Document public

Synthèse opérationnelle de l'étude de l'origine du sélénium et compréhension des processus dans les eaux souterraines du bassin Seine-Normandie

Rapport final

BRGM/RP-60061-FR
juillet 2011

eau seine NORMANDIE

Géosciences pour une Terre durable
brgm

Document public

Synthèse opérationnelle de l'étude de l'origine du sélénium et compréhension des processus dans les eaux souterraines du bassin Seine-Normandie

Rapport final

BRGM/RP-60061-FR
juillet 2011

Projet de recherche réalisée dans le cadre de l'accord de coopération entre l'AESN et le BRGM 2008

L. Gourcy

Vérificateur :	**Approbateur :**
Nom : A. Blum	Nom : N. Dorfliger
Date : 22-juillet-2011	Date : 25/07/2011
Signature :	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.

eau seine NORMANDIE

Géosciences pour une Terre durable
brgm

Mots clés : sélénium, eau souterraine, bassin de Paris

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante : **Gourcy L.** (2011) - Synthèse opérationnelle de l'étude de l'origine du sélénium et compréhension des processus dans les eaux souterraines du bassin Seine-Normandie. Rapport final. BRGM/RP-60061-FR, 53 p., 15 ill.

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

Synthèse

Le sélénium est un élément essentiel au bon fonctionnement du métabolisme humain, néanmoins son déficit ou son excès provoque des perturbations de l'état sanitaire (Rayman, 2000) des populations. La marge de sécurité entre l'apport toxique potentiel et le niveau nutritionnel requis est inconnue.

En France de fortes concentrations en sélénium se retrouvent de manière généralisée sur une vingtaine de départements, dont les départements de Seine-Normandie de l'Aube, de l'Eure-et-Loir, de l'Essonne, du Loiret, de la Marne, de l'Oise, de la Seine-et-Marne et des Yvelines (Brenot et al., 2007). Une étude financée par l'Agence de l'eau Seine-Normandie et le BRGM a ainsi été menée sur la période 2008-2011 afin de démontrer un fond géochimique naturel pour cet élément sur le bassin et comprendre les variations spatiales et temporelles des concentrations dans les eaux souterraines.

Le rapport final du projet est disponible sur le site internet du BRGM (Gourcy et al., 2011, rapport BRGM/RP-59445-FR).

Cette synthèse opérationnelle vise à proposer des recommandations pour la gestion de la ressource en eaux souterraines dans les secteurs à fond géochimique élevée en sélénium du bassin Seine-Normandie.

La synthèse s'articule autour de 5 grands chapitres ; les exigences réglementaires, les traitements disponibles, l'état des lieux des connaissances sur les origines et les teneurs en sélénium dans les eaux de surface, les eaux souterraines et les roches sur le bassin de Paris et une étude régionale des modes d'enrichissement en sélénium et localisation des ouvrages et eaux de surface présentant des concentrations élevées en sélénium.

En conclusion sont données des recommandations pour la gestion qualitative de la ressource en eau souterraine présentées par secteurs géographiques puis regroupées par thématique ; l'installation de nouveaux forages, l'exploitation des forages et le traitement des résidus séléniés.

Sommaire

1. Contexte de l'étude.....9

2. Les exigences réglementaires.....13

2.1. LES EXIGENCES REGLEMENTAIRE POUR L'EAU POTABLE 13

2.2. LES EXIGENCES REGLEMENTAIRES DANS LE DOMAINE DE L'EAU.....14

2.3. LES EXIGENCES REGLEMENTAIRES POUR LES BOUES D'EPURATION..15

3. Etat des lieux et des connaissances sur les origines et les teneurs en sélénium des eaux souterraines, eaux de surface, roches et sols 17

3.1. LES DIFFERENTES FORMES DU SELENIUM 17

3.2. LES SOLS 18

3.3. LES ROCHES.....19

3.4. LES EAUX DE SURFACE 20

3.5. LES EAUX SOUTERRAINES.....22

4. Les traitements disponibles pour réduire les concentrations en sélénium dans les eaux.....25

5. Etude régionale des modes d'enrichissement en sélénium et localisation des ouvrages et eaux de surface présentant des concentrations élevées en sélénium 29

5.1. LES DIVERS MODES POSSIBLES D'ENRICHISSEMENT.....29

5.2. LOCALISATION DES SECTEURS ETUDIES 32

5.3. SUD DU BASSIN DE PARIS – GRANDE BEAUCE DU LOIRET.....32

5.4. CENTRE-SUD DU BASSIN – HUREPOIX – DEPARTEMENT DE L'ESSONNE34

5.5. SUD- OUEST DU BASSIN – HUREPOIX – DEPARTEMENTS EURE-ET-LOIR ET YVELINES.....37

5.6. EST DU BASSIN DE PARIS – BRIE CHAMPENOISE - DEPARTEMENTS DE L'AUBE, LA MARNE ET LA SEINE-ET-MARNE 38

5.7. NORD – EST DU BASSIN DE PARIS – MONTAGNE DE REIMS, DEPARTEMENT DE LA MARNE 41

5.8. EST DU BASSIN DE PARIS : LA BRIE EN SEINE-ET-MARNE 43

5.9. NORD DU BASSIN DE PARIS – LE CLERMONTOIS, DEPARTEMENT DE L'OISE 44

6. Recommandation pour l'installation et l'exploitation de forages dans les différents secteurs étudiés présentant un fond géochimique élevé en sélénium 47

