich environment. *Applied Environmental Microbiology*, 54 : 2591-2593.

Mardhel V., Chabart M. (2008) - Analyse de la vulnérabilité intrinsèque des eaux souterraines au droit de 45 captages AEP du département de la Marne. Rapport final. Rapport RP-55593-FR.

Masscheleyn P.H., Patrick Jr W.R. (1993) - Biogeochemical processes affecting selenium cycling in wetlands. *Environmental Toxicology Chem.*, 12 : 2235-2243.

Masscheleyn P.H., Delaune D., Patrick Jr. W.H. (1990) – Transformation of selenium as affected by sediment oxidation. *Environmental Science & Technology*, 24(1) : 91-96.

Masscheleyn P.H., Delaune D., Patrick Jr. W.H. (1991) - Arsenic and selenium chemistry as affected by sediment redox potential and pH. *Journal of Environmental Quality*, 20(3) : 522- 527.

Masscheleyn P.H., Patrick W.H. (1993) – Biogeochemical processes affecting selenium cycling in wetlands. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 12(9) : 2235-2243.

Mégnien C. (1979) – Hydrogéologie du centre du bassin de paris. Mémoire du BRGM n°98, 456 p

Meybeck M. (1986) - Composition chimique des ruisseaux non pollués de France. *Sciences Géologiques Bulletin* 39:3-77.

Millot, R., Petelet-Giraud, E., Guerrot, C., et al. (2010) - Multi-isotopic composition (δ Li-7- δ B-11- δ D- δ O-18) of rainwaters in France: Origin and spatio-temporal characterization. *Applied Geochemistry*, 25: 1510-1524.

Miretzky P., Munoz C., Carrillo-Chavez A. (2006) - Experimental Zn(II) retention in a sandy loam soil by very small columns, 65(11) : 2082-2089.

Morfaux P. (1981) – Syndicat d'Oeuilly-Boursault. Définition des périmètres de protection du nouveau forage. Rapport BRGM/81 GA 010/CHA.

Morfaux P., Puyoo S. (1981) - Syndicat d'Oeuilly-Boursault. Réalisation d'un dispositif de captage avec élimination des eaux riches en fer. Rapport BRGM/81 SGN 088/CHA.

Mueller J. (2000) - Large-scale field experiments on the mobility of heavy metals (As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Se, Zn) in groundwater, IAHS-AISH Publication, 262 : 135-140

Myneni S.C.B., Tokunaga T.K., Brown Jr. G.E. (1997) - Abiotic Selenium Redox Transformations in the Presence of Fe(II,III) Oxides. *Science*, 278:1106-1109.

Narasingarao P., Haggblom M.M. (2007) - Identification of anaerobic selenate-respiring bacteria from aquatic sediments. *Applied and Environmental Microbiology*, 73 : 3519-3527.

Narasingarao P., Haggblom M.M. (2007) – Identification of anaerobic Selenate-Respiring Bacteria from Aquatic Sediments. *Applied and Environmental Microbiology*, 73(11): 3519-3527.

Neal R.H. (1995) Selenium. In: *Heavy metals in soils*, B. J. Alloway Eds, pp. 260-283

Oram L.L., Strawn D.G., Marcus M.A., Fakra S.C., Möller G. (2008) - Macro- and microscale investigation of selenium speciation in Blackfoot River, Idaho sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 42 : 6830-6836.

Oremland R.S., Herbel M.J., Blum J.S., et al. (2004) - Structural and spectral features of selenium nanospheres produced by Se-respiring bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, 70 : 52-60.

Oremland R.S., Hollibaugh J.T., Maest A.S., Presser T.S., Miller L.G., Culbertson C.W. (1989) -Selenate reduction to elemental selenium by anaerobic bacteria in sediments and culture : biogeochemical significance of a novel, sulfate-independent respiration. *Applied and Environmental Microbiology*, 55 : 2333-2343.

Oremland R.S., Steinberg N.A., Presser T.A., Miller L.G. (1991) - In situ bacterial selenate reduction in the agricultural drainage systems of Western Nevada. *Applied and Environmental Microbiology*, 57 : 615-617.

Oster H., Sonntag C., Munnich K.O. (1996) - Groundwater age dating with chlorofluorocarbons, *Water Resource Research*, 32(10) : 2989-3001.

Peters G.M., Maher W.A., Jolley D., Carroll B.I., Gomes V.G., Jenkinson A.V., McOrist G.D. (1999) - Selenium contamination, redistribution and remobilisation in sediments of Lake Macquarie, NSW. *Organic Geochemistry*, 30 : 1287-1300.

Pion V. (1989) - Les eaux de la Roche-Posay ; le sélénium et la silice. Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux III, 231p.

Plant, J. A., Kinniburgh, D. G., Smedley, P. L., Fordyce, F. M., Klinck, B. A. (2005). Arsenic and selenium, in: Lollar, B.S. (Ed), *Treatise on Geochemistry*, 9: Environmental Geochemistry, Elsevier-Pergamon, Oxford. pp. 17-66

Ranjard L., Nazaret S., Cournoyer B. (2003) - Freshwater bacteria can methylate selenium through the thiopurine methyltransferase pathway. *Applied and Environmental Microbiology*, 69 : 3784-3790.

Rässler M., Michalke B., Schulte-Hostede S., Kettrup A. (2000) - Long-term monitoring of arsenic and selenium species in contaminated groundwaters by HPLC and HC-AAS. *Sci Total Environ*, 258 : 171-181.

Rässler M., Michalke B., Shramel P., Schulte-Hostede S., Kettrup A. (1998) – The capability of ultrafiltration and ETV-ICP-MS for size fractionation studies of arsenic and selenium species in groundwater samples with high concentrations of iron, manganese and sulfur. *Fresenius J. Anal Chem*, 362:281-284.

Robaux V. (2004) - Evaluation de la présence de sélénium dans les eaux d'alimentation de captages de l'Essonne : caractérisation, évolution. Rapport non publié. Ecole Nationale de la Santé Publique, Rennes, 27 p.

Rozanski K., Sonntag C., Munnich K.O. (1982) - Factors controlling stable isotope composition of European precipitation, *Tellus* 34 : 142-150.

Sarret G., Avoscan L., Carrière M., Collins R., Geoffroy N., Carrot F., Covès J., Gouget B. (2005) - Chemical forms of selenium in the metal-resistant bacterium *Ralstonia metallidurans* CH34 exposed to selenite and selenate. *Appl. Environ. Microbiol.*, 71 : 2331-2337.

Seby F., Gautier M.P., Lespes G. et al. (1997) - Selenium speciation in soils after alkaline extraction. *Science of the Total Environment*, 207(2-3), 81-90.

Séby F., Potin-Gautier M., Giffaut E., Borge G., Donard O.F.X. (2001) - A critical review of thermodynamic data for selenium species at 25 °C. *Chemical Geology*, 171 : 173–194.

Siddique T., Okeke B.C., Zhang Y., Arshad M., Han S.K., Frankenberger Jr W.T. (2005) - Bacterial diversity in selenium reduction of agricultural drainage water amended with rice straw. *J. Environ. Qual.*, 34 : 217-226.

Siddique T., Zhang Y., Okeke B.C., Frankenberger Jr W.T. (2006) - Characterization of sediment bacteria involved in selenium reduction. *Bioresource Technol.*, 97 : 1041-1049.

Sigg, L., Stumm, W. et Behra, P. (2000) - Chimie des milieux aquatiques. Dunod, 567p.

Smedley P.L., Edmunds W.M. (2002) – Redox patterns and trace-element behaviour in the East Midlands Triassic Sandstone Aquifer, U.K. *Ground Water*, 40(1) : 44-58.

Smedley P.L., Nicolli H.B., MacDonald D.M.J., Barros A.J., Tullio J.O. (2002) - Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwater from La Pampa, Argentina. *Applied Geochemistry*, 17 : 259-284.

Smith D.B., Downing R.A., Monkhouse R.A., et al. (1978) - The Age of Groundwater in the Chalk of the London Basin, *Water Resource research* 12(3): 392-404.

Souni A. (1988) - Chimie et biochimie du sélénium. Indications thérapeutiques. Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux II, 95p.

Steinberg N.A., Oremland R.S. (1990) - Dissimilatory selenate reduction potentials in a diversity of sediment types. *Applied and Environmental Microbiology*, 56 : 3550-3557.

Stolz J.F., Oremland R.S. (1999) - Bacterial respiration of arsenic and selenium. *FEMS Microbiol. Rev.*, 23 : 615-617.

Stolz J.F., Basu P., Oremland R.S. (2002) - Microbial transformation of elements: the case of arsenic and selenium. *Int. Microbiol.*, 5 : 201-207.

Stolz J.F., Basu P., Santini J.M., Oremland R.S. (2006) - Arsenic and selenium in microbial metabolism. *Annu. Rev. Microbiol.*, 60 : 107-130.

Stripeikis J., Pedro J., Bonivardi A. et al. (2004) - Determination of selenite and selenate in drinking water: a fully automatic on-line separation/pre-concentration system coupled to electrothermal atomic spectrometry with permanent chemical modifiers. *Analytica Chimica Acta* 502(1) : 99-105.

Switzer Blum J., Burns Bindi A., Buzzelli J., Stolz J.F., Oremland R.S. (1998) - *Bacillus arsenicoselenatis*, sp. Nov., and *Bacillus selenitireducens*, sp. Nov.: two haloalkaliphiles from Mono Lake, California that respire oxyanions of selenium and arsenic. *Arch. Microbiol.*, 171 : 19-30.

Tachi Y., Shibutani T., Sato H., Yui M. (1998) - Sorption and diffusion behavior of selenium in tuff. *Journal of Contaminant Hydrology*, 35(1-3) : 77-89.

Tesoriero A.J., Saad D.A., Burow K.R., Frick E.A., Puckett L.J., Barbarsh J.E., (2007) - Linking ground-water age and chemistry data along flow paths: implications for trends and transformations of nitrate and pesticides. *Journal of Contaminant Hydrology* 94 : 139-155.

Tirat M., Roux J.C. (1966) – Etude hydrogéologique de la vallée de la Brèche. Rapport BRGM/66-DSGR-A-049.

Vachier P., Dever L., Fontes J.C. (1987) - Mouvements de l'eau dans la zone non saturée et alimentation de la nappe de la craie de Champagne (France). IAEA STI-PUB-757 : 367-379.

Vernoux J.F., Barbier J., Chery L. (1998) - Les anomalies en sélénium dans les captages d'Île-de-France (Essonne, Seine-et-Marne), rapport BRGM/RP-40114-FR, 46 p.

Vernoux J.F., Sanjuan B., Brach M. (2001) – Analyse chimique de la nappe du calcaire de Brie – Chailly-en-Bière (Seine-et-Marne). Rapport BRGM/RP-51263-FR.

Vesper D.J., Roy M., Rhoads C.J. (2008) - Selenium distribution and mode of occurrence in the Kanawha Formation, southern West Virginia, USA. *International Journal of Coal Geology*, 73 : 237-249.

Vicelli J., Winckel A. Vernoux J.F., et al. (2008) - Etude des bassins d'alimentation des captages AEP du SIAEP de la région d'Ablis, du SIAEP de la Forêt de Rambouillet et de la ville de Rambouillet. Rapport final. BRGM/RP-56728-FR. 326 p., 8 ann., 1 atlas 1 CD

Wang W.Z., Brusseau M.L., Artiola J.F. (1997) - The use of calcium to facilitate desorption and removal of cadmium and nickel in subsurface soils. *Journal of Contaminant Hydrology*, 25 : 325-333.

Wassenaar L.I., Hendry M.J., Harrington N. (2006) - Decadal of geochemical and isotopic trends for nitrate in a transboundary aquifer and implications for agricultural beneficial management practices. *Environmental Science and Technology*, 40 : 4626-4632.

Weres O., Jaouni A.R., Tsao L. (1989) - The distribution, speciation and geochemical cycling of selenium in a sedimentary environment, Keterson reservoir, California, USA. *Applied Geochemistry*, 4(6) : 543-563.

Wright M.T., Parker D.R., Amrhein C. (2003) - Critical evaluation of the ability of sequential extraction procedures to quantify discrete forms of Selenium in Sediments and Soils. *Environmental Science and Technology*, 37 : 4709-4716.

Wyns R., Ducreux J.L. (1983) – L'Eocène inférieur de Brie et de Champagne (Bassin de Paris) – Synthèse paléogéographique et stratigraphique. Rapport BRGM/83-SGN-297-GEO.

Yee N., Ma J., Dalia A., Boonfueng T., Kobayashi D.Y. (2007) - Se(VI) reduction and the precipitation of Se(0) by the facultative bacterium *Enterobacter cloacae* SLD1a-1 are regulated by FNR. Applied and Environmental Microbiology, 73 : 1914-1920.

Zehr J.P., Oremland R.S. (1987) - Reduction of selenate to selenide by sulphate-respiring bacteria: experiments with cell suspensions and estuarine sediments. Applied and Environmental Microbiology, 53 : 1365-1369.

Zhang Y.Q., Moore J.N. (1996) – Selenium fractionation and speciation in a wetland system. Environmental Science and Technology, 30(8) : 2613-2619.

Zhang Y., Frankenberger Jr. W.T. (2000) - Formation of dimethylselenonium compounds in soil. Environmental Science and Technology 34 : 776-783.

Zhang Y., Siddique T., Wang J., Frankenberger Jr, W.T. (2004) - Selenate reduction in River water by *Citrobacter freundii* isolated from a selenium-contaminated sediment. J. Agric. Food Chem., 52 : 1594-1600.

Zhang Y., Zahir Z.A., Frankenberger Jr W.T. (2003) - Factors affecting reduction of selenate to elemental selenium in agricultural drainage water by *Enterobacter taylorae*. J. Agric. Food Chem., 51 : 7073-7078.

Zoellmann, K., Kinzelbach, W., Fulda, C. (2001) - Environmental tracer transport (^3H and SF_6) in the saturated and unsaturated zones and its use in nitrate pollution management, Journal of Hydrology, 240 : 187-205.

Annexe 1

Tableau synthétique des données acquises lors des campagnes d'avril et octobre 2009

Origine et comportement du sélénium dans le bassin de Paris

Caractéristiques des points de prélèvement				prélèvement	mesures in situ					gaz dissous dans l'eau				datation		analyses isotopiques					
Dpt	BSS	Commune	Lieu_Dit	date	temp	pH	Cond	Eh	O2	CFC11	CFC12	CFC113	SF6	PF	BM	δ ³⁴ S	δ ¹⁸ O	δ ³³ S	δ ¹⁶ O-SO ₄		
							µS.cm ⁻¹	mV	%	pmol.l ⁻¹	pmol.l ⁻¹	pmol.l ⁻¹	fmol.l ⁻¹	ans	%	‰	‰	‰	‰		
77	02213X0020/F2	Amillis	Amillis F2	09/04/09	12,2	7,47	617	246	50	1,50	1,50	0,14				30	-46,0	-7,1	2,0	2,0	
	sans	Aubetin	Beauthel	08/04/09	12,6	8,54	572	243	100								-42,6	-6,4	10,4		
28	02565X1017/F1AEP	Aunay-sous-Auneau	Le Poirier Rond F1	06/04/09	14,0	7,23	528	70	35	0,23	0,13	0,01		1961			-46,3	-7,1	-22,9	5,8	
95	sans	Baillet en France	privé	22/04/09	13,2	7,15	721	-6	4	0,14	0,01	0,01		1958	2		-49,5	-7,6	5,3		
91	02577X0065/F	Baulne	Ferté Alais - Moulin du Gué	08/04/09	13,3	7,30	539	174	32	0,03	0,04	0,01		1955	1		-44,0	-6,8			
77	02213X0024/F	Beauthel F2	Beauthel F2	09/04/09	11,9	7,43	520	267	25	0,50	0,40	0,06		1966	15		-47,1	-7,2	-15,9	3,1	
51	01573X0061/SAEP	Boursault	Bois Chevillet	10/04/09	9,2	7,34	732	267	100	5,30	2,40	0,63		1988	80		-47,7	-7,4	-0,7	3,8	
91	02932X0009/F	Champmotteux	captage	07/04/09	12,9	7,30	483	241	63	0,32	0,19	0,02		1963	8		-44,2	-6,8			
45	03278X0001/FAEP	Chilleur-aux-Bois	Château d'eau	07/04/09	12,9	7,12	684	236	36	1,70	0,90	0,12		1974	42		-43,9	-6,6	-29,2	1,9	
91	02577X0017/F	Courdimanche-sur-Essonne	Pre parc de Bel-Ebat	07/04/09	13,9	7,25	512	524	35	0,29	0,09	0,01		1958	5		-44,5	-6,7	-18,4	7,7	
	sans	Essonne	Gironville	08/04/09	13,0	8,23	552	220	114								-44,9	-6,7	2,0		
91	02933X0005/F	Gironville-sur-Essonne	Gironville-sur-Essonne	07/04/09	12,8	7,28	548	201	48	29,00	0,10	0,16		1982	39		-45,2	-6,8			
77	01865X0003/F1	Jouy-sur-Morin	ancien forage	09/04/09	12,5	7,43	652	260	54	3,40	8,60			1983	72		-47,3	-7,2	6,1	9,3	
91	02931X0027/F5	La Foret-Sainte-Croix	FSC5 L'argentière	07/04/09	13,7	7,35	462	594	63	7,30	0,11	0,90		1959	4		-45,6	-6,9			
45	03285X0063/F	Laas	Les ruelles	07/04/09	12,3	9,20	130	60	28								-42,2	-6,4			
60	01038X0141/P2	Labruyere	Les Sablons P4	22/04/09	13,5	7,14	884	192	41			1,10					-46,6	-7,1	-15,2	4,9	
51	01318X0042/SAEP	Marfaux	Les Epinettes	10/04/09	10,3	7,18	801	238	75	4,20	2,20	0,52		1986	79		-46,5	-7,2	-8,2	4,4	
	sans	Marne	Oeuilly	10/04/09	14,5	8,15	506	198	102								-46,8	-7,1	2,7		
45	03282X0010/F	Marsainvilliers	Château d'eau	07/04/09	12,7	7,34	542	286	85	1,40	0,65	0,44		1971	28		-44,5	-6,7	-20,1	1,2	
28	02921X0069/FE	Morainville	Les 5 buissons, Moulin à Vent	06/04/09	13,1	7,53	554	153	87	42,00	4,50	0,09		1978			-46,5	-7,1	-5,0	5,9	
91	02574X0167/F2	Morsang-sur-Seine	Morsang F2	08/04/09	12,3	7,27	690	245	42	73,00	31,00	1,40					-44,3	-6,9			
91	02574X0084/F	Nainville-les-Roches	Bois carré	08/04/09	13,7	7,30	514	228	38	0,18	0,06	0,01		1955	6		-43,6	-6,7	-17,9	7,2	
51	02228X0017/SAEP	Nesle-la-Reposte	Fontaine Galleuse	09/04/09	12,1	7,32	596	240	84	4,70	2,40	0,43		1990 ol	95		-48,1	-7,3	5,0	5,7	
51	01573X0147/P0	Oeuilly	le Moulin d'en Bas	10/04/09	12,5	7,10	756	260	44	62,00	1,70	0,27		1985	76		-47,0	-7,2	3,9	6,7	
	sans	Pantin	rue Hoche	28/05/09	13,8	6,96	1135	-170	5												
91	02924X0020/F	Saclas	Travida	06/04/09	13,7	7,40	465	207	65	0,90	0,31	0,11		1965	20		-45,4	-6,8	-16,1	3,2	
28	02921X0061/FAEP	Sainville	Le Bois des Saules	06/04/09	12,7	7,07	534	33	3	0,22	0,23	0,02		1963	10		-47,7	-7,3	9,9	7,7	
51	02232X0032/FAEP2	Sezanne	fontaine du Ve F3	09/04/09	12,2	7,15	625	223	65	7,70	3,90						-47,9	-7,4	2,6	5,4	
78	02185X0002/F	Sonchamp	La Hunière	06/04/09	12,3	7,13	656	175	79	4,80	2,50	0,06		1975	13		-46,5	-7,1	5,1	5	
77	02213X0020/F2	Amillis	Amillis F2	20/10/2009	12,7	7,8	606	439		1,4	0,12			1958	28		-46,2	-7,2			
28	02565X1017/F1AEP	Aunay-sous-Auneau	Le Poirier Rond F1	08/10/2009	14	7,19	538	-21	14	0,02	0,77	<0,01		1958	35		-46,5	-7,1			
91	02577X0065/F	Baulne	Ferté Alais - Moulin du Gué	08/10/2009	14,1	7,30	505	57	11	0,02	0,06	0,01		1953			-45,4	-6,7			
77	02213X0019/S1	Beauthel	Beauthel F1	20/10/2009	9,7	7,22	593	108		1,4	0,93	0,11		1973	26		-45,9	-7,1			
77	02213X0024/F	Beauthel	Beauthel F2	20/10/2009	11,4	7,84	551	246		0,37	0,49	0,05		1966	10		-47,2	-7,3			
51	01573X0061/SAEP	Boursault	Bois Chevillet	27/10/2009	11,3	7,66	517	252	94	4,6	2,5	0,44		1990	92		-48,4	-7,4			
91	02932X0009/F	Champmotteux	captage	06/10/2009	13,3	7,32	428	204	67								-44,9	-6,8			
45	03278X0001/FAEP	Chilleur-aux-Bois	Château d'eau	08/10/2009	13,0	7,19	659	238	26	1,8	1,3	0,13		42			-43,9	-6,6			
91	02577X0017/F	Courdimanche-sur-Essonne	Pre parc de Bel-Ebat	06/10/2009	14,7	7,30	462	130	46								-44,3	-6,7			
45	02935X1032/F2AEP	Engeville	Château d'eau	07/10/2009	13,5	7,36	521	270	85	2,4	1,2	0,22		1977	52		-44,5	-6,7			
	sans	Essonne	Gironville	06/10/2009	15,0	8,00	500	109	100									-43,5	-6,5		
91	02933X0005/F	Gironville-sur-Essonne	Gironville-sur-Essonne	06/10/2009	13,5	7,15	489	142	29	26	0,16	0,19		1984			-46,3	-6,8			
77	01865X0003/F1	Jouy-sur-Morin	ancien forage	20/10/2009	12,1	6,81	679	731		3,7	6,5	780	1,5	78			-46,9	-7,3			
91	02931X0027/F5	La Foret-Sainte-Croix	FSC5 L'argentière	07/10/2009	13,5	7,35	432	368	79	4,2	0,16	0,05		5			-45,2	-6,9			
60	01038X0141/P2	Labruyere	Les Sablons (P2bis)	20/10/2009	12,8	7,44	675	260,7									-47,1	-7,1			
51	01318X0042/SAEP	Marfaux	Les Epinettes	19/10/2009	12,7	7,23	828	206		4,1	2,2	0,58		1988	88		-47,3	-7,2			
	sans	Marne	Oeuilly	19/10/2009	10,3	8,08	384	206										-39,8	-5,7		
45	03282X0010/F	Marsainvilliers	Château d'eau	07/10/2009	13,5	7,30	513	243	83	1,3	0,71	0,31		1972	30		-44,4	-6,7			
28	02921X0069/FE	Morainville	Les 5 buissons, Moulin à Vent	08/10/2009	14,0	7,32	535	272	74	4,3	4,7	0,1		1979	23		-46,6	-7,1			
91	02574X0084/F	Nainville-les-Roches	Bois carré	07/10/2009	13,9	7,8	523	163									-43,1	-6,7			
51	02228X0017/SAEP	Nesle-la-Reposte	Fontaine Galleuse	20/10/2009	12,8	7,1	611	177		4,8	2,7	0,47		1990	99		-48,1	-7,4			
51	01573X0147/P0	Oeuilly	le Moulin d'en Bas	19/10/2009	12,4	7,23	791	209		84	1,8	1,2		1984	69		-47,7	-7,2			
91	02924X0020/F	Saclas	Travida	07/10/2009	14,5	7,43	439	163	62	0,9	0,37	0,1		20			-45	-6,8			
28	02921X0061/FAEP	Sainville	Le Bois des Saules	08/10/2009	12,9	7,15	532	95	32	0,32	0,38	0,02		1967	37		-46,7	-7,3			
51	02232X0032/FAEP2	Sezanne	fontaine du Ve F3	20/10/2009	11,7	7,03	644	277		6,2	4,1	700					-46,9	-7,4			
78	02561X0055/F1	Sonchamp	Chatonville	07/10/2009	12,9	7,18	363	76	74	0,9	0,35	0,05	0,1	1970	15		-46,8	-7,2			
78	02185X0002/F	Sonchamp	La Hunière	07/10/2009	12,9	7,05	647	103	80	5	2,9	0,07		1976	20		-46,3	-7,1			

Origine et comportement du sélénium dans le bassin de Paris

Commune	Lieu_Dit	prélèvement date	analyses chimiques																											
			B 1 µg/l	Ba 0.1 µg/l	COD 0.5 mg/l	COT 0.5 mg/l	Ca 0.5 mg/l	Cl 0.5 mg/l	F 0.1 mg/l	Fe 0.02 mg/l	K 0.5 mg/l	Li 1 µg/l	Mg 0.5 mg/l	Mn 0.1 mg/l	NH4 0.05 mg/l	NO2 0.01 mg/l	NO3 0.5 mg/l	Na 0.5 mg/l	PO4 0.1 µg/l	Pb 0.1 µg/l	SO4 0.5 mg/l	Setot 0.3 µg/l	SiO2 0.5 µg/l	Sr 1 µg/l	CO3 5 mg/l	HCO3 5 mg/l	Se(W) 0.1 µg/l	Se(VI) 0.2 µg/l	U 0.1 µg/l	
Amillis	Amillis F2	9/4/09	15.8	44.9	0.8	0.8	99.7	21.2	0.3	<LQ	1.8	4.3	14.9	0.3	<LQ	<LQ	31.3	7.9	<LQ	0.1	11.5	25.5	20.4	192.9	<LQ	322	<LQ	26.8	4	
Aubetin	Beauthell	8/4/09	21.9	33.4	3.8	3.7	99.4	34.8	<LQ	0.03	3	1.6	5.2	5.7	0.08	0.18	14.5	13.6	0.4	<LQ	22.9	0.6	1.7	132.3	13	241	<LQ	0.4	0.7	
Aunay-sous-Auneau	Le Poirier Rond F1	6/4/09	17	33.2	0.8	0.8	97.1	13	0.1	0.12	0.9	7	7.4	2.4	<LQ	<LQ	1.8	7.5	<LQ	<LQ	12.3	9.6	11	244.7	<LQ	313	<LQ	10.2	1.8	
Baillet en France	privé	22/4/09	28	122.7	0.9	1.6	102.1	7.6	0.4	0.06	1.5	11	22	4.8	<LQ	<LQ	0.25	6.8	0.6	<LQ	30.9	<LQ	23	1614	<LQ	411	<LQ	<LQ	0.8	
Baune	Moulin du Gué	8/4/09	18.9	208.7	0.6	<LQ	93.3	10.6	0.6	0.04	3.5	23.2	9.2	1.7	0.05	<LQ	0.25	7.2	<LQ	<LQ	13.1	<LQ	20.2	1960	<LQ	320	<LQ	<LQ	<LQ	
Beauthell F2	Beauthell F2	9/4/09	13.6	58.1	0.6	<LQ	86.4	10.5	0.4	<LQ	1.5	3.9	12.2	0.9	<LQ	<LQ	3.4	6.1	<LQ	0.2	9.6	38.9	18	204.7	<LQ	309	0.3	43.9	32.7	
Boursault	Bois Chevillet	10/4/09	11.6	47.4	1.3	0.8	116.7	14.7	0.5	<LQ	1.4	4.8	22.7	<LQ	<LQ	<LQ	23.7	7.5	<LQ	<LQ	21.2	10	16.2	446.9	<LQ	417	<LQ	10.8	3.6	
Champmotteux	captage	7/4/09	12.7	49.7	0.5	<LQ	88.5	10.9	<LQ	<LQ	2.9	2.9	3.8	0.5	<LQ	<LQ	27.7	6.6	<LQ	0.2	6.3	9.3	11.4	274.4	<LQ	328	<LQ	9.7	4.3	
Chilleur-aux-Bois	Château d'eau	7/4/09	13.3	183.6	0.6	<LQ	130	23.8	0.1	<LQ	3.7	8.9	3.4	1.5	<LQ	<LQ	27	8.9	<LQ	0.5	42.7	15	15.5	151	<LQ	258	<LQ	16.3	73.6	
Courdimanche-sur-Essonne	Pre parc de Bel-Ebat	7/4/09	15.4	143.1	<LQ	<LQ	96.2	9.6	0.2	0.03	2.1	16.1	5.3	0.2	<LQ	<LQ	8.5	6.2	<LQ	2.1	10	10	16.7	413.6	<LQ	306	<LQ	11.5	4.6	
Essonne	Gironville	8/4/09	28.1	50.7	3	3.2	91.5	26.8	0.1	0.03	3.6	3.6	4.9	12.9	0.06	0.1	25.2	13.2	<LQ	0.2	20.6	2.7	5.3	307.9	<LQ	254	<LQ	2.7	3.5	
Gironville-sur-Essonne	Gironville-sur-Essonne	7/4/09	13.8	45.8	1	0.9	101.7	13.9	<LQ	<LQ	2.2	2.4	4.6	0.2	<LQ	<LQ	19.7	7.5	<LQ	0.3	11.4	8.5	12	239.7	<LQ	296	<LQ	9.1	4.4	
Jouy-sur-Morin	ancien forage	9/4/09	21.5	50.8	0.8	0.6	108.2	16.2	0.4	<LQ	2	4.9	15.4	0.2	<LQ	<LQ	21.3	8	0.1	<LQ	41.3	13.6	19.6	245.4	<LQ	330	<LQ	14.7	1.3	
La Forest-Sainte-Croix	FSC5 L'argentière	7/4/09	10.6	38.1	0.6	0.5	84.4	10	<LQ	<LQ	2.3	1.6	4.1	0.1	<LQ	<LQ	27.1	6.3	<LQ	0.9	7.1	8.7	10.8	228.1	<LQ	242	<LQ	9.1	3.3	
Laas	Les ruelles	7/4/09	4.7	165.8	0.7	0.7	11.6	24.7	<LQ	<LQ	3.1	9.8	1	24.7	0.24	<LQ	0.25	10.3	<LQ	<LQ	0.25	1.4	<LQ	65.8	<LQ	30	0.2	1.4	<LQ	
Labruyère	Les Sablons P4	22/4/09	48.1	44.3	2.6	2.8	144.7	21.6	0.3	<LQ	3.6	6.9	19.1	7.3	<LQ	<LQ	16.9	10.2	<LQ	<LQ	122	7.5	12.6	588.7	<LQ	383	0.1	7.4	10.4	
Marfaux	Les Epinettes	10/4/09	16.3	100.4	1.7	1.4	122.7	15.8	0.8	<LQ	1.6	13.1	29.9	1.2	<LQ	<LQ	27.7	5.3	<LQ	<LQ	58.8	13.7	14.3	969	<LQ	411	<LQ	15.9	4.4	
Marne	Oeuilly	10/4/09	23	18.4	1.5	1.7	91.5	15.9	0.1	<LQ	2.3	2.4	3.8	0.4	<LQ	<LQ	16.5	6.5	<LQ	<LQ	16.5	0.4	2.6	290.6	8	249	<LQ	4.0	0.5	
Marsainvillers	Château d'eau	7/4/09	12.7	65.8	<LQ	<LQ	95.4	21.9	0.1	<LQ	2.6	3.6	4.6	0.3	<LQ	<LQ	46.1	7.3	<LQ	0.3	7.4	7.4	12.8	283.3	<LQ	246	<LQ	7.6	7.1	
Morainville	Les 5 buissons	8/4/09	13.8	46.9	0.7	<LQ	100.9	19.1	0.1	<LQ	1.5	2.9	5.7	0.7	<LQ	<LQ	31.1	7.7	<LQ	0.2	5.2	29.2	12.8	292.3	<LQ	289	<LQ	32.5	1.4	
Morsang-sur-Seine	Morsang F2	8/4/09	34.3	57.6	0.8	0.7	117.9	35.9	0.1	<LQ	3.5	2.9	6.4	<LQ	<LQ	<LQ	31.8	14.6	<LQ	<LQ	36.3	1.4	11.1	312.7	<LQ	300	<LQ	1.4	0.9	
Nainville-les-Roches	Bois carré	8/4/09	15.4	110.3	<LQ	<LQ	93.8	9	0.2	<LQ	1.9	11.7	5.8	<LQ	<LQ	<LQ	14.4	5.9	<LQ	0.1	10	9.9	14.6	511.4	<LQ	293	<LQ	12.2	3.8	
Nesle-la-Reposte	Fontaine Galleuse	9/4/09	13.9	28	0.8	0.5	111.3	20.8	<LQ	<LQ	2.3	2.4	3.8	0.4	<LQ	<LQ	27.4	8.7	<LQ	0.5	31.3	6.8	12.2	170.1	<LQ	281	<LQ	6.6	1	
Oeuilly	le Moulin d'en Bas	10/4/09	39.1	45.2	1	0.8	115.2	20	0.5	<LQ	0.9	6.9	25.6	0.2	<LQ	<LQ	25.6	10.2	<LQ	0.1	52.7	7.5	12.2	890.1	<LQ	384	<LQ	8.4	2.5	
Pantin	rué Hoche	28/5/09	267	29.7	0.6	0.6	236	3.4	64.9	0.11	<LQ	<LQ	21.2	<LQ	<LQ	<LQ	57.6	<LQ	<LQ	<LQ	57.6	<LQ	16.7	<LQ	415	<LQ	<0.1	<0.2		
Saclas	Travida	6/4/09	9.7	23.7	0.7	0.6	85.8	13.4	<LQ	0.02	0.9	<LQ	3.2	2.8	<LQ	<LQ	43	6.1	<LQ	0.2	9.1	7.5	9.9	264.9	<LQ	219	<LQ	7.6	4.3	
Sainville	Le Bois des Saules	6/4/09	14.3	34.8	1.5	1.5	100.5	13.2	0.1	0.19	0.7	2.3	6	6.9	0.06	0.39	14.9	6.2	<LQ	0.1	6.8	11.2	30.1	<LQ	308	1.2	10.4	19.5		
Sezanne	fontaine du Ve F3	9/4/09	18	32.2	0.8	0.7	118.8	17.6	0.2	<LQ	1	4	5.9	<LQ	<LQ	<LQ	13.7	6.9	<LQ	0.5	25.9	7.9	11.6	349.6	<LQ	338	<LQ	9.2	1.7	
Sonchamp	La Hunière	6/4/09	11.3	55.2	0.8	0.7	127	20.2	0.1	0.03	2.2	2	5.4	1.4	<LQ	<LQ	31.3	8.7	<LQ	0.5	30.7	5.9	14.1	249	<LQ	334	<LQ	6.2	1	
Amillis	Amillis F2	20/10/09	13.5	51.2	0.6	0.8	97.3	18.4	0.4	<LQ	1.7	4	14.6	0.7	<LQ	<LQ	21.6	6.9	<LQ	0.6	12.7	27.3	20.4	185	<LQ	314	0.14	21.6	6.2	
Aunay-sous-Auneau	Le Poirier Rond F1	9/10/09	15.7	35	1.6	1.5	103	20.8	0.2	1.076	0.8	3.3	7.7	10.2	0.05	<LQ	<LQ	7.5	<LQ	0.1	17.3	<LQ	11.5	213	<LQ	324	<LQ	<LQ	1.2	
Baune	Moulin du Gué	9/10/09	18.3	239.4	1.2	0.7	94.1	11.6	0.7	0.055	3.7	22.1	9.7	1.6	0.07	<LQ	<LQ	7.1	<LQ	<LQ	13.7	<LQ	20.9	1959	<LQ	337	0.11	<LQ	<LQ	
Beauthell	Beauthell F1	20/10/09	13.8	96.9	0.8	0.9	92.3	17.3	0.5	<LQ	1.9	4	13.5	0.4	<LQ	<LQ	12.6	7.7	<LQ	0.3	15.6	22.8	21.2	172	<LQ	304	0.35	21.18	15.4	
Beauthell	Beauthell F2	20/10/09	12.8	48.8	0.6	0.6	89.5	11.1	0.4	0.078	1.5	3.4	12.2	1.7	<LQ	<LQ	0.01	3.8	6	<LQ	0.1	10.1	50.9	17.2	184	<LQ	311	0.85	44.56	31.7
Boursault	Bois Chevillet	27/10/09	15.1	66.9	<LQ	0.9	102.4	16	0.8	0.02	2.6	6.8	24	0.3	<LQ	<LQ	11.9	9.5	<LQ	<LQ	14.8	20.9	19.8	362	<LQ	404	<LQ	21.28	6	
Champmotteux	captage	6/10/09	12.8	51.2	1	0.6	89.3	11.7	0.1	<LQ	3	3.1	4	0.1	<LQ	<LQ	27.8	6.5	<LQ	0.2	6.7	11.7	11.6	259	<LQ	210	<LQ	9.18	4.2	
Chilleur-aux-Bois	Château d'eau	8/10/09	12.6	203.3	1.4	0.6	132.3	25.6	0.1	<LQ	3.8	8.6	3.5	1.1	<LQ	<LQ	27	8.6	<LQ	0.2	43.6	15.1	15.9	143	<LQ	320	<LQ	14.52	80	
Courdimanche-sur-Essonne	Pre parc de Bel-Ebat	6/10/09	11.6	140.6	1.4	<LQ	97.5	10	0.2	<LQ	2.2	11.3	5.4	<LQ	<LQ	<LQ	8.9	6.2	<LQ	0.6	10.5	10.9	17	207	<LQ	304	<LQ	10.66	4.5	
Engenville	Château d'eau	7/10/09	12.7	69.6	0.8	<LQ	102.7	18.6	0.1	<LQ	3.4	3.6	4.6	0.2	<LQ	<LQ	37.4	8.3	0.1	0.3	3.7	17.7	14.6	272	<LQ	294	<LQ	13.9	2.9	
Essonne	Gironville	6/10/09	23.4	69.1	2.2	2.4	96.3	28.2	<LQ	<LQ	5.8	4.2	4.6	3.4	<LQ	0.04	23.4	12												