6.1. REALISATION DE NOUVEAUX OUVRAGES 47

6.2. EXPLOITATION DE FORAGES 48

6.3. TRAITEMENT DE RESIDUS SELENIES 49

7. Bibliographie 51

Liste des illustrations

Illustration 1 : Diagramme Eh-pH pour les espèces du sélénium 18

Illustration 2 : Localisation des échantillons de roches sur le log stratigraphique du bassin de Paris et concentrations en sélénium mesurées dans les échantillons (en $mg.kg^{-1}$) 20

Illustration 3 : Distribution des concentrations maximum en sélénium (en $\mu g.l^{-1}$) dans les eaux de surface du bassin de paris (données AESN) 22

Illustration 4 : Concentrations maximales (en $\mu g.l^{-1}$) 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) 23

Illustration 5 : Exemple de l'oxydation par dénoyage d'horizons réducteurs à pyrite/matière organique 29

Illustration 6 : Forage de Morainville (02921X0069/FE) - localisation des faciès réducteur sur la stratigraphie et indication des niveaux statiques et dynamiques 30

Illustration 7 : Exemple de réinfiltration d'eaux ayant lessivé les sulfures ou niveaux argileux et riche en matières organiques d'une nappe perchée 31

Illustration 8 : Localisation des secteurs d'étude (rectangles rouges) 32

Illustration 9 : Localisation des forages en Grande Beauce et indication des concentrations maximales en sélénium des eaux souterraines et de surface 34

Illustration 10 : Localisation des forages de l'Hurepoix en Essonne et indication des concentrations maximales en sélénium dans les eaux souterraines et de surface 36

Illustration 11 : Localisation des forages de l'Hurepoix en Yvelines et Eure-et-loir et indication des concentrations maximales en sélénium dans les eaux souterraines et de surface....38

Illustration 12 : Localisation des forages de la Brie Champennoise (Aube, Marne et Seine-et-Marne) et indication des concentrations maximales en sélénium dans les eaux souterraines et de surface....40

Illustration 13 : Localisation des forages de la Montagne de Reims (Marne) et indication des concentrations maximales en sélénium mesurées à ces points....42

Illustration 14 : Localisation des forages de la Brie en Seine-et-Marne et indication des concentrations maximales en sélénium mesurées dans les eaux souterraines et de surface....44

Illustration 15 : Localisation des forages du Clermontois dans l'Oise et indication des concentrations maximales en sélénium mesurées dans les eaux souterraines et de surface....45

1. Contexte de l'étude

Le sélénium est un élément essentiel au bon fonctionnement du métabolisme humain, néanmoins son déficit ou son excès provoque des perturbations de l'état sanitaire des populations (Rayman, 2000). La marge de sécurité entre l'apport toxique potentiel et le niveau nutritionnel requis est inconnue.

Les besoins nutritionnels moyens (BNM) concernent l'individu tandis que les apports nutritionnels conseillés se réfèrent à une population, dans les deux cas en bonne santé. Le besoin nutritionnel est la quantité de nutriment nécessaire pour le bon fonctionnement de l'organisme. L'apport nutritionnel conseillé (ANC) pour un nutriment donné est défini comme le besoin nutritionnel moyen (BNM) auquel sont ajoutés deux écarts types de 15 % chacun, de façon à assurer la couverture des besoins de la quasi-totalité de la population (97,5%).

Pour le sélénium, l'ANC est de 60 $\mu g.j^{-1}$ pour les hommes et 50 $\mu g.j^{-1}$ pour les femmes alors que le BNM est de 46,2 $\mu g.j^{-1}$ pour les hommes et de 38,5 $\mu g.j^{-1}$ pour les femmes (source ANSES).

Bon nombre d'aliments (dont l'eau de consommation) sont sources de sélénium ; l'intensité de leur charge en sélénium dépend fortement du niveau de sélénium contenu localement dans les sols, lequel varie énormément à travers le monde (WHO, 1986). Pour l'homme, les principales sources alimentaires de sélénium sont les poissons et les mammifères marins, les viandes, les œufs, les champignons et divers plats comestibles tels que les céréales (Dumont et al., 2006). Toutefois, une étude récente (Barron, 2007) a montré que dans les régions à fond géochimique élevé en sélénium les apports en cet élément se font principalement à travers l'eau de boisson. Ainsi, le statut humain en sélénium est directement lié à la richesse des sols et par voie de conséquence de l'eau d'alimentation (Barron, 2007). Selon la composition géologique du sous-sol, la teneur en sélénium dans un même aliment peut varier d'un facteur un à dix (Institute of Medicine, 2000) et les estimations de l'exposition au sélénium via l'alimentation peuvent sous ou surestimer l'apport parentérale (par voie d'absorption) de certaines populations en sélénium.

L'exposition aigue au sélénium à de fortes doses provoque nausées, vomissements, diarrhées aussi bien chez l'homme que chez l'animal lors de tests effectués en laboratoire pour ce dernier. L'exposition chronique peut provoquer certains symptômes cardiovasculaires, tels que tachycardies mais aucune anomalie d'électrocardiogramme n'est observée au sein de populations chroniquement exposées au sélénium. Des imprégnations orales chroniques à de hautes doses (1 à 20 fois la dose normale) peuvent produire chez l'homme ce que l'on nomme la sélénose, dont les effets majeurs sont d'ordre dermique et neurologique (ATSDR, 2003). Une étude récente (Vincenti et al. 2010) a montré également une association entre la consommation d'eau riche en sélénium (>1 $\mu g.l^{-1}$) et un risque relatif de sclérose latérale amyotrophique (maladie de Charcot) de 5,4. Plus la consommation de sélénium inorganique (forme SeVI, séléniate ou IV, sélénite par exemple) est importante et plus le risque serait important, de 2,1

pour une consommation d'eau de concentration inférieure à 10 µg.l^{-1} à 6,4 pour une consommation d'eau supérieure à 10 µg.l^{-1}.

D'autre part, de récentes observations de laboratoire effectuées sur des rats (Palmer and Olson, 1974; Ayaz et al., 2008) montrent la neurotoxicité du sélénium à partir d'une exposition faible (0,8 µg.l^{-1}). Plusieurs études ont montré que l'effet toxique du sélénium inorganique (sélénate ou sélénite) sur l'homme pouvait débuter même avec une exposition faible (Maraldi et al. 2010 ; Haldiman et al., 2006 ; Brtko et al., 1998). Il a ainsi été suggéré que les effets toxiques du sélénium pouvaient être cumulatifs et donc être reliés à la consommation sur de longues périodes de temps et pas seulement pour une exposition de court-terme.

En tant qu'élément trace essentiel chez l'animal et l'humain, le sélénium joue un rôle biologique très actif dans un nombre important de protéines, d'enzymes impliquées dans les mécanismes de défense des antioxydants, le métabolisme des hormones thyroïdiennes et le contrôle redox de réactions intracellulaires. Il existe peu d'éléments scientifiques de nature épidémiologique relatifs aux effets potentiels du sélénium (en termes de déficit ou d'excès) dans le développement fœtal et de l'enfant. Par ailleurs, le sélénium apparaît comme un nutriment clé dans la réaction envers le développement de la virulence du HIV et de l'inhibition de sa progression vers l'éclosion du SIDA. Il est également indispensable à la mobilité des spermatozoïdes. Par ailleurs, le sélénium peut protéger l'organisme vis-à-vis de certains toxiques potentiels (Huel et al., 2000). Le lien du sélénium avec le risque cardiovasculaire apparaît contradictoire.

Ainsi, la marge de sécurité entre l'apport toxique potentiel et le niveau nutritionnel requis est inconnue.

En France, l'arrêté du 10 août 1961 relatif aux eaux potables donne comme concentration limite en sélénium des eaux potables une valeur de 0,05 mg.l^{-1} (50 µg.l^{-1}). Ainsi, comme les concentrations en sélénium dans les eaux souterraines n'atteignent que très exceptionnellement ces valeurs, l'attention portée sur cet élément était peu importante.

Ce n'est qu'à partir des années 1980, avec d'abord la Directive du Conseil du 15 juillet 1980 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine (80/778/CEE) qui fixe à 10 µg.l^{-1} la concentration maximale en sélénium et son décret d'application du 3 janvier 1989 (décret 89-3) "relatif aux eaux destinées à la consommation humaine" qui fixe les normes françaises de qualité de l'eau du robinet, que l'attention commence à se porter sur cet élément dans les eaux naturelles. La directive cadre sur l'eau (Directive 2000/60/EC) et l'arrêté du 11 janvier 2007 basé sur la directive 98/83/CE confirment la limite de 10 µg.l^{-1} pour le sélénium dans les eaux destinées à la consommation.

En 1983 un rapport sur la qualité des eaux de 188 forages du département de la Seine-et-Marne (Campinchi et Mazenc, 1984) ne signale le dépassement du seuil maximal admissible pour le sélénium que pour 4 forages et indique qu'aux concentrations rencontrées (10 et 11 µg.l^{-1}) « il est à noter que dans la littérature on

considère comme non toxique une eau dont la concentration est inférieure à 0,1 $mg.l^{-1}$ (donc 100 $\mu g.l^{-1}$) ».

Depuis une vingtaine d'années le Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de France a été saisi, par les ARS (Agences Régionales de Santé), de plusieurs cas de contamination de captages publics par le sélénium. Diverses régions montrent un excédent de sélénium dans les eaux souterraines par rapport aux normes actuelles de potabilité (10 $\mu g.l^{-1}$). Le dépassement des normes de potabilité nécessite alors une demande de dérogations ; si le dépassement est fréquent cela conduit à l'arrêt de l'utilisation des forages concernés.