Annexe 2

Indices de saturation

Commune	Lieu_Dit	Barite	Calcite	Dolomite	Calcedoine	Quartz	Stront	Fluorite	Goethite	Magnetite
Camp_avril										
Amillis	Amillis F2	-0.61	0.28	-0.58	0.55	0.83	-0.45	-2.34	-	-
Aubetin	Beauheil	-0.42	1.24	0.90	-0.55	-0.27	0.35	-	4.69	1.45
Aunay-sous-Auneau	Le Poirier Rond F1	-0.71	0.04	-1.33	0.24	0.53	-0.60	-9.30	5.30	7.61
Baulne	Moulin du Gué	0.12	0.10	-1.11	0.52	0.81	0.39	-7.75	4.83	4.33
Beauheil F2	Beauheil F2	-0.54	0.17	-0.83	0.50	0.79	-0.47	-8.13	-	-
Boursault	Bois Chevillet	-0.30	0.24	-0.58	0.52	0.81	-0.15	-7.83	-	-
Champmotteux	captage	-0.78	-0.01	-1.69	0.28	0.57	-0.54	-	-	-
Chilleur-aux-Bois	Château d'eau	0.55	0.01	-1.87	0.42	0.70	-0.96	-9.19	-	-
Courdimanche/Ess.	Bel-Ebat	-0.16	0.05	-1.45	0.43	0.71	-0.35	-8.69	4.72	4.86
Essonne	Gironville	-0.28	0.94	0.31	-0.06	0.23	0.45	-9.32	4.72	2.26
Gironville-sur-Ess.	Gironville-sur-Ess.	-0.58	0.07	-1.51	0.31	0.59	-0.58	-	-	-
Jouy-sur-Morin	ancien forage	-0.02	0.27	-0.61	0.53	0.81	-0.39	-8.07	-	-
La Foret-Ste_Croix	FSC5 L'argentière	-0.86	0.01	-1.58	0.24	0.52	-0.59	-	-	-
Laas	Les ruelles	-1.45	0.18	-1.01	-	-	-0.08	-	-	-
Labruyere	Les Sablons P4	0.32	0.12	-0.95	0.31	0.60	-0.31	-8.25	-	-
Marfaux	Les Epinettes	0.43	0.08	-0.79	0.44	0.73	-0.01	-7.43	-	-
Marne	Oeuilly	-0.84	0.88	0.36	-0.40	-0.12	0.35	-9.33	-	-
Marsainvilliers	Château d'eau	-0.60	0.03	-1.55	0.34	0.62	-0.52	-9.28	-	-
Morainville	Moulin à Vent	-0.92	0.33	-0.88	0.33	0.61	-0.23	-9.27	-	-
Morsang/Seine	Morsang F2	-0.01	0.09	-1.39	0.29	0.57	-0.50	-9.23	-	-
Nainville-les-R.	Bois carré	-0.27	0.07	-1.35	0.37	0.65	-0.22	-8.70	-	-
Nesle-la-Rep.	Fontaine Galleuse	-0.36	0.11	-1.57	0.33	0.61	-0.73	-	-	-
Oeuilly	le Moulin d'en Bas	0.01	-0.02	-1.00	0.32	0.61	-0.15	-7.87	-	-
Pantin	rue Hoche	-	0.08	-0.77	0.43	0.71	-	-7.55	1.61	1.11
Saclas	Travida	-0.95	0.03	-1.66	0.20	0.49	-0.52	-	4.56	2.80
Sainville	Le Bois des Saules	-0.92	-0.16	-1.84	0.30	0.58	-0.70	-9.27	5.17	8.06
Sezanne	fontaine du Ve F3	-0.40	0.02	-1.58	0.31	0.59	-0.53	-8.61	-	-
Sonchamp	La Hunière	-0.10	0.02	-1.65	0.39	0.67	-0.71	-9.19	4.65	3.94

Origine et comportement du sélénium dans le bassin de Paris

Commune	Lieu_Dit	Barite	Calcite	Dolomite	Calcedoine	Quartz	Stront	Fluorite	Goethite	Magnetite
Camp_octobre										
Amillis	Amillis F2	-0.50	0.60	0.07	0.55	0.84	-0.13	-8.09	-	-
Aunay-sous-Auneau	Le Poirier Rond F1	-0.55	0.03	-1.36	0.26	0.54	-0.69	-8.68	5.62	10.22
Baulne	Moulin du Gué	0.18	0.13	-1.01	0.52	0.80	0.42	-7.63	4.96	6.83
Beautheil	Beautheil F1	-0.07	-0.09	-1.35	0.63	0.91	-0.80	-7.89	-	-
Beautheil	Beautheil F2	-0.59	0.60	0.02	0.49	0.78	-0.08	-8.11	5.07	3.21
Boursault	Bois Chevillet	-0.33	0.56	0.16	0.56	0.84	0.11	-7.49	4.47	1.49
Champmotteux	captage	-0.75	-0.06	-1.77	0.28	0.56	-0.63	-9.30	-	-
Chilleur-aux-Bois	Château d'eau	0.60	0.09	-1.70	0.43	0.71	-0.90	-9.19	-	-
Courdimanche/Ess.	Bel-Ebat	-0.16	0.12	-1.29	0.42	0.70	-0.60	-8.69	-	-
Engeville		-0.91	0.17	-1.30	0.38	0.66	-0.44	-9.27	-	-
Essonne	Gironville	-0.34	0.78	-0.03	0.10	0.38	0.06	-	-	-
Gironville-sur-Ess.	Gironville-sur-Ess.	-0.56	-0.07	-1.78	0.30	0.58	-0.76	-	-	-
Jouy-sur-Morin	ancien forage	-0.05	-0.43	-2.01	0.56	0.84	-1.24	-8.05	-	-
La Foret-Ste_Croix	FSC5 L'argentière	-0.99	0.02	-1.70	0.22	0.50	-0.57	-	4.75	0.63
Labruyere	Les Sablons P2bis	0.20	0.40	-0.31	0.36	0.65	-0.07	-8.26	-	-
Marfaux	Les Epinettes	0.47	0.18	-0.54	0.44	0.73	0.00	-7.34	-	-
Marne	Oeuilly	-0.88	0.44	-0.43	-0.32	-0.03	-0.01	-9.45	-	-
Marsainvilliers	Château d'eau	-0.57	0.01	-1.58	0.33	0.61	-0.57	-9.29	-	-
Morainville	Moulin à Vent	-0.93	0.13	-1.27	0.32	0.60	-0.49	-9.27	-	-
Nainville-les-Roches	Bois carré	-0.25	0.62	-0.25	0.38	0.66	0.20	-8.69	-	-
Nesle-la-Rep.	Fontaine Galleuse	-0.42	-0.14	-2.02	0.34	0.62	-1.02	-	-	-
Oeuilly	le Moulin d'en Bas	0.05	0.12	-0.70	0.35	0.63	-0.07	-7.71	-	-
Saclas	Travida	-0.75	0.08	-1.42	0.22	0.50	-0.55	-	-	-
Sainville	Le Bois des Saules	-0.95	-0.04	-1.59	0.31	0.60	-0.74	-9.25	5.19	6.95
Sezanne	fontaine du Ve F3	-0.39	-0.12	-1.84	0.33	0.62	-0.88	-8.60	-	-
Sonchamp	Chatonville	-0.08	0.06	-1.34	0.39	0.67	-0.73	-9.23	4.93	6.44
Sonchamp	La Hunière	-0.14	-0.08	-1.81	0.39	0.67	-0.97	-9.19	4.77	5.59

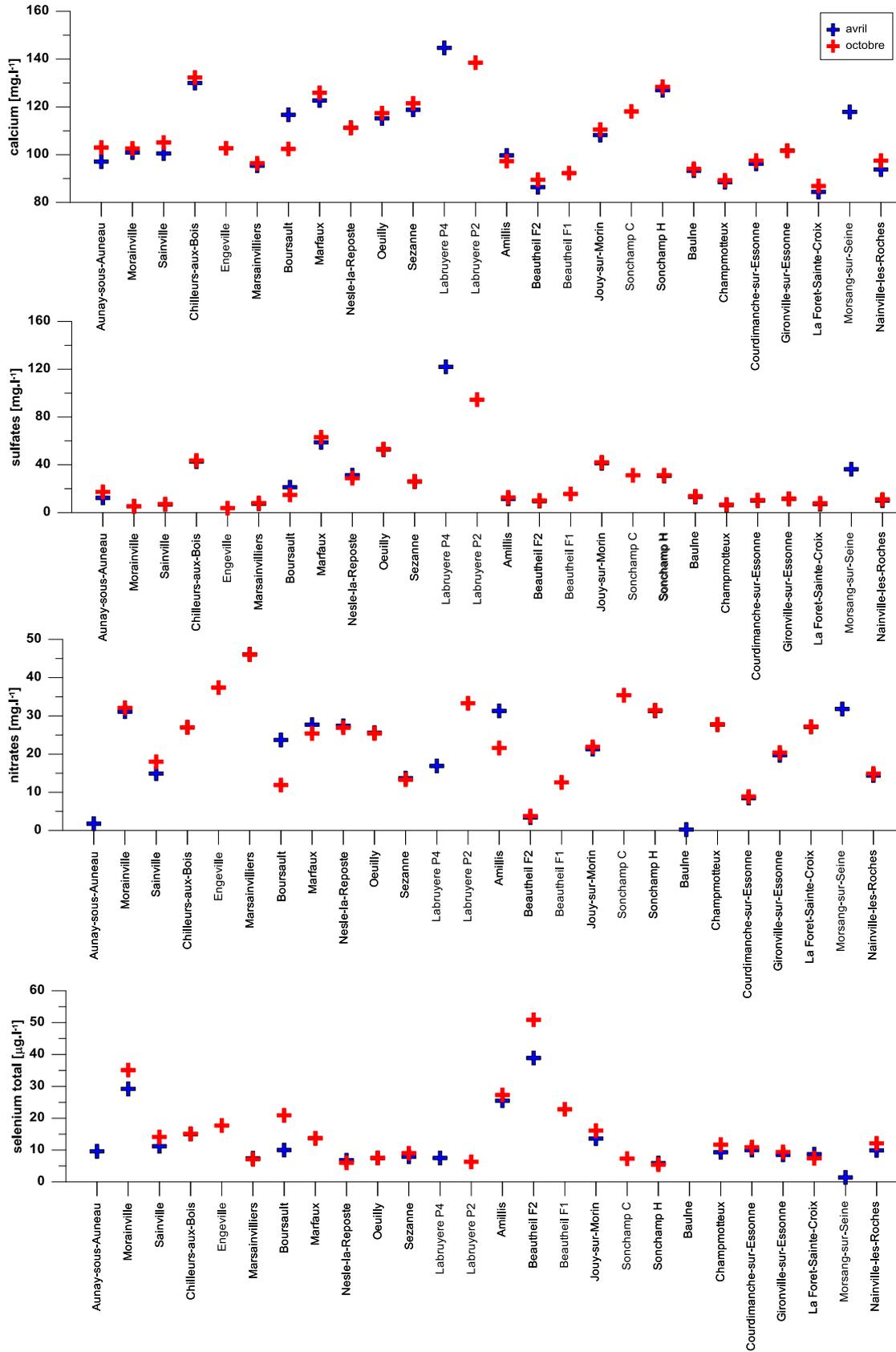
Annexe 3

Données synthétique des analyses chimiques des roches

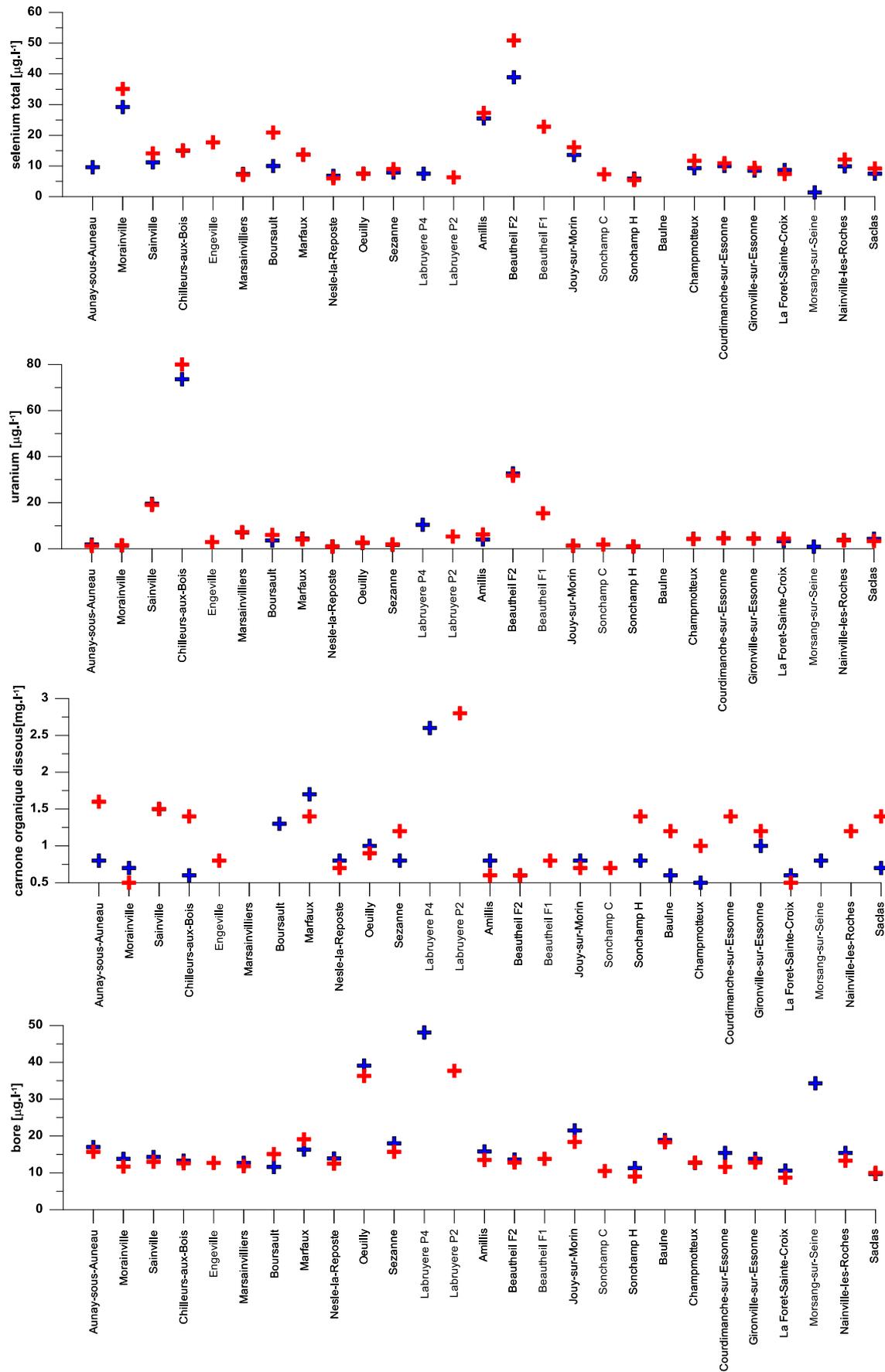
Dpt	nom	Commune	Ag	Alumine	As	B	Ba	Be	Bi	C	CEC	CaO	Cd	Ce	Co	Cr	Ct	Cu	FeO3	K2O	La	Li	MgO	MnO
77	argile ligniteuse noire du Sparnacien	Chalautre-la-Petite	1,5	22,4	11	21	224	7	<LQ	1,93	15,8	0,6	13	652	179	188	1,95	63	2,35	0,08	194	77	0,2	<LQ
10	sable noir ligniteux	Montpothier	<LQ	2,8	<LQ	<LQ	77	<LQ	<LQ	2,7	17,9	0,7	13	123	<LQ	238	2,73	10	0,37	<LQ	62	15	<LQ	<LQ
51	argile noire ligniteuse sablière du Mont Berru	Berru	<LQ	17	6	34	179	2	<LQ	1,8	22,5	0,1	<LQ	53	27	160	1,82	19	11	1,54	30	32	0,8	0,09
77	calcaire	Mareuil-les-Meaux	<LQ	0,6	7	<LQ	194	<LQ	<LQ	0,61	1,7	53,9	<LQ	<LQ	<LQ	13	11,71	<LQ	0,39	0,09	<LQ	<LQ	1,1	0,02
95	Yprésien - Montreuil pz20	Montreuil-sur-Epte	<LQ	17,7	22	65	40	2	<LQ	8,49	32,7	4,5	<LQ	31	15	115	8,86	58	7,5	0,3	<LQ	97	0,4	<LQ
77	marnes infra ludiennes	Itteville	0,2	2,6	<5	10	37	<LQ	<LQ	0,11	7,3	41,1	<LQ	14	<LQ	32	<LQ	1,26	0,36	<LQ	12	1,9	0,02	<LQ
77	marnes vertes	Itteville	<LQ	9,6	12	70	157	<LQ	<LQ	0,11	26,6	24,6	<LQ	37	7	61	13	3,62	1,95	21	40	2,1	0,05	
91	calcaire de Champigny	Forêt, Ste Croix	<LQ	0,5	<5	<LQ	17	<LQ	<LQ	0,07	2,3	51	<LQ	50	<LQ	<LQ	10	0,2	<LQ	<LQ	<LQ	1	<LQ	0,17
91	marnes blanches	Forêt, Ste Croix	<LQ	6,5	<5	39	332	2	<LQ	0,33	13,9	33,9	<LQ	26	<LQ	55	28	1,73	0,4	26	24	3,9	0,17	
91	argiles vertes	Forêt, Ste Croix	<LQ	4,2	<5	23	511	<LQ	<LQ	<LQ	8,8	37,9	<LQ	23	<LQ	43	9	2,04	0,69	<LQ	22	2,3	0,04	
Dpt <th>nom</th> <th>Commune</th> <th>Mo</th> <th>Na2O</th> <th>Nb</th> <th>Ni</th> <th>P2O5</th> <th>PF</th> <th>PP</th> <th>Pb</th> <th>S</th> <th>SO4</th> <th>Sb</th> <th>Se</th> <th>SiO2</th> <th>Sh</th> <th>Sr</th> <th>TiO2</th> <th>U</th> <th>V</th> <th>W</th> <th>Y</th> <th>Zn</th> <th>Zr</th>	nom	Commune	Mo	Na2O	Nb	Ni	P2O5	PF	PP	Pb	S	SO4	Sb	Se	SiO2	Sh	Sr	TiO2	U	V	W	Y	Zn	Zr
77	argile ligniteuse noire du Sparnacien	Chalautre-la-Petite	5	0,6	24	108	0,15	14,9	9,68	54	<LQ	<LQ	16	2,8	56	10	124	1,17	44	552	19	590	474	
10	sable noir ligniteux	Montpothier	<LQ	<LQ	31	16	0,07	6,29	4,97	61	<LQ	<LQ	<LQ	695,3	87,8	<LQ	73	1,56	16	223	<LQ	43	12	650
51	argile noire ligniteuse sablière du Mont Berru	Berru	<LQ	<LQ	<LQ	40	<LQ	20,5	15,29	113	<LQ	4,66	<LQ	1,4	47,3	11	47	1,16	3	135	10	<LQ	50	202
77	calcaire	Mareuil-les-Meaux	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	41,5	0,99	<LQ	0,33	0,33	<LQ	<LQ	2,6	<LQ	683	<LQ	1,5	<LQ	<LQ	<LQ	9	25
95	Yprésien - Montreuil pz20	Montreuil-sur-Epte	7	<LQ	<LQ	32	<LQ	34,2	29,13	22	<LQ	7,58	17	11,8	30,4	12	141	1,22	5,4	254	<LQ	21	69	172
77	marnes infra ludiennes	Itteville	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	36,1	3,3	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2,3	16,1	<LQ	413	0,16	4	39	<LQ	<LQ	18	32
77	marnes vertes	Itteville	<LQ	<LQ	<LQ	20	0,07	26	5,2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	31,4	<LQ	266	0,38	5,7	65	<LQ	<LQ	62	55
91	calcaire de Champigny	Forêt, Ste Croix	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	42,3	1,3	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	3,8	<LQ	440	0,05	2,3	10	<LQ	<LQ	5	
91	marnes blanches	Forêt, Ste Croix	<LQ	0,3	<LQ	12	<LQ	25,3	14,7	<LQ	17,30	1,65	<LQ	1,5	26	<LQ	282	0,34	3,7	48	<LQ	25	3625	
91	argiles vertes	Forêt, Ste Croix	<LQ	<LQ	<LQ	18	<LQ	28,9	8,6	<LQ	81	1,33	<LQ	1,4	23,1	<LQ	222	0,27	1,9	55	<LQ	114	75	