En France de fortes concentrations en sélénium se retrouvent de manière généralisée sur une vingtaine de départements, dont les départements de Seine-Normandie, de l'Aube, de l'Eure-et-Loir, de l'Essonne, du Loiret, de la Marne, de l'Oise, de la Seine-et-Marne et des Yvelines (Brenot et al., 2007). 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, une origine agricole par l'utilisation d'engrais séléniés ou une origine naturelle. Le présent projet a montré que, pour les forages et secteurs étudiés, le sélénium dans les eaux souterraines est d'origine naturel. La délimitation d'un fond géochimique naturel élevé (niveaux de concentration et processus physico-chimiques en jeu) est particulièrement importante pour l'application de la directive cadre sur l'eau et sa directive fille sur les eaux souterraines (directive 2006/118/CE du 12 décembre 2006).

Les limites de quantification pour les mesures de concentrations en sélénium total dans les eaux étaient jusqu'à présent très élevées, 5 à 10 $\mu g.l^{-1}$ soit l'équivalent de la limite de potabilité. Actuellement, les laboratoires sont plus performants et la limite de quantification (LQ) peut être facilement abaissée à 1 $\mu g.l^{-1}$ pour des analyses de routine. D'autre part, il n'existe pas de données de suivi de la qualité des eaux tenant compte de la spéciation du sélénium. Cette absence de données rend impossible la compréhension des processus amenant à de fortes concentrations en sélénium dans certains points d'eau.

Ainsi, un projet de recherche a été développé par l'Agence de l'eau Seine-Normandie et le BRGM afin de déterminer l'origine du sélénium dans les eaux souterraines et de mieux comprendre les variations spatiales et temporelles de cet élément dans le bassin de Paris. Les résultats complets de cette étude sont disponibles dans le rapport BRGM/RP-59445-FR.

2. Les exigences réglementaires

2.1. LES EXIGENCES REGLEMENTAIRE POUR L'EAU POTABLE

Les exigences de qualité de la directive 98/83/CE relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine, fondées en particulier sur les évaluations menées par l'Organisation mondiale de la santé, sont transposées en droit français dans le code de la santé publique. Cette directive définit une limite de qualité pour le sélénium dans les eaux destinées à la consommation humaine à 10 $\mu g.l^{-1}$.

En 2003, le Code de la Santé Publique (CSP) intègre le décret n°2001-1220 du 20 décembre 2001 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux minérales. Ce décret provient de la transposition de la directive européenne 98/83/CE du 3 novembre 1998. Cette concentration est reprise dans l'arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine, en France. Cette limite de qualité pour le sélénium est une exigence européenne que la réglementation nationale ne peut assouplir.

La circulaire DGS 2004/602 du 15 décembre 2004 relative à la gestion du risque sanitaire en cas de dépassement des limites de qualité des eaux destinées à la consommation humaine précise les conditions pour le paramètre sélénium : « en cas de dépassement de la limite de qualité (10 $\mu g.l^{-1}$), une dérogation peut être octroyée sous conditions. Pendant la période dérogatoire, une teneur maximale en sélénium dans l'eau comprise entre 10 et 40 $\mu g.l^{-1}$ peut être admise. Toutefois, l'octroi d'une dérogation doit impérativement être accompagné :

- d'une restriction de l'eau pour les usages alimentaires pour les enfants (moins de 4 ans) lorsque les teneurs en sélénium sont supérieures à 20 $\mu g.l^{-1}$,

- d'une recommandation à la population, de reconsidérer la consommation de compléments alimentaires à base de sélénium lorsque l'eau de distribution publique est utilisée pour des usages alimentaires… ».

Pour des teneurs en sélénium dans l'eau d'alimentation comprises entre 40 et 70 $\mu g.l^{-1}$, la demande de dérogation est soumise aux instances nationales d'expertise (ANSES). En cas de présence de sélénium à des teneurs supérieures à 70 $\mu g.l^{-1}$, aucune dérogation ne peut être accordée. La population est informée par la personne responsable de la production et de la distribution d'eau de ne pas utiliser l'eau du réseau public pour les usages alimentaires.

En tout état de cause, une dérogation ne peut être que temporaire (durée de 3 ans renouvelable au maximum 2 fois) et subordonnée, notamment, à la mise en place d'un plan d'actions pour réduire la teneur en sélénium en-deçà de 10 $\mu g.l^{-1}$.

Pour un usage industriel les concentrations en sélénium dans les eaux ne sont pas spécifiquement limitées.

Pour un usage d'irrigation, le sélénium ne fait pas partie des sels dont la concentration doit être contrôlée et limitée pour cet usage et selon le type de plantes cultivées. Toutefois divers articles soulignent l'importance de la toxicité potentiel du sélénium lors de l'utilisation d'eau à forte concentration en cet élément pour l'irrigation et certains pays comme le Maroc ont établi une limite de concentration en sélénium pour l'eau d'irrigation (20 $\mu g.l^{-1}$). Ces études concernent surtout le secteur de San Joaquin en Californie où les concentrations en sélénium dans les eaux de surface dépassent 100 $\mu g.l^{-1}$.