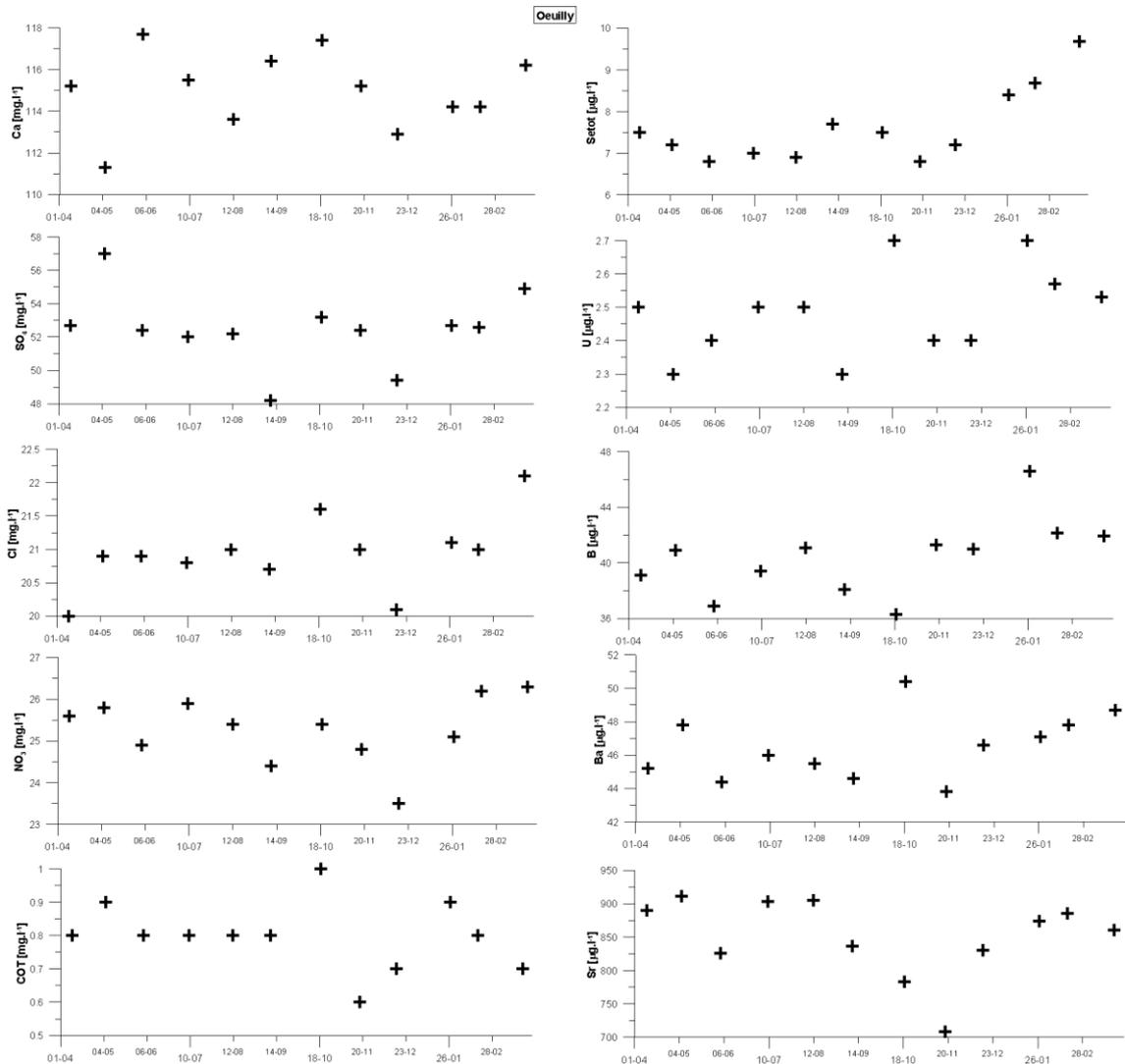
Annexe 4

Quelques relations entre éléments

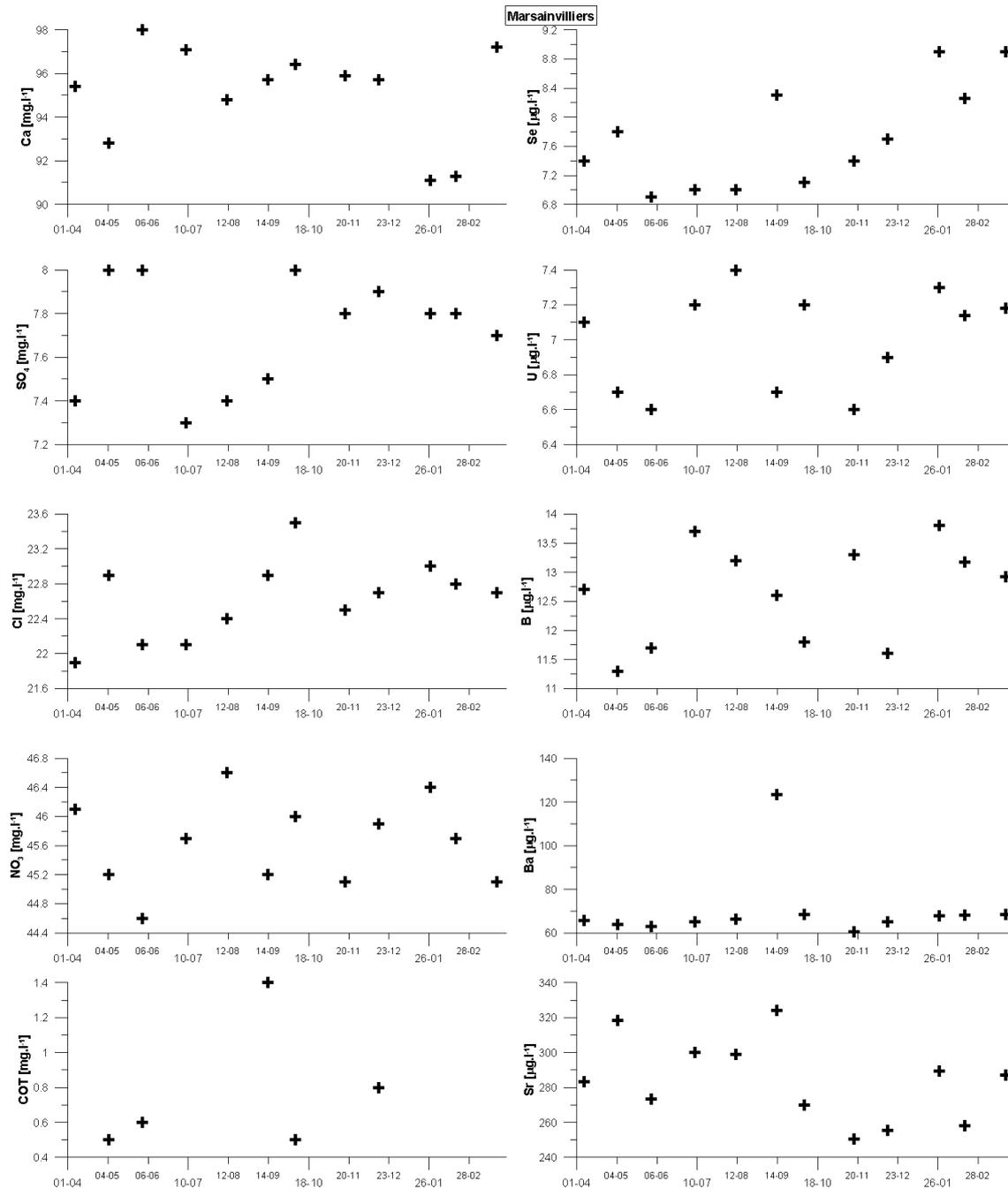


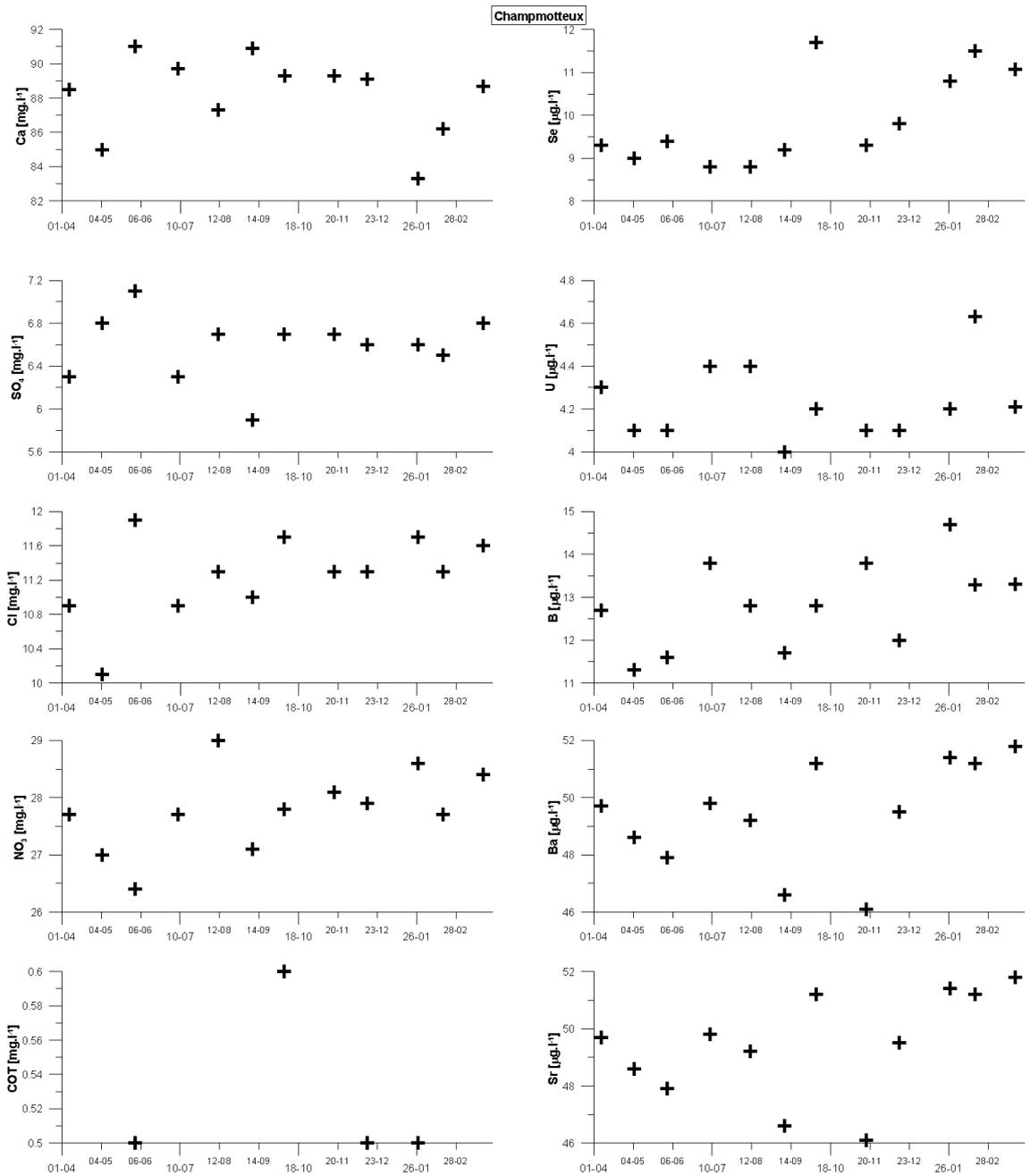
Origine et comportement du sélénium dans le bassin de Paris



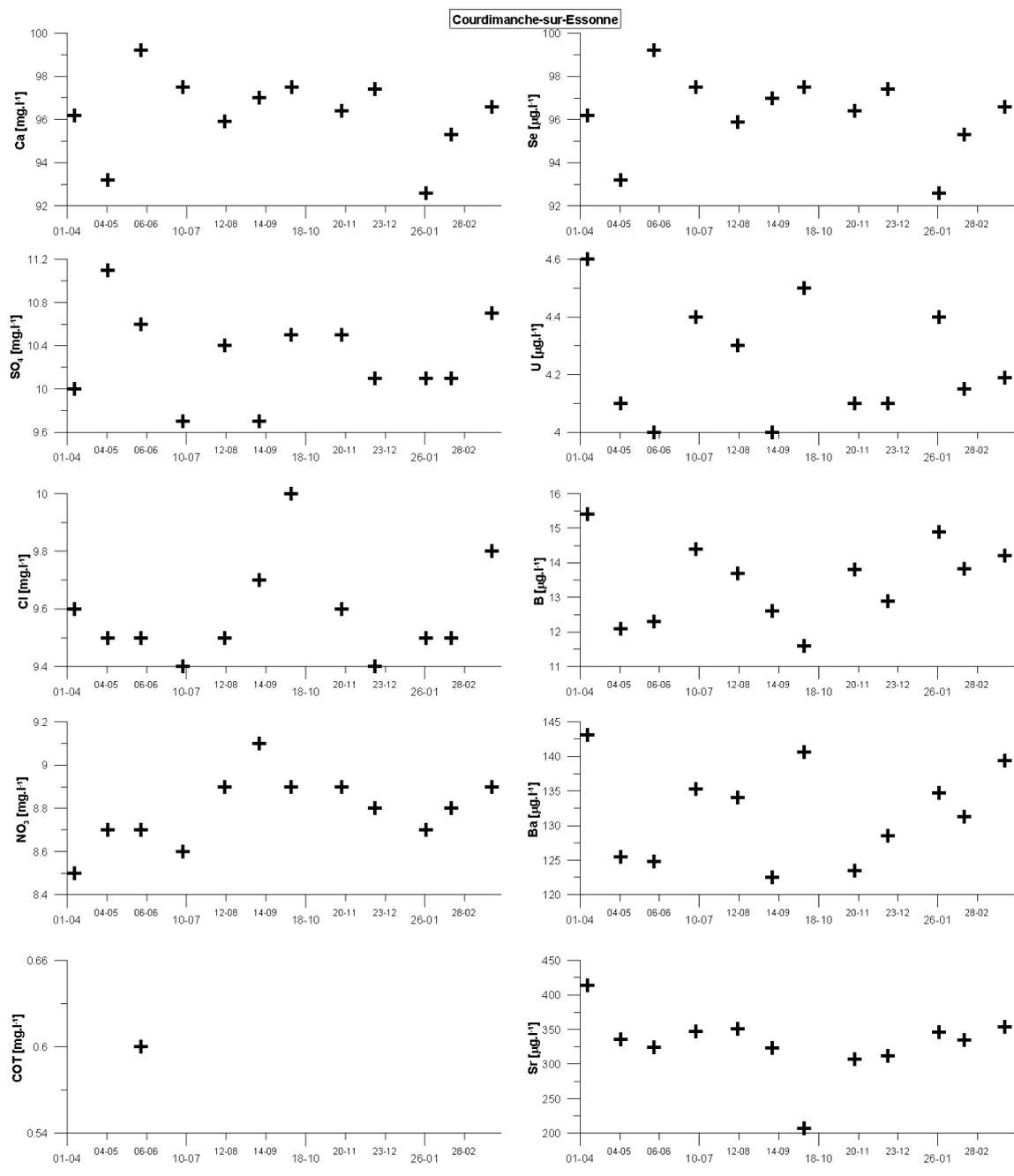


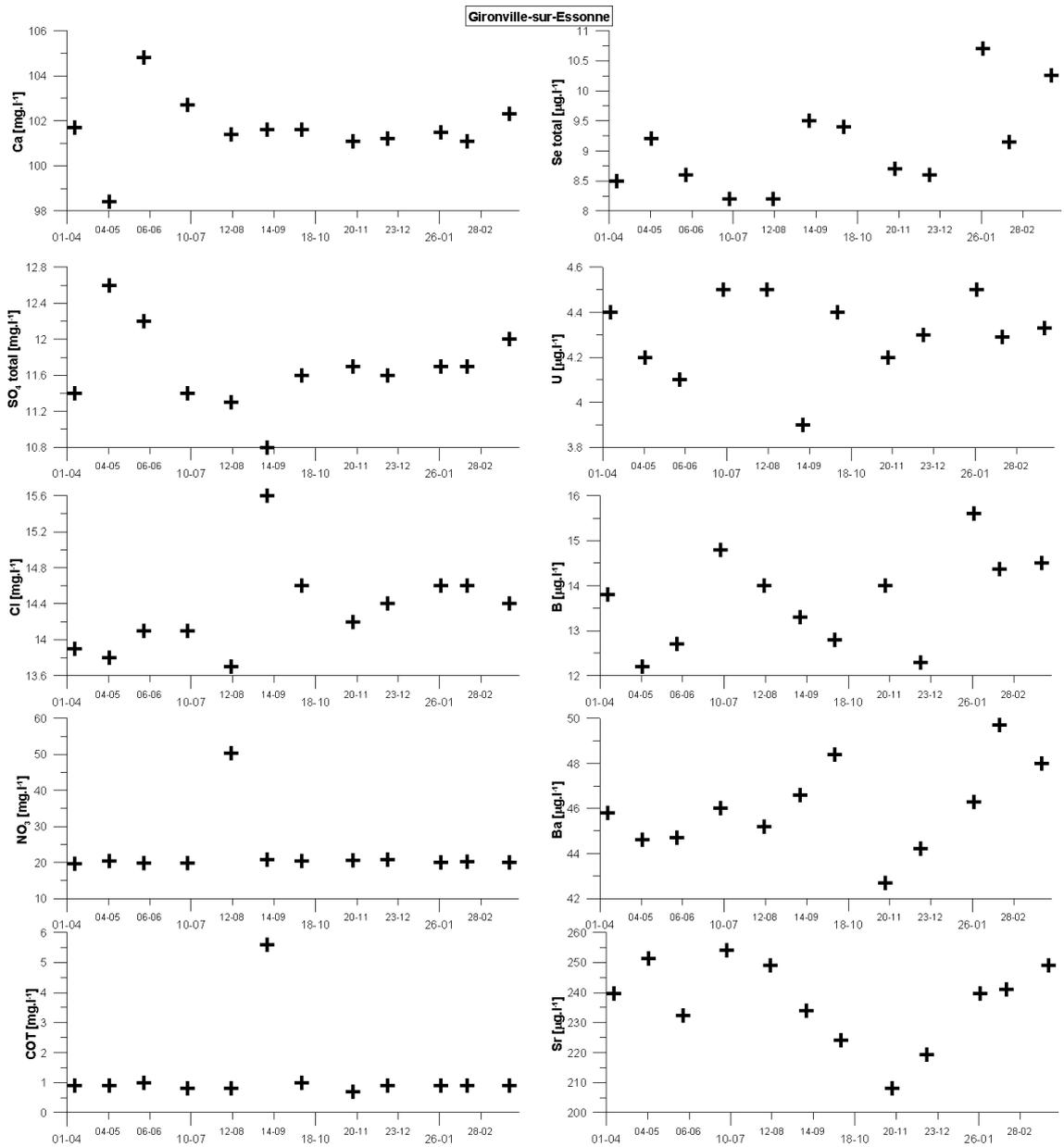
Origine et comportement du sélénium dans le bassin de Paris