2.2. LES EXIGENCES REGLEMENTAIRES DANS LE DOMAINE DE L'EAU

La norme de qualité environnementale provisoire (NQEp) applicable aux eaux de surface concernant le paramètre sélénium est définie par la circulaire du 7 mai 2007 (circulaire 2007/23/DE/MAGE/BLPDI07/n°23) comme étant égale au bruit de fond géochimique + 1 $\mu g.l^{-1}$. La somme de la NQEp et du bruit de fond géochimique représente alors la concentration maximale admissible par le milieu. Le bruit de fond géochimique est estimé par une mesure de la concentration dans le milieu naturel telle que la pression anthropique soit la plus faible possible. La directive 2008/105/CE établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau (NQE) et modifiant la directive 2000/60/CE sera très prochainement transcrite en droit français. Cette directive, visant à réduire la pollution due aux substances prioritaires et d'arrêter ou de supprimer progressivement les émissions, les rejets et les pertes de substances dangereuses prioritaires ne place pas le sélénium parmi les éléments prioritaires et ne fixe donc aucune NQE pour cet élément.

La directive cadre sur l'eau (2000/60/CE) demande pour les eaux souterraines dans son article 5 et son annexe II de caractériser les masses d'eau souterraine notamment du point de vue chimique en distinguant les éléments d'origine naturelle et anthropique. Son arrêté d'application du 12 janvier 2010 reprend ces principes et celui du 17 décembre 2008 spécifie dans son article 4 la nécessité de prise en compte du fond géochimique dans la procédure d'établissement des valeurs seuils qui permettent de distinguer le bon état de l'état médiocre des masses d'eau souterraine.

L'arrêté du 17 juillet 2009 relatif aux mesures de prévention ou de limitation des introductions de polluants dans les eaux souterraines, en application de la directive fille eaux souterraines 2006/118/CE, fixe la liste des substances dangereuses considérées comme sources de pollution diffuses ou ponctuelles pouvant affecter les eaux souterraines de manière directe ou indirecte. Le sélénium est listé comme substance dangereuse.

Ainsi des teneurs élevées en sélénium, supérieures aux normes AEP (normes prises en général en tant que valeur seuil de bon état pour les eaux souterraines), doivent être étudiées afin de justifier de leur origine naturelle ou anthropique et influenceront ou non le statut de l'état chimique de la masse d'eau souterraine sur laquelle elles ont été mesurées.

2.3. LES EXIGENCES REGLEMENTAIRES POUR LES BOUES D'EPURATION

Le statut des boues d'épuration municipales est défini principalement par le décret 97-1133 du 8 décembre 1997 relatif à l'épandage des boues issues du traitement des eaux usées.

Selon ce décret, elles constituent un déchet au sens de la loi du 15 juillet 1975 sur les déchets. Toutefois, le même décret précise qu'elles ne peuvent être épandues sur les terres agricoles que si elles présentent un intérêt pour l'alimentation des cultures. A ce titre, les boues constituent également une matière fertilisante au sens de la loi 79-595 du 13 juillet 1979, mais sans que cela confère un nouveau "statut" aux boues d'épuration : celles-ci restent bien des déchets.

L'article R2224-16 du code de l'environnement interdit strictement le rejet de boues d'épuration dans le milieu aquatique. En revanche, sous certaines conditions, ces boues peuvent être épandues sur le sol. Ceci se fait sous un dispositif réglementaire constitué de cinq textes.

- le décret du 8 décembre 1997 relatif à l'épandage des boues de stations d'épuration qui fixe les conditions de l'épandage ;

- l'arrêté du 8 janvier 1998 sur l'épandage des boues de stations d'épuration qui précise les prescriptions techniques applicables ;

- la circulaire du 16 mars 1999 relative à l'épandage des boues de stations d'épuration urbaines ;

- la circulaire du 18 avril 2005, document d'aide à la mise en œuvre de la réglementation applicable à l'épandage des boues de stations d'épuration urbaines (régularisation des plans d'épandage, des capacités de stockage…) ;

- la loi sur l'eau et les milieux aquatiques (LEMA) du 30 décembre 2006.

Les boues sont assimilées à des déchets au regard de la loi du 15 juillet 1975 (art. 2 du décret de 1997) ; l'exploitant des ouvrages de collecte et de traitement des eaux usées, considéré comme le producteur des boues (art. 5 du décret), est ainsi pleinement responsable de leur élimination. A ce titre, et préalablement à tout épandage (qui ne peut d'ailleurs être envisagé que s'il présente un intérêt agronomique : art.6 du décret), il lui revient :

- de réaliser une étude préalable (art. 8 du décret) définissant l'aptitude des sols à l'épandage, les modalités techniques de sa réalisation incluant les ouvrages de stockage, les périodes et matériels d'épandage, et la filière de secours en cas d'empêchement. Le contenu de l'étude est détaillé à l'article 2 de l'arrêté ;

- de tenir à jour un registre (art. 9 du décret et 17 de l'arrêté de 1998) attestant de la qualité des boues et du suivi des épandages, et de le conserver pendant dix ans ;

- de transmettre au préfet le programme prévisionnel des épandages, le suivi du bilan agronomique de chaque campagne annuelle ainsi que la synthèse des informations consignées sur le registre d'épandage (art.10 du décret de 1997).

Toute boue ne peut pas être épandue. Les boues de curage, boues primaires ou physico-chimiques, matières de vidange sont autorisées selon certaines restrictions. Ainsi les teneurs maximales admissibles en éléments-traces dans les boues sont limitées. Toutefois le décret du 8 décembre 1997, complété par l'arrêté du 8 janvier 1998, définissant les obligations qui s'imposent au producteur de boues en sa qualité de "propriétaire" du déchet, n'a pas fixé de valeurs limites pour le sélénium comme indicateurs de la qualité réglementaire des boues d'épuration destinées à l'épandage agricole. Seul un flux cumulé maximum total sur 10 ans apporté par les boues pour les pâturages seulement est fixé à 1200 $g.ha^{-1}$ (0,12 $g.m^{-2}$).

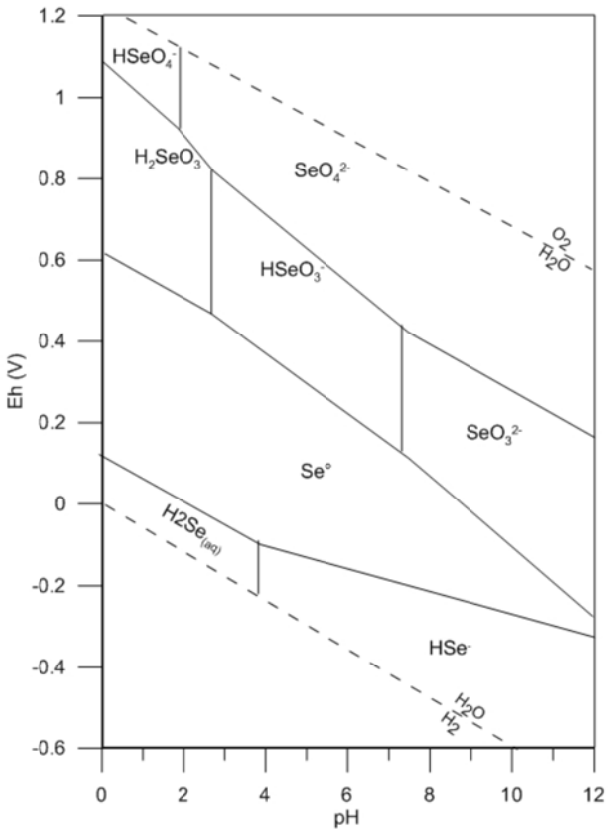
3. Etat des lieux et des connaissances sur les origines et les teneurs en sélénium des eaux souterraines, eaux de surface, roches et sols

3.1. LES DIFFERENTES FORMES DU SELENIUM

Le sélénium peut se trouver sous les degrés d'oxydation -2 (séléniure, H_2Se, HSe^-, Se^{2-}), 0 (sélénium élémentaire), +4 (sélénite, H_2SeO_3, $HSeO_3^-$, SeO_3^{2-}) et +6 (sélénate ou séléniate, H_2SeO_4, $HSeO_4^-$, SeO_4^{2-}) ainsi que sous divers composés organiques.

Aux degrés d'oxydation négatifs correspondent les hydrures, gaz volatils, et les sulfures où le sélénium se substitue au soufre. Le sélénium se trouve aussi en substitution au soufre dans les pyrites FeS, pyrrhotite $Fe_{1-x}S$, chalcopyrite $CuFeS_2$ ou sous forme de clausthalite (PbSe), naumannite (AgSe),…. Le sélénium élémentaire se trouve sous forme amorphe. Au degré d'oxydation *+4*, se trouve l'acide sélénieux SeO_3^{2-} ou $HSeO_3^-$. Le sélénium est adsorbé sous forme d'oxyanions sur les argiles et oxyhydroxydes (Fe et Mn). Au degré d'oxydation +6 se rencontrent les acides séléniques H_2SeO_4, qui s'associent avec d'autres éléments pour donner les séléniates, sels relativement solubles dans l'eau et isomorphes des sulfates. En solution, les espèces sont SeO_4^{2-}. Dans les roches on peut trouver par exemple l'association $CaSeO_4$.

La mobilité du sélénium et notamment la mise en solution du sélénium des roches dépend fortement de la forme chimique sous laquelle il se trouve. La solubilité et la mobilité des formes du sélénium dépendent aussi fortement des conditions de pH et d'oxydo-réduction (Eh). Sur le bassin de Paris, les mesures de Eh et pH effectuées en 2008-2011 indiquent (Illustration 1) que le sélénium devrait principalement se trouver sous la forme Se(IV). Les mesures de spéciation du sélénium indiquent au contraire que c'est la forme Se(VI) qui domine. Dans les conditions classiques pour les eaux souterraines de pH et d'oxydo-réduction le sélénium se retrouve principalement sous la forme séléniate [$HSeO_4^-$, $Se^{+VI}O_4^{2-}$], Se(VI), la forme la plus oxydée du Se, très soluble et peu adsorbée. Les sélénites [$HSeO_3^-$, $Se^{+IV}O_3^{2-}$], Se(IV), peuvent également se trouver dans les eaux souterraines sous conditions légèrement moins oxydante (Eh=300 à 500 mV et pH=7). Se(IV) est la forme la plus facilement adsorbée par les hydroxydes de fer et les argiles et peut donc former des complexes de surface stables et peu solubles. Dans des milieux réducteurs ou faiblement oxydants (zones humides par exemple), la présence de sélénium élémentaire Se(0) et séléniure Se(-II) est possible. En France les quelques analyses effectuées (Souni, 1988 ; Chabart et al., 2006 ; Veolia Eau communication personnelle) indiquent uniquement la présence de Se(VI) dans les eaux souterraines exploitées.