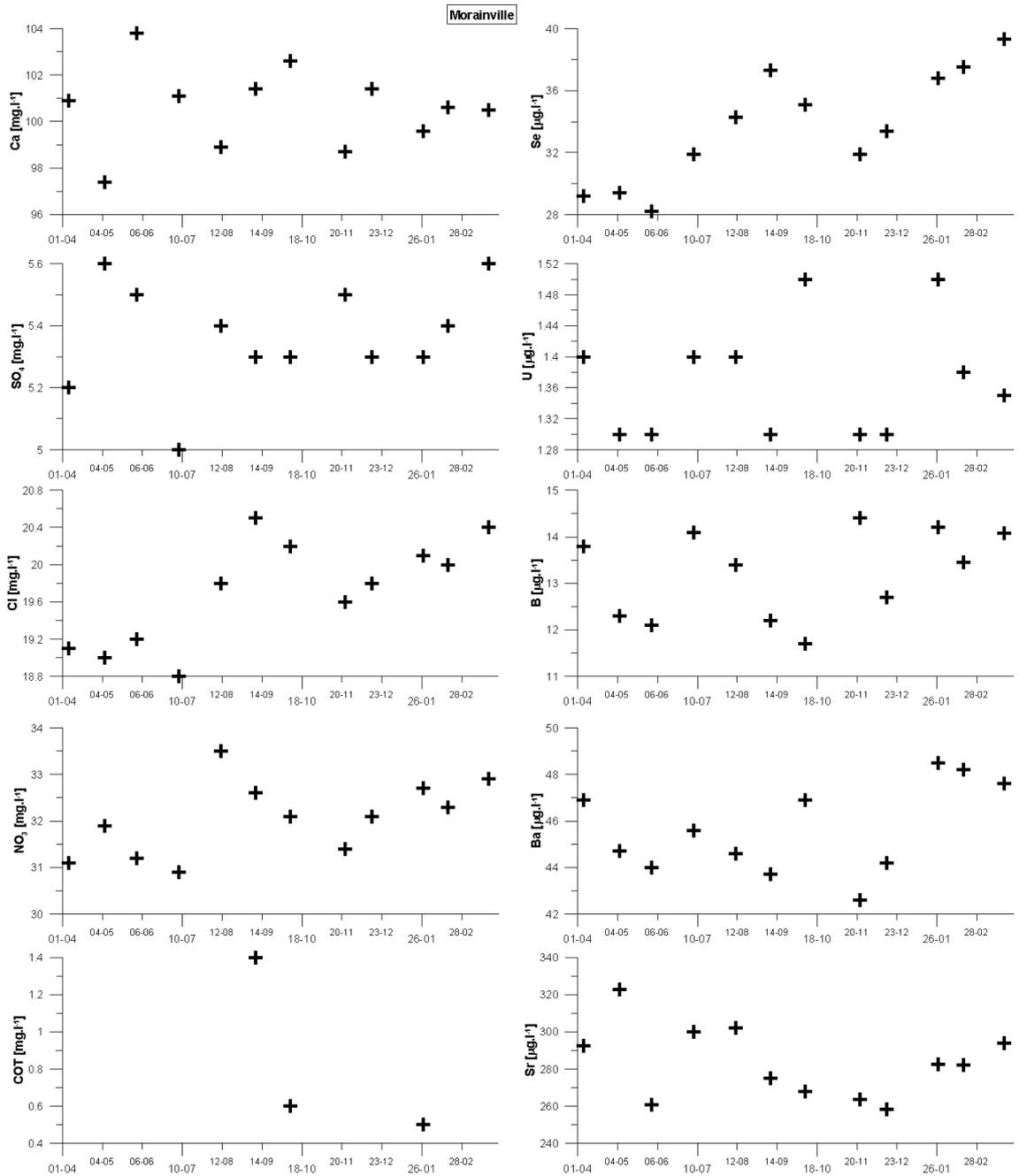




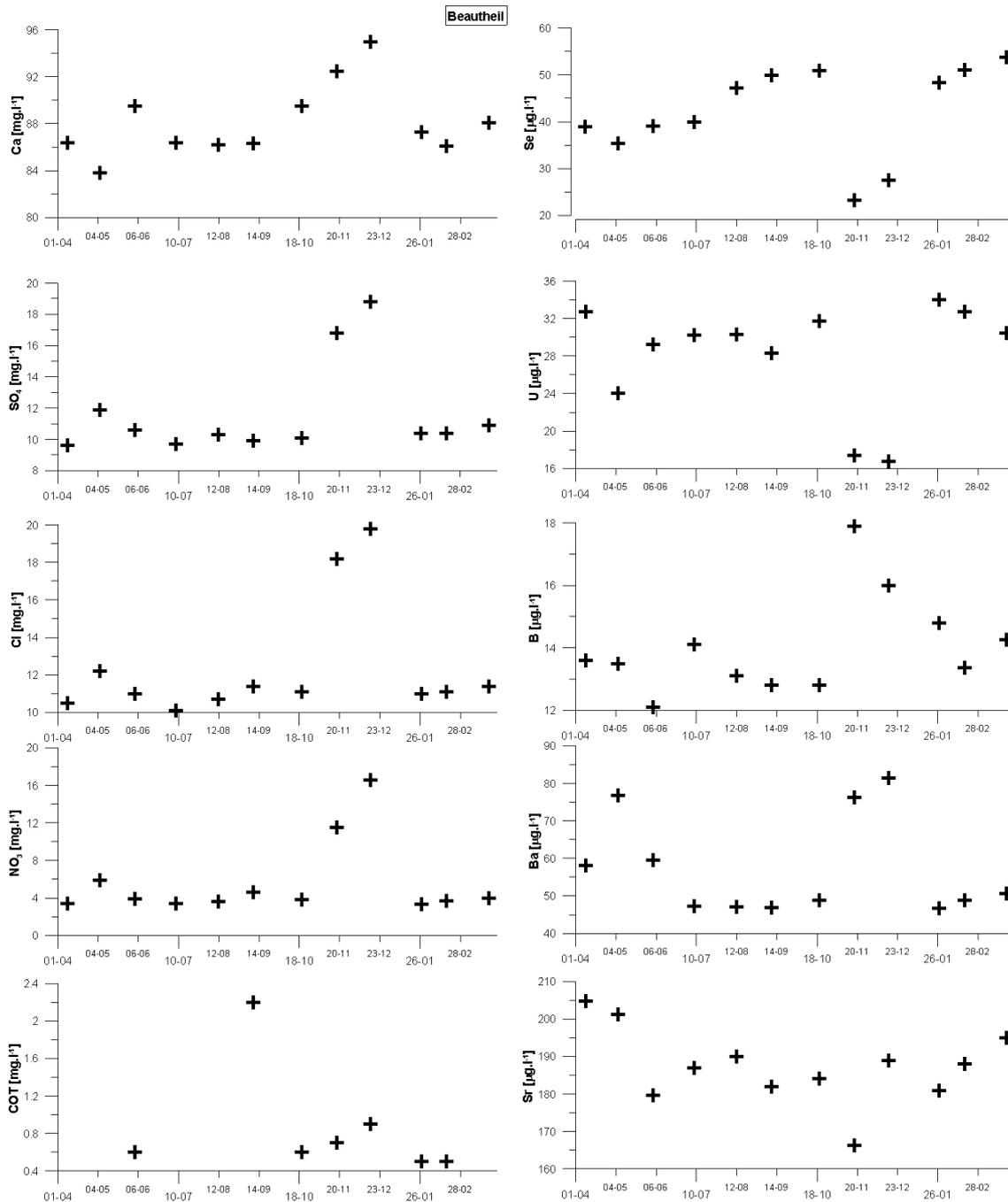
Origine et comportement du sélénium dans le bassin de Paris







Origine et comportement du sélénium dans le bassin de Paris



Annexe 5

Etat de l'art sur la biogéochimie du sélénium

A - Introduction

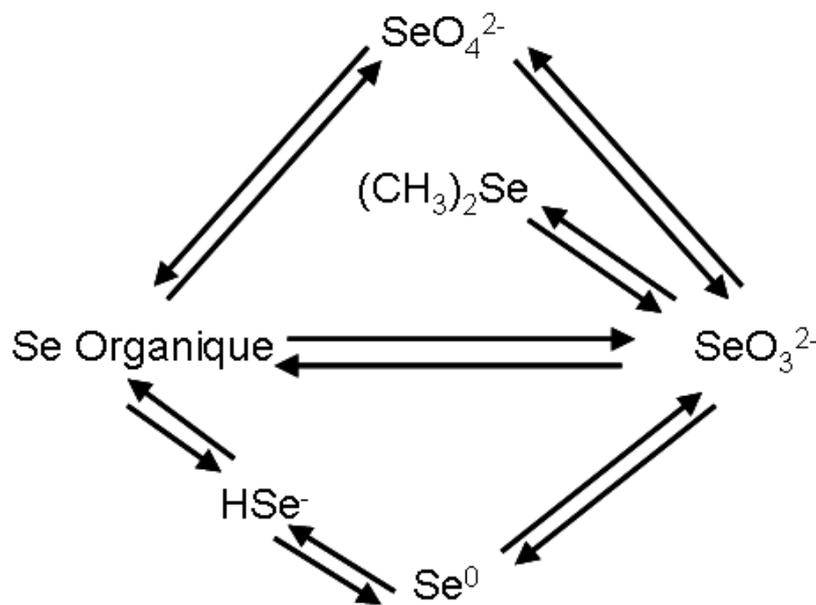
L'objectif de cette revue bibliographique est de réaliser un état de l'art dans le domaine des réactions biogéochimiques du sélénium, en mettant l'accent sur le rôle des bactéries. Une attention particulière sera portée sur les mécanismes biologiques de réduction du sélénium dans les eaux.

Le cycle biogéochimique du sélénium va contrôler sa solubilité, son transport et sa biodisponibilité mais certains processus ne sont pas complètement connus. Il est donc nécessaire de mener des recherches sur sa spéciation et sa biogéochimie afin d'évaluer et de gérer précisément les risques liés au Se dans les environnements aquatiques.

B - Processus biogéochimiques

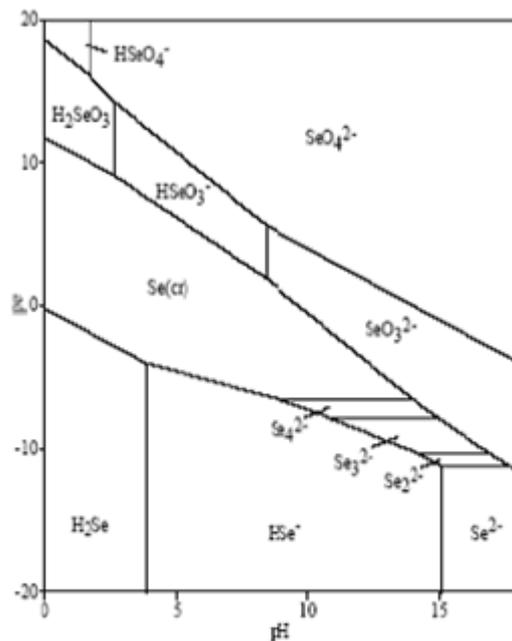
B.1 - La spéciation du sélénium

Dans les environnements naturels, le sélénium peut être trouvé sous 4 états d'oxydation : -II (séléniure, gazeuse), 0 (sélénium, solide), IV (sélénite, soluble) et VI (séléniate, soluble) et présent dans des phases inorganiques et organiques variées (Oram et al., 2008).



le cycle du sélénium (d'après Stolz et al., 2006)

Les prédominances des espèces chimiques en fonction du pH et du potentiel redox sont représentées sur ci-dessous.



Prédominance des espèces dissoutes en milieu aqueux pour une température de 25°C et une pression de 1 bar. (d'après Masscheleyn and Patrick, 1993)

Les oxyanions solubles comme le séléniate [Se(VI)] et le sélénite [Se(IV)] sont les formes principales du sélénium dans les environnements oxiques. Ceux-ci disparaissent dans la zone de transition oxique/anoxique pour former le Se(0) qui est l'espèce dominante dans les conditions anoxiques (Stolz et Oremland, 1999). Les données thermodynamiques suggèrent que le Se(-II) existe dans des environnements très réducteurs sous forme de H_2Se et de séléniure métallique insoluble tels que le PbSe, le CuSe, le ZnSe, le FeSe ou de complexes polyanioniques (S_nSe^{n-}) (Herbel et al. (2003). Le séléniure d'hydrogène (H_2Se) est rapidement oxydé en Se élémentaire au contact de l'air. Le Se(-II) est aussi trouvé sous forme d'organosélénium dans les protéines contenant des acides aminés tels que la sélélocystéine et la sélénométhionine. De plus, les formes méthylées les plus communes, (séléniure diméthylé, diséléniure diméthylé) sont volatiles (Stolz et al., 2006).

Espèces	Formules chimiques	Commentaires
Formes inorganiques		
Sélénate [Se(VI)]	$\text{H}_2\text{SeO}_4^0, \text{HSeO}_4^-, \text{SeO}_4^{2-}$	Majoritaire dans les sols, les sédiments et les eaux.
Sélénite, Dioxyde de Se [Se(IV)]	$\text{H}_2\text{SeO}_3^0, \text{HSeO}_3^-, \text{SeO}_3^{2-}, \text{SeO}_2$	Sélénite est présent dans des environnements moyennement oxydés et acides (e.g. eaux usées des raffineries pétrolières). Le dioxyde de sélénium gazeux est présent dans les processus d'éruption volcaniques et de combustion.
Sélénium élémentaire [Se(0)]	Se^0	Précipité après réduction microbienne et, dans une moindre mesure par des processus abiotiques
Séléniure [Se(-II)]	H_2Se	Composé volatile formé par voie microbienne
Formes organiques		
Séléniure diméthylé (DMSe)	$(\text{CH}_3)_2\text{Se}$	Composé volatile formé par les processus de méthylation bactérienne.
Diséléniure diméthylé (DMDSe)	$(\text{CH}_3)_2\text{Se}_2$	Composé volatile formé par les processus de méthylation bactérienne.
Diméthylséléniumsulfide	$(\text{CH}_3)_2\text{SeS}$	Produit de la méthylation microbienne.
Diméthylséléniumdisulfide	$(\text{CH}_3)_2\text{SeS}_2$	Produit de la méthylation microbienne.
Sélénodiglutathione	GSSeSG	Formé Durant des expériences in vitro mimant les processus biochimiques.
Sélélocystéine (SeC)	$\text{HSeCH}_2\text{CHNH}_2\text{COOH}$	Espèce séléniée majoritaire dans les tissus organiques.
Sélénométhionine (SeM)	$\text{CH}_3\text{Se}(\text{CH}_2)_2\text{CHNH}_2\text{COOH}$	Espèce majoritaire dans les plantes.
Triméthylsélénonium	$(\text{CH}_3)_3\text{Se}^+$	Métabolite urinaire.
Sélélocyanate	SeCN^-	Présent dans les eaux usées des raffineries de pétrole.
Séléloproteines		Différents protéines et enzymes (i.e., GPX, Séléloproteine P, TR...)

Principales espèces chimiques aqueuses et gazeuses du sélénium présentes dans l'environnement et en biologie (d'après Ferandez-Martinez et Charlet, 2009).

La réduction du Se(VI) en Se(IV) se produit entre les réactions de réduction du manganèse et du nitrate. L'utilisation des oxyanions séléniés comme accepteurs terminaux d'électrons est donc thermodynamiquement favorable. Les énergies libres, par couplage avec l'oxydation de l' H_2 , sont significatives et de l'ordre de $-15,53 \text{ kcal.mol}^{-1}\text{e}^-$ et de $-8,93 \text{ kcal.mol}^{-1}\text{e}^-$ pour respectivement SeO_4^{2-} et HSeO_3^- . Il faut noter que dans l'environnement, la réduction du sélénate ou du sélénite va entrer en compétition avec celles des nitrates, des sulfates, du fer et de la méthanogénèse (Lenz et Lens, 2009).

Réaction	$G' \text{ (kcal mol}^{-1} \text{ e}^-)$
$1/4 \text{ O}_2(\text{g}) + 1/2 \text{ H}_2 \rightarrow 1/2 \text{ H}_2\text{O}$	-23,55
$1/2 \text{ MnO}_2(\text{s}) + \text{H}^+ + 1/2 \text{ H}_2 \rightarrow 1/2 \text{ Mn}^+ + \text{H}_2\text{O}$	-22,48
$1/5 \text{ NO}_3 + 1/5 \text{ H}^+ + 1/2 \text{ H}_2 \rightarrow 1/10 \text{ N}_2(\text{g}) + 3/5 \text{ H}_2\text{O}$	-20,66
$1/2 \text{ SeO}_4^{2-} + 1/2 \text{ H}^+ + 1/2 \text{ H}_2 \rightarrow 1/2 \text{ HSeO}_3^- + 1/2 \text{ H}_2\text{O}$	-15,53

$1/8 \text{NO}_3^- + 1/4 \text{H}^+ + 1/2 \text{H}_2 \rightarrow 1/8 \text{NH}_4^+ + 3/8 \text{H}_2\text{O}$	-13,42
$1/3 \text{CrO}_4^{2-} + 5/3 \text{H}^+ + 1/2 \text{H}_2 \rightarrow 1/3 \text{Cr}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	-10,76
$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{am}) + 2 \text{H}^+ + 1/2 \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	-10,4
$1/4 \text{HSeO}_3^- + 2 \text{H}^+ + 1/2 \text{H}_2 \rightarrow 1/4 \text{Se}^0 + 3/4 \text{H}_2\text{O}$	-8,93
$1/2 \text{H}_2\text{AsO}_4^- + 1/2 \text{H}_2 \rightarrow 1/3 \text{As}^0 + 1/2 \text{H}_2\text{O}$	-5,51
$1/3 \text{H}_3\text{AsO}_3 + 1/2 \text{H}_2 \rightarrow 1/3 \text{As}^0 + \text{H}_2\text{O}$	-2,58
$1/8 \text{SO}_4^{2-} + 1/8 \text{H}^+ + 1/2 \text{H}_2 \rightarrow 1/8 \text{HS}^- + 1/2 \text{H}_2\text{O}$	-0,10

Comparaison des énergies libres (en kcal.mol⁻¹e⁻) pour différents accepteurs d'électrons couplés à l'oxydation de l'H₂ (Stolz et Oremland, 1999)

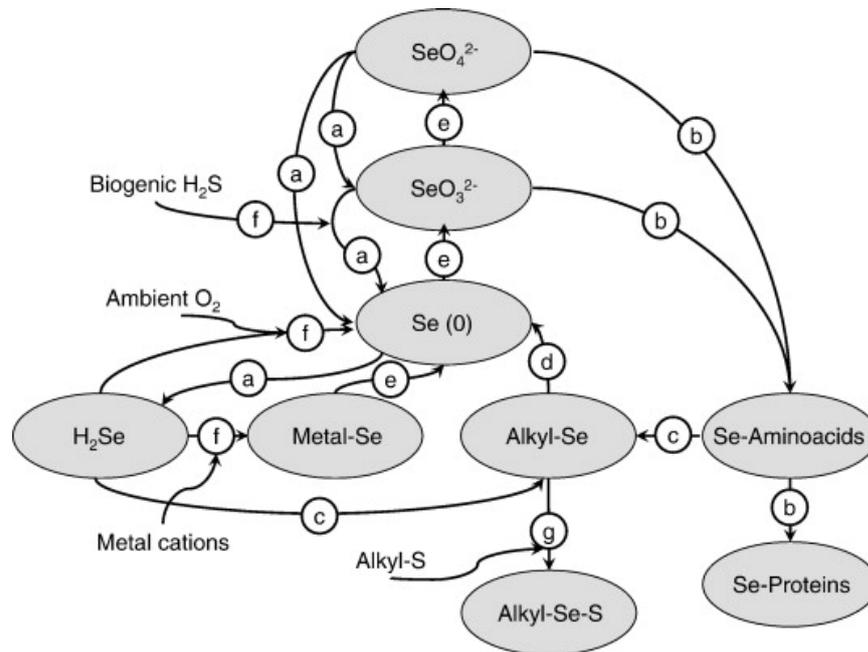
La transformation du sélénium dans la nature est majoritairement d'origine biologique car la réduction chimique du Se(VI) n'est pas favorisée dans des conditions de température et de pH physiologique. Il semble improbable que la réduction abiotique du séléniate sous forme de « green rust » joue un rôle primordial dans la nature.

Le changement d'état redox va entraîner l'immobilisation du Se en conditions réductrices et le relargage du Se en conditions oxydées. Ceci a été mis en évidence dans des sédiments contaminés prélevés dans le lac Macquarie (Australie) par Peters et al. (1999).