Source : Plant et al., 2005

Illustration 1 : Diagramme Eh-pH pour les espèces du sélénium

3.2. LES SOLS

Les sols français sont relativement pauvres en sélénium avec des concentrations maximales ne dépassant que rarement 1 µg.g^{-1} (Baize, 2000). Une étude de 2007 (Baize et al. 2007) sur la composition en micro-polluants des sols agricoles en France donne un premier aperçu des valeurs attendues pour les concentrations du sélénium sur tout le territoire. Toutefois quelques problèmes, notamment des limites de quantification très (trop) élevées de 0,2 ou 0,5 mg.kg^{-1} n'ont pas permis de collecter autant de données utilisables que nécessaire pour une étude plus locale de cet élément. En effet la médiane de toutes les mesures effectuées (8193) est de 0,2 mg.kg^{-1}. La valeur maximale est de 9,2 mg.kg^{-1} avec 80% des valeurs comprises entre 0,11 et 0,4 mg.kg^{-1}. Le département avec le plus grand nombre de sols à teneurs supérieures à 0,4 mg.kg^{-1} est la Marne. Cependant, il n'y a pas de relation entre les secteurs à concentrations en sélénium supérieures à la moyenne nationale et les secteurs présentant de fortes concentrations en sélénium dans les eaux souterraines.

Le forum of European Geological Surveys (FOREGS) a réalisé un atlas géochimique à l'échelle Européenne (Salminen et al., 2005). Pour cela des échantillons d'eau de rivières, sédiments actifs, sols superficiels et plus profonds, limons inférieurs et

supérieurs ont été réalisés en 1998 et 1999. Ces données ont été utilisées pour réaliser les études de fond géochimique (Brenot et al., 2007). Plus récemment, une étude non publiée effectuée à l'échelle Européenne par l'association des services géologiques européens (Eurogeosurveys) sur des sols agricoles et non agricoles indique les plus fortes concentrations en sélénium dans les sols en régions côtières et non pas sur les départements concernés par le problème de dépassement des normes « eau potable ».

3.3. LES ROCHES

Les contextes géologiques favorables mis en évidence sont notamment des formations sédimentaires, sables, schistes, grès ou conglomérats à restes de plantes et lignite ou riches en sulfures (Ihnat, 1989 ; Coleman et al., 1993 ; Rässler et al., 2000 ; Vesper et al., 2008). Les études effectuées en France indiquent la possibilité d'un enrichissement en sélénium dans les formations argileuses de l'Yprésien et les marnes de l'infra et supra Ludien représentées dans l'Illustration 2 (Vernoux et al., 1998 ; Karnay 1999 ; Robaux, 2004).

La concentration moyenne en sélénium de l'écorce terrestre est de 0,05 $mg.kg^{-1}$ (données compilées à partir de divers articles et disponibles dans Fordyce et al., 2005). Les plus fortes valeurs ont été mesurées sur des schistes noirs (600 $mg.kg^{-1}$). Les roches phosphatées ont des concentrations variables allant jusqu'à 300 $mg.kg^{-1}$. Les concentrations en sélénium dans les granites vont de 0,01 à 0,05 $mg.kg^{-1}$ et celles des basaltes sont inférieures à 0,05 $mg.kg^{-1}$. Dans les argiles et les schistes, les valeurs moyennes sont de 0,6 $mg.kg^{-1}$. Les grès et les calcaires présentent des concentrations moyennes respectivement de <0,05 et 0,03 à 0,08 $mg.kg^{-1}$.

Partant de ces informations et des différentes hypothèses émises sur l'origine du sélénium dans les eaux souterraines du bassin de Paris, plusieurs prélèvements de roches et débris de forages (cuttings) ont été effectués et analysés lors du projet (Illustration 2). Malheureusement aucun échantillon provenant des sables de Fontainebleau n'a pu être récupéré pour analyse.

On sait toutefois que le faciès sombre de la formation des sables de Fontainebleau se situerait à la base de cette formation et ne subsisterait que sous la forme de lentilles, donc difficiles à recouper par forage. Une analyse d'un échantillon de cet horizon récolté à Châtenay-Malabry a été réalisée dans le cadre de la thèse de V. Schneider (2005). Il résulte que cette formation est riche en argile et comporte également du sable et des fragments de coquilles, des micas et de la pyrite.