Dans les sols, les sélénites sont plus facilement adsorbés que les séléniates et ont des mécanismes d'adsorption distincts. Ainsi l'adsorption des sélénites décroît lorsque le pH augmente de 4 à 9 et l'adsorption des séléniates est minimale pour des pH supérieurs (Bisson et al., 2008).

B.2. Transformations d'oxydo-réduction du sélénium

Les transformations biologiques du sélénium peuvent être réalisées via les réactions de réductions assimilatrices ou dissimilatrice, d'alkylation, de déalkylation et d'oxydation (Illustration 2).



Cycle biochimique simplifié du sélénium avec les réactions de (a) réduction dissimilatrice (précipitation biocontrôlée), (b) réduction assimilatrice, (c) alkylation, (d) déalkylation, (e) oxydation, (f) précipitation bio induite, (g) disproportionation (d'après Lenz et Lens, 2009).

La présence naturelle de concentrations élevées de sélénium dans les eaux d'irrigation agricoles de certaines régions comme dans la vallée San Joaquin (Californie) conduit à une accumulation de sélénium dans les bassins d'évaporation des eaux de drainage et se traduit par une bioaccumulation de sélénium dans les organismes vivants (Dungan et al., 2003).

Les oxyanions SeO_4^{2-} (sélénate) et SeO_3^{2-} (sélénite) sont transformés biologiquement en formes volatiles de Se comme le sélénure diméthylé (DMSe) ou le disélénure diméthylé (DMDS_{Se}) et sous forme insoluble de Se élémentaire (Se^0).

La volatilisation du sélénium est considéré comme un mécanisme de protection utilisé par les microorganismes afin d'échapper à la toxicité du sélénium et est considéré comme un processus important dans le cycle global du Se (Dungan et al., 2003). La réduction des oxyanions séléniés en Se^0 , qui est moins toxique et non biodisponible de par son caractère insoluble, a été mise en évidence chez de nombreuses bactéries et est aussi considérée dans certains cas comme un mécanisme de détoxification.

B.2.1. Réduction dissimilatrice du sélénium : mécanisme de détoxification

- **Conditions anaérobies**

Il faut noter que la grande majorité des études portent sur des environnements extrêmes alcalins et salins (Mono Lake, San Joaquin Valley, bassins d'évaporations, etc.), d'eaux douces et d'environnements contaminés.

A partir de sédiments prélevés dans une zone marécageuse salée de la baie de San Francisco (USA), dopé en ^{35}S -sulfate et ^{75}Se -sélénate, une production de séléniure d'hydrogène a été mise en évidence en quelques heures, celle-ci étant stimulée par l'apport d' H_2 ou d'une source carbonée comme le lactate (Zehr et Oremland, 1987). De même, la réduction du sélénate a été étudiée à partir d'échantillons de sols, d'eaux et de sédiments prélevés dans un environnement riche en Se (Réservoir Kesterson, Californie, USA). Parmi ces échantillons mis en incubation avec un milieu minéral, du sélénate et différentes sources carbonées, les sols et les sédiments ont révélés une activité Se-réductrice mais seulement 1 échantillon d'eau sur les 24 testés (Maiers et al., 1988). Cette activité réductrice est rapide avec $100 \text{ mg Se(VI).l}^{-1}$ réduit en 1 semaine.

Des échantillons de sédiments ont été prélevés sur un profil de 40 cm dans un bassin d'évaporation d'eaux usées agricoles dans une ferme de la vallée de San Joaquin (Californie, USA) et ont été mis en incubation en présence ou en absence de sulfate (Oremland et al., 1989). Les auteurs ont montré que, de par la présence de concentrations élevées en sulfates (240 à 310 mM) dans les couches supérieures des sédiments, la réduction du sélénium en Se(0) est indépendante du sulfate. Cette dernière est par ailleurs stimulée par la présence d' H_2 , de lactate ou d'acétate mais inhibée par la présence de nitrates et d'oxydes de manganèse.

Ainsi, Oremland et al. (1991) ont aussi mis en évidence une réduction rapide du sélénate en Se(0) dans des sédiments prélevés dans des systèmes de drainage agricoles avec des vitesses de turnover comprises entre $0,04$ et $1,8 \text{ h}^{-1}$ pour des concentrations en Se de 13 à 455 nanomoles. Ils ont observés une diminution du turnover avec la profondeur (0 à 15 cm). De plus, les constantes de vitesses sont très variables d'un sédiment à l'autre avec des vitesses d'élimination du sélénate comprises entre 14 et $155 \mu\text{mol.m}^{-2} \text{ jour}^{-1}$. Malgré la présence de réduction rapide du sélénate dans les sédiments, la présence persistante des oxyanions séléniés dans les eaux serait liée à un apport de ces derniers par les eaux souterraines.

D'autres échantillons d'eaux de rivières non contaminés prélevés dans la région d'Osaka (Japon), montrent des capacités de réduction du sélénate (0,5 mm) et du sélénite en Se (0) en 21 jours d'incubation (Ike et al., 2000). Ces résultats mettent en évidence que la réduction du sélénium est ubiquiste (présente dans de nombreuses roches) dans les environnements aquatiques mais dans ce cas la réduction du sélénate en sélénite est l'étape limitante de l'élimination du sélénium en Se(0). Ceci est confirmé par des études similaires sur les eaux interstitielles superficielles non contaminées de la région Altamaha river (Géorgie, USA) qui, après dopage avec $100 \mu\text{M}$ de sélénate, ont montré une activité sélénate-réductrice en 200 heures (Lucas et Hollibaugh, 2001).

De nombreuses bactéries ne correspondant pas à un groupe taxonomique particulier ainsi que certaines *Archea* réduisent le séléniate et/ou le sélénite comme stratégie de détoxification ou comme génération d'énergie via la voie dissimilatrice (Illustration 7). Les bactéries anaérobies respirant le Se vont utiliser les oxyanions (séléniate et sélénite) comme accepteurs terminaux d'électrons et les précipiter sous forme de granules de sélénium élémentaire rouge (Se(0)) en condition anaérobie. Certaines de

ces bactéries ont été identifiées : Il s'agit des espèces *Bacillus selenitireducens*, *Bacillus arsenicoselenatis*, *Sulfurospirillum barnesii*, *Selenihalanaerobacter shriftii* (Herbel et al., 2003).

Espèces	Environnement	Affiliation taxonomique	Donneurs d'électrons	Accepteurs d'électrons
<i>C. arsenatis</i>	Eaux usées de mine d'or	Bacteria	Acétate	As(V), NO ₃ ⁻
<i>D. auripigmentum</i>	Lac Upper Mystic, MA, USA	Low G+C Gram-positive	H ₂ , H ₂ +acétate, lactate, pyruvate, butyrate, malate, ethanol, glycerol	As(V), SO ₄ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , fumarate
<i>B. selenitireducens</i>	Lac Mono, CA, USA	Low G+C Gram-positive	Lactate, pyruvate	Se(IV), As(V), fumarate, NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , triméthylamine oxide, low O ₂
<i>B. arsenicoselenatis</i>	Lac Mono, CA, USA	Low G+C Gram-positive	Lactate, malate	Se(VI), As(V), fumarate, Fe(III), NO ₃ ⁻
<i>S. arsenophilum</i>	Aberjona watershed, MA, USA	ε-Proteobacteria	Lactate, pyruvate, H ₂ +acétate	As(V), NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , low O ₂
<i>S. barnesii</i>	Massie Slough, NV, USA	ε-Proteobacteria	Lactate, pyruvate, H ₂ +acétate	Se(VI), NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , As(V), Fe(III), fumarate, S(0), S ₂ O ₃ ²⁻ , low O ₂
<i>Aeromonas hydrophila</i> ATCC 7966	Canette de lait avec une odeur de poisson	γ - Proteobacteria	Glycerol	Se(VI), Fe(III), NO ₃ ⁻ , Co(III), fumarate
<i>Thauera selenatis</i>	Vallée San Joaquin, CA, USA	β - Proteobacteria	Acétate, glucose	Se(VI), NO ₃ ⁻ , O ₂
AK4OH1	Arthur Kill, NY, USA	γ - Proteobacteria	4-Hydroxybenzoate	Se(VI)
Ke4OH1	Réservoir Kesterton, CA, USA	γ - Proteobacteria	4-Hydroxybenzoate	Se(VI)

Diversité des bactéries respirant le sélénium (d'après Stolz et Oremland, 1999)

Zehr et Oremland (1987) ont étudié la capacité d'une bactérie sulfato-réductrice (BSR), *Desulfovibrio desulfuricans*, à réduire le sélénium afin de mettre en évidence le rôle probable des BSR dans l'immobilisation du sélénium dans des environnements riches en sulfates. Effectivement, cette bactérie est capable de réduction dissimilatrice du sélénate et du sélénite en Se(0) en présence d'une source de carbone mais la réduction du sélénate est inhibée par des concentrations élevées en ce composé (1 mM) ainsi qu'en présence de concentrations en sulfates supérieures à 10 mM probablement due à la compétition avec la réduction du sulfate.

Bacillus arsenicoselenatis et *Bacillus selenitireducens* sont deux bactéries isolées d'un lac alcalin et hypersalin (Mono Lake, USA). La première est capable de réduction dissimilatrice du Se(VI) en Se(IV) et la seconde est capable de réduire le Se(IV) en Se(0) (Switzer Blum et al., 1998). Ces deux souches bactériennes ont des taux de croissance optimum entre pH 8,5 à 10 pour des salinités comprise entre 24 à 60 g.l⁻¹ Nacala. *Bacillus selenitireducens* utilise des concentrations élevées en sélénate (10 mM) comme source d'accepteur d'électron pour sa croissance.

Une autre bactérie, *Bacillus* sp. SF-1, isolée d'un sédiment contaminé prélevé d'un drain de collecte d'effluent industriel, est capable de réduire le séléniate (20 mM) en Se élémentaire avec une accumulation transitoire de sélénite en condition anaérobie et en présence d'une source carbonée (Kashiwa et al., 2000). Mais cette réaction de réduction est ralentie par la présence d'arséniate et d'arsénite (préférentiellement

utilisés) et est inhibée par la présence de nitrates (10mM) qui sont eux aussi réduits préférentiellement. Par contre, la présence de sulfates même à des concentrations élevées (20mM) n'a pas d'effet sur la réduction.

Ike et al. (2000) ont isolé, à partir d'échantillons d'eaux, 3 bactéries identifiées apparentées aux espèces *Pseudomonas stutzeri* et *Pseudomonas fluorescens*. Celles-ci possèdent une activité sélénite-réductrice plus faible que leur activité sélénate-réductrice résultant en une accumulation de sélénite dans le milieu. De plus, la présence de concentration de l'ordre de 2 mM de sélénite inhibe complètement leur activité sélénite-réductrice.

Parmi les facteurs affectant la réduction du sélénium en Se(0), Zhang et al. (2003) ont montré que 95% du Se(VI) était réduite en Se(0) par *Enterobacter taylorae* dans des eaux de drainage agricoles dont la salinité est comprise entre 50-75 dS.m⁻¹, la concentration en nitrates comprise entre 5-50 mg.l⁻¹. La même équipe a isolée d'un sédiment contaminé en sélénium la bactérie *Citrobacter freundii* qui est réduit le Se(VI) en Se(0) en 5 jours d'incubation mais dans une faible gamme de concentration (500-4500 µg.l⁻¹) en présence de sources carbonées telles que l'extrait de levure et de glucose (Zhang et al., 2004).

Toujours dans des eaux de drainage agricole contaminées (Westlands Water district, San Joaquin Valley, USA), Siddique et al. (2005) ont isolé une communauté de 43 bactéries sélénate et sélénite réductrices. La plupart de ces bactéries appartiennent à la famille des *Enterobacteriaceae* (*Enterobacter*, *Escherichia*, *Klebsiella*, *Serratia*, *Kluyvera*), certaines sont identifiées comme étant des *Brevundimonas*, *Sphingomonas*, *Pseudomonas*, *Arthrobacter*. Parmi les bactéries identifiées, la majorité des bactéries sont capables de réduire le sélénite en Se(0) mais peu d'entre elles réduisent le sélénate en sélénite.

Chez une bactérie présente dans les sols contaminés par des radio-isotopes, *Ralstonia metallidurans* CH34, le sélénite est d'abord transformé via la voie assimilatrice en composé alkyké qui est lentement réduit en Se(0) (Sarret et al., 2005).

Dans un bassin d'évaporation fortement contaminé par du sélénium (11,2 mg.kg⁻¹) dénommé Lost Hills (San Joaquin Valley, USA), des bactéries du genre *Bacillus* capables de réduire soit le Se(IV) soit le Se(VI) en Se(0) ont été isolées des sédiments (Siddique et al., 2006). La réduction du sélénium se produit uniquement en présence d'un apport organique et est corrélée avec une diminution du potentiel d'oxydo-réduction significative (350 mV à 0-50 mV). *Halomonas pacifica* et *Staphylococcus warneri* ont aussi été identifiées comme des bactéries sélénite- réductrices.

A partir d'échantillons de sédiments prélevés dans des régions non contaminées d'Inde et du New Jersey, 4 nouvelles espèces bactériennes sélénate réductrices ont été isolées (Narasingarao et Haggblom, 2007). Ces espèces appartiennent à des genres non répertoriés comme contenant des bactéries Se-réductrices (*Chrysiogenetes*, *Deferribacteres*, *Malonomonas*, *Pelobacter*, *Desulfuromusa*).

Huit souches bactériennes ARI 1 à 8 ont été isolées de sols ou eaux contaminés par du Se provenant de sites industriels de différentes régions d'Inde (Ghosh et al., 2008). Ces bactéries appartiennent aux genres *Achromobacter*, *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Delftia* et *Enterobacter* et possèdent une forte tolérance à des concentrations élevées en sélénite et séléniat comprises entre 300 à 600 mM (sélénite) et 650 à 700 mM (séléniat).

- **Conditions aérobies**

Certaines espèces bactériennes sont capables de réduire les formes oxydées du sélénium en conditions aérobies ou de micro aéroophile.

C'est le cas de *Stenophotrophomonas maltophilia* est capable de réduire les oxyanions SeO_4^{2-} et SeO_3^{2-} à des concentrations de 0,5mM en Se^0 en 24 heures mais seulement en conditions de microaérophilie (0,05 mg O_2 dissous.l⁻¹) (Dungan et al., 2003). Du fait de son potentiel redox plus élevé, le séléniat est réduit avant le sélénite (intermédiaire transitoire) pour former le Se^0 . Cette bactérie n'est pas capable d'utiliser le séléniat et le sélénite comme accepteurs terminal d'électrons et nécessite la présence de sources carbonées (extrait de levure, acétate) pour sa croissance et serait de ce fait un mécanisme de détoxification. De plus, cette bactérie est capable de convertir les oxyanions en composés séléniés volatiles comme le DMSe (diméthyl séléniide), le DMSeS (sulfure de sélénium diméthylé) et le DMDSe (diméthyl diséléniide) (Dungan et al., 2003).

Ainsi, Hunter et Manter (2008) ont isolé une souche bactérienne *Tetrathlobacter kashmirensis* d'un échantillon de sol de la région de Parlier en Californie (USA) qui est capable de réduire le sélénite en $\text{Se}(0)$ en conditions aérobie uniquement mais tolère des concentrations élevée en séléniat (64mM). Le séléniat, même à des concentrations de 64mM n'a pas d'effet significatif sur la croissance de *T. kashmirensis* contrairement au sélénite dont la présence à des concentrations de 16mM entraîne une réduction de 50% de la croissance bactérienne et induit des changements morphologiques de la bactérie.

Enfin, la bactérie anaérobie facultative *Shewanella* sp. HN-41 est capable de respirer le Se à des concentrations de 1mM en conditions anaérobie (N_2 : 100%) ou en présence d'un mélange N_2/O_2 (80/20 %). Dans ce dernier cas, la réduction se produit lorsque l'oxygène est complètement consommé (Lee et al., 2007).

- **Biochimie**

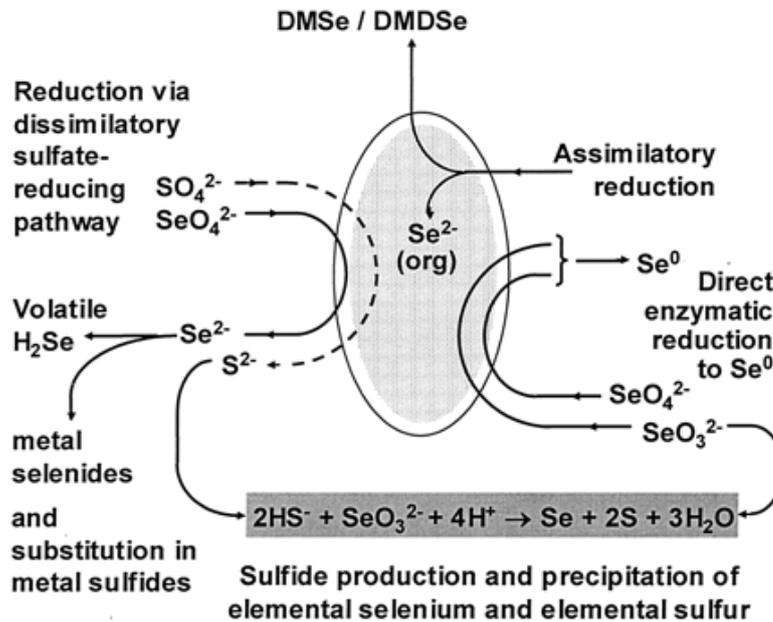
Les bactéries réductrices du sélénium possèdent des enzymes hautement spécifiques qui ne sont pas inhibées par la présence de nitrates, nitrites ou de sulfate (Lenz et Lens, 2009). Ces microorganismes tolèrent des concentrations en sélénium comprise entre 5 $\mu\text{g.l}^{-1}$ et 2000 $\mu\text{g.l}^{-1}$ en transformant cet élément par des réactions d'oxydo-réduction et par conversion des espèces inorganiques en composés organiques par méthylation (Chasteen et Bentley, 2003).

Les études biochimiques ont été limitées à 4 espèces :

- *Thauera selenatis* est une bactérie, isolée d'eaux usées dans la vallée San Joaquin (Californie), qui est capable de réduire le séléniate en sélénite avec le nitrate et d'oxygène comme source alternative d'accepteur d'électrons et l'acétate comme source de carbone. L'enzyme respiratoire de la réduction du séléniate de *Thauera selenatis* a été isolée, purifiée et les gènes codant pour cette réductase ont été clonés et séquencés (Stolz et al., 2002). Il s'agit d'une enzyme péri plasmique comportant 3 sous unités de 96, 40 et 23 kDa et a un K_m apparent de $16\mu\text{M}$. De plus, cette enzyme est substrat spécifique car elle réduit uniquement le séléniate en sélénite. La réduction du sélénite est ensuite achevée par l'enzyme, nitrite réductase.
- *Sulfurospirillum barnesii* réduit le Se(VI) en Se(IV) en présence de lactate. L'enzyme de *S. barnesii* est membranaire et possède une spécificité au substrat plus large que celle de *T. selenatis*, car elle possède une activité en présence de nitrate, thiosulfate et fumarate (Stolz et Oremland, 1999). Son K_m apparent est de $12\mu\text{M}$.
- *Enterobacter cloacae* SLD1a-1, qui est une bactérie anaérobie facultative réductrice du séléniate et du sélénite, qui a été isolée des eaux de drainages agricoles de la vallée de San Joaquin. Elle possède une séléniate réductase membranaire : elle contient un hème molybdène, un non-hème Fer comme constituants de substitution et un cytochrome de type *b* dans le complexe actif. L'expression de l'enzyme serait régulée par le gène *fnr* (fumarate nitrate réduction régulateur) (Yee et al., 2007) car une croissance en présence de nitrates inhibe l'activité séléniate réductase.
- *Bacillus* sp. STG-83 est une bactérie anaérobie capable de croître en utilisant le séléniate comme accepteur d'électron (Etehad et al., 2009). L'enzyme séléniate réductase est substrat spécifique c'est-à-dire qu'elle est capable de réduire uniquement le séléniate et le sélénite en sélénium élémentaire. Les constantes cinétiques pour la réduction du séléniate sont les suivantes K_m $3,24\text{mM}$ et V_m $2,7\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$ de protéines et celles pour la réduction du sélénite sont $10,9\text{mM}$ et $1,6\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}\text{mg}^{-1}$ de protéines.

B.2.2. Réduction indirecte du sélénium

Les bactéries sulfato-réductrices (BSR) possèdent la capacité enzymatique de réduire le sélénite en concentrations nanomolaires en sélénium élémentaire via différentes voies : voie dissimilatrice, voie assimilatrice et par réduction directe du Se en Se^0 (Hockin et Gadd (2003). Les auteurs ont mis en évidence qu'un biofilm formé à partir de *Desulfomicrobium norvegicum* prélevé dans un sédiment de l'estuaire de la rivière de Tay (Angleterre) était capable de précipiter du Se^0 en condition sulfato-réductrices. De plus, les analyses DRX des précipités ont montrés que ceux-ci étaient présents à la surface du biofilm et seraient formés par voie abiotique. De plus, les granules d'un diamètre de $1\mu\text{m}$ contiendraient du sélénium et du soufre dans un rapport atomique relatif de Se/S 1 :1,5. Enfin, les BSR sont aussi capables de la formation d'espèces méthylées comme le DMS₂Se et le DMDSe.



Modèle actuel des transformations du sélénium par les bactéries sulfato-réductrices (d'après Hockin et Gadd, 2003). DMSe, dimethyl selenide; DMDSe, dimethyl diselenide.

La réduction du sélénium sous ses formes oxyanioniques est aussi réalisée par les sulfures produits lors des mécanismes de réductions dissimilatrices chez les BSR.

B.2.3. Constantes cinétiques

De plus, la réduction biologique du séléniate se produit dans des environnements chimiques variés. La constante de vitesse est rapide et peut atteindre des valeurs de 2 h⁻¹.

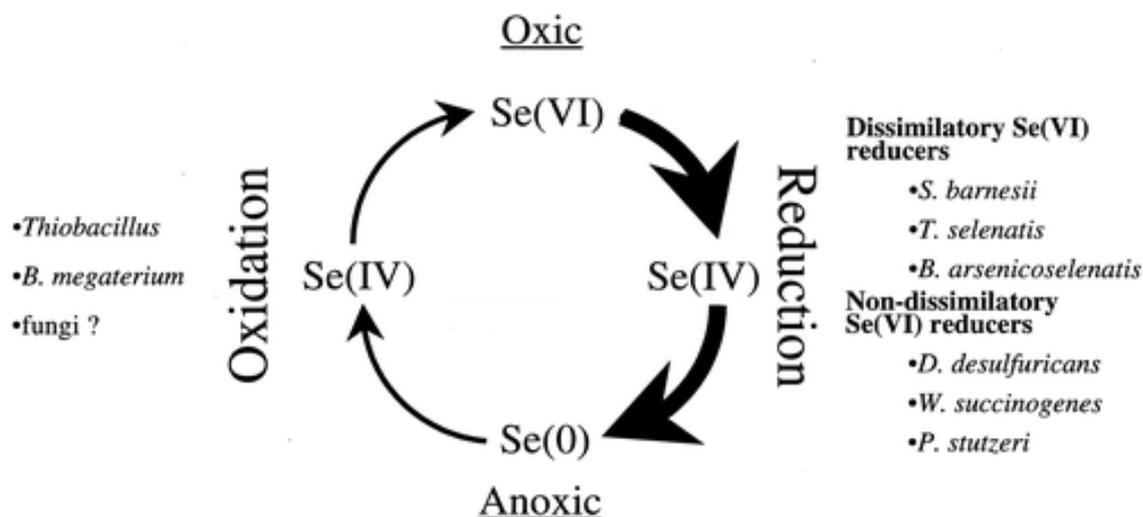
La vitesse de réduction dissimilatrice du séléniate (DSeR) suit la loi cinétique de Michaelis-Menten et le K_m apparent est compris entre 7,9 et 720 mM pour des sédiments de surface de pH (7,1 à 9,7) et salinité (1 à 320 g.l⁻¹) variés (Steinberg et Oremland, 1990). Ils ont aussi mis en évidence une corrélation entre l'activité dénitrifiante et la réduction biologique du séléniate dans les sédiments étudiés ainsi qu'une inhibition de la DSeR par des concentrations en nitrates et nitrites de 20 μmol.ml⁻¹ de sédiment mettant en évidence une activité DSeR chez les bactéries dénitrifiantes.

B.2.4. Oxydation du sélénium : mécanisme de mobilisation

Le sélénium Se(0) va rester immobilisé dans les sédiments tant que les conditions anoxiques sont maintenues. Mais des changements hydrologiques, qui vont entraîner un abaissement de la nappe voire assécher les sédiments contaminés par le Se(0) ou altérer le sous-sol contenant du Se(0), vont permettre une exposition des sols et des sédiments à l'oxygène atmosphérique. Dans ces conditions, le Se(0) sera susceptible d'être ré oxydé pour former les oxyanions mobiles (Dowdle et Oremland, 1998). Mais

les vitesses de réaction d'oxydation du Se(0) sont 3 à 4 fois plus faible que celles des réactions de réduction dissimilatrice dans des sédiments anoxiques. Les auteurs ont ainsi identifié des bactéries hétérotrophes des genres *Leptothrix*, *Bacillus*, et des bactéries chimioautotrophes du genre *Thiobacillus*.

D'après Dowdle et Oremland (1998), le mécanisme d'oxydation serait constitutif et dépendant d'une source organique de donneur d'électron (lactate, glucose) plutôt que du Mn(II) et du Fe(II) pour les bactéries hétérotrophes. Dans le cas des bactéries du cycle du soufre, l'oxydation du Se(0) serait réalisée par les enzymes impliquées dans la génération d'énergie à partir des composés soufrés réduits.



Cycle redox du sélénium dans la nature (d'après Dowdle et Oremland, 1998). Les constantes de vitesse de la réduction du Se(VI) étant 3 à 4 fois élevée que celles de l'oxydation du Se(0), les flèches du cycle de réduction du Se sont en gras.

Le couplage oxydation de l'arsénite et réduction du séléniate a été récemment mis en évidence chez la bactérie ML-SRAO (apparentée au genre *Bacillus*) isolée du lac hyper salin Mono Lake (USA) selon la réaction suivante (Fisher et Hollibaugh, 2008) :



L'importance écologique de ce couplage n'est pas encore bien connu dans le cas du lac Mono Lake mais ce processus peut être pris en compte comme un autre mécanisme de mobilisation de l'arsenic et du sélénium et est susceptible d'exister dans d'autres environnements naturels ou pollués.

B.2.5. Réduction du Se(0) en Se(-II)

Une bactérie alcalinophile selenium-respiratrice, *Bacillus selenitireducens*, qui possède la capacité d'utiliser l'arséniate, le nitrate ou le fumarate comme accepteur d'électron, est capable de réduire le Se(0) en Se(-II) (Herbel et al., 2003). Des expériences en milieu liquide en condition anaérobie et en présence de lactate (source de carbone)

montre que cette production est biphasique avec une production initiale rapide suivie par une phase beaucoup plus lente couplée à un arrêt de la croissance et de la disponibilité en source de carbone (Herbel et al., 2003).

Les auteurs ont aussi observé que la capacité à réduire le sélénium élémentaire en séléniure était associée à la réduction dissimilatrice du Se(IV) en Se(0) mais pas à celle de la réduction du Se(VI) (Herbel et al., 2003). Cette capacité de certaines bactéries à réduire le Se(0) en séléniure dans les sédiments anaérobies pourraient être à l'origine des espèces séléniées présentes dans les roches sédimentaires.

B.2.6. Méthylation du sélénium

La volatilisation et la méthylation sont des processus majeur du cycle biogéochimique du Se dans les environnements terrestres et aquatiques. La méthylation du sélénium spontanée est observée dans des boues usées aqueuses et des extraits de sols biologiquement actifs, reflet d'une origine microbienne. Ce processus a aussi été mis en évidence dans de nombreux environnements non contaminés après dopage avec des composés séléniés organiques ou inorganiques mettant en évidence son caractère ubiquiste. Les espèces volatiles du sélénium identifiées dans l'environnement sont listées dans l'illustration ci-dessous. Le diméthylséléniure (DMSe) apparaît comme étant l'espèce volatile majoritaire émise dans l'air

Des voies de méthylation des oxyanions de Se en DMSe ont été proposées et des intermédiaires ou précurseurs de la méthylation ont été identifiés dans les sols (diméthylsélésones, méthanséléniol, sélénométhionine, méthylséléniométhionine) (Zhang et Frankenberger, 2000).

L'activité de la glutathione et d'autres espèces réduites (dithiothreitol) avec le sélénium va créer un certain nombre d'intermédiaires. Ainsi, la sélélocystéine peut être réduite par une glutathione réduite via le complexe sélélocystéine-glutathione sélényl sulfide (Stolz et al., 2002).

Composés	Formule	Abbréviation
diméthylséléénide	$(\text{CH}_3)_2\text{Se}$	DMSe
diméthyldiséléénide	$(\text{CH}_3)_2\text{Se}_2$	DMDSe
diméthyl séléényl sulfide	$(\text{CH}_3)_2\text{SeS}$	DMSeS
diméthylséléénoxyde	$(\text{CH}_3)_2\text{SeO}$	DMSeO
diméthylséléénone	$(\text{CH}_3)_2\text{SeO}_2$	DMSeO ₂
diméthylséléénoniopropionate	$(\text{CH}_3)_2\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	DMSeP
méthylséléénométhionine	$(\text{CH}_3)_2\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	MSemet
méthylséléénocysteine	$\text{CH}_3\text{SeCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	MSecys
méthanséléénol	CH_3SeH	MSeI
séléénométhionine	$\text{CH}_3\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	Semet
triméthylséléénonium	$(\text{CH}_3)_3\text{Se}^+$	TMSe

Liste des composés organoséléniés.

Une bactérie apparentée à l'ordre des *Cytophagales* et au genre *Halomonas* a été isolée d'un bassin d'évaporation hypersalin contaminé par du sélénium (San Joaquin Valley, USA) et est capable de réduction assimilatrice du Se en SeMet qui serait ensuite méthylé en Se-méthylséléénométhionine pour former du DMSe (De Souza et al., 2001). Cette bactérie tolère des concentrations en séléniate de 2M et volatilise le Se à des vitesses élevées ($1,65 \mu\text{g Se.g protéine}^{-1}.\text{h}^{-1}$) par rapport à d'autres organismes comme *Aeromonas* dont la vitesse est 100 fois plus faible.

Des bactéries capables de produire des dérivés méthylés du sélénium ont été isolées d'un aquifère non contaminé (Vosges, France). Les auteurs ont mis en évidence que la présence de ces formes méthylées étaient liées à l'expression d'une enzyme, la thiopurine méthyltransférase (b TPMT). Sept bactéries possédant le gène *tpm* codant pour cette enzyme ont été identifiées (*Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas syringae*, *Pseudomonas stutzeri*, *Vibrio cholerae*, *Bacillus pertussis*, *Synechocystis*, P-Hsa.28). La recherche de la présence de ce gène et son expression dans un environnement donné serait un indicateur de réactions de méthylation du sélénium (Ranjard et al., 2003).

C. Conclusion

La solubilité du sélénium est largement contrôlée par son état d'oxydo-réduction. Tandis que les formes oxydées du sélénium (séléniate Se+IV et sélénite Se+VI) sont

solubles dans une large gamme de conditions géochimiques, le Se^0 et le Se^{2-} ont des solubilités très faibles.

De nombreuses bactéries sont capables de respirer le séléniate ou le sélénite et de l'ordre de 16 espèces bactériennes et archaea ont été décrites dans la littérature comme étant capables de croître en couplant l'oxydation des substrats organiques à la réduction dissimilatrice des oxyanions (sélénite et séléniate). Le Se élémentaire produit est stocké sous forme de granules soit dans le cytoplasme, soit à la surface des cellules dans une gangue d'exopolysaccharide sécrétée lors du mécanisme de résistance. De plus, la réduction du sélénium par les sulfures produits par la réduction dissimilatrice par les bactéries sulfato-réductrices a aussi été mise en évidence.

D'un autre côté, certains microorganismes sont capables d'oxyder le Se^0 ou les sélénides pour former du sélénite et du séléniate. Mais cette réaction est considérée comme ayant une cinétique 1000 fois plus lente que celle des processus de bio-réduction.

Enfin, les formes organiques du sélénium sont immobilisées dans la matière organique via l'assimilation microbienne dans les acides aminés et les protéines et mobilisées dans l'atmosphère via la méthylation biologique.



**Centre scientifique et technique
Service EAU/AVD**

3, avenue Claude-Guillemin
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34