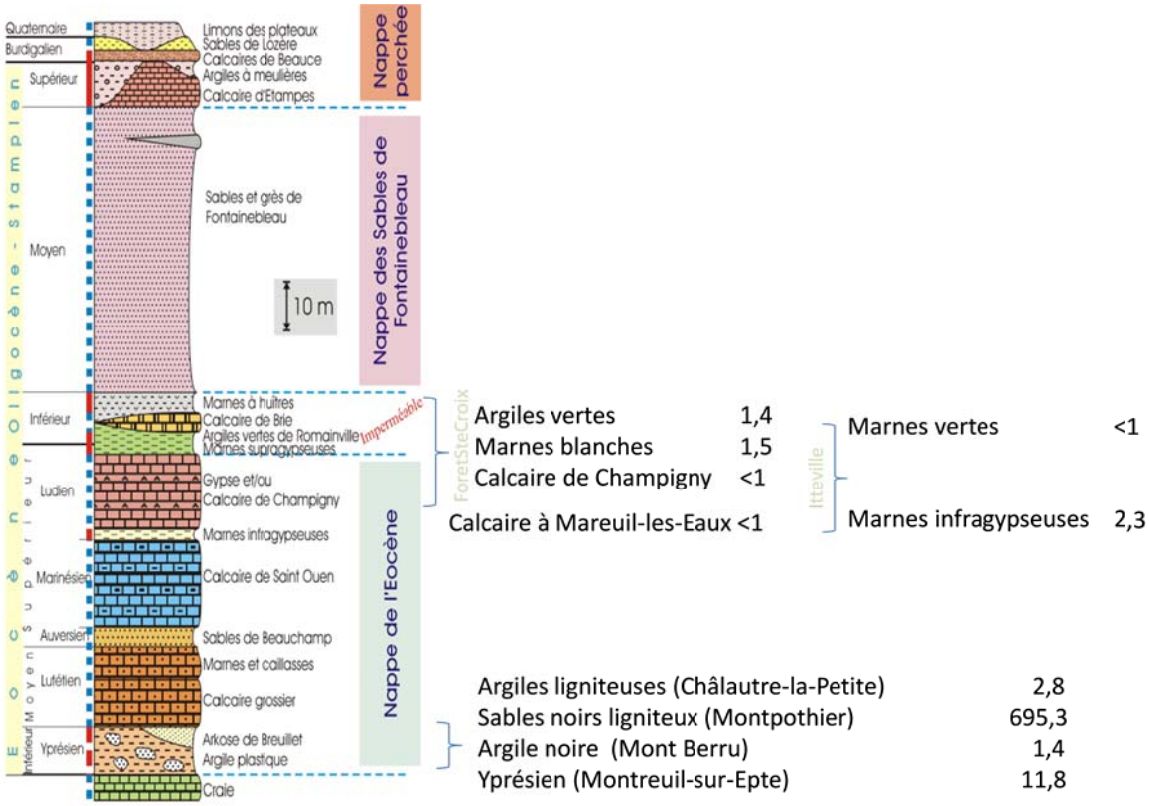


Illustration 2 : Localisation des échantillons de roches sur le log stratigraphique du bassin de Paris et concentrations en sélénium mesurées dans les échantillons (en mg.kg^{-1})

Les données acquises lors de cette étude permettent de confirmer les fortes concentrations en sélénium des niveaux riches en argiles et matière organique de l'Yprésien. Au vu des teneurs mondiales des roches, les argiles et marnes vertes de l'Oligocène inférieur comme les marnes de l'Infraludien sont également particulièrement riches en sélénium.

3.4. LES EAUX DE SURFACE

Les données utilisées proviennent du réseau de suivi de la qualité des eaux de surface du bassin Seine-Normandie (données AESN/DREAL/SNS ; Illustration 3).

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 µg.l^{-1} (LQ) sont nombreuses (Illustration 3). 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.

Le drainage naturel de l'aquifère des calcaires de Beauce se fait par les grands cours d'eau (Loire, Eure, Seine,..) mais également des cours d'eau tels que la Juine, l'Essonne et le Fusain (département de l'Essonne, 91), rivières montrant des

concentrations en sélénium supérieures à 3 µg.l^{-1} en 2009. Au sud de Rambouillet (département des Yvelines, 78) la Drouette et la Remarde constituent les seuls exutoires extérieurs de la nappe de la Beauce (Maget et Pointet, 2006). Ces deux rivières présentent des concentrations moyennes en sélénium en 2009 proche de 2 µg.l^{-1}.

La Voulzie et l'Auxence (département de la Seine-et-Marne, 77) viennent des calcaires de Champigny et circulent au contact des argiles du Sparnacien (Yprésien). Des concentrations allant jusqu'à 17 µg.l^{-1} sont relevées pour l'Auxence avec des maxima en période de basses eaux (août à octobre). La Voulzie à Jutigny (dép.77) peut être influencée (dilution des concentrations en sélénium) par les apports d'eau de la Seine effectués par Eaux de Paris à des fins d'exploitation de la ressource en eau. Les valeurs de concentrations en sélénium sont donc difficiles à interpréter. Au sud de Provins, on note la présence de sélénium dans les eaux de surface de la Noxe (dép.77) dont l'origine se situe plus au nord vers Sézanne.

Dans le secteur entre Provins et Châlon-en-Champagne, la Superbe et le Cubersant ont des teneurs en sélénium allant jusqu'à 17 µg.l^{-1}. Plus à l'ouest vers Meaux (dép.77) 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 (dép.51) et de Boursault (dép.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, à l'est de Compiègne et au nord de Reims (départements de l'Aisne, 02 et de l'Oise, 60) diverses rivières, la Miette, le Rieu, la Verse et le Matz présentent des valeurs de sélénium pouvant atteindre 4 µg.l^{-1}.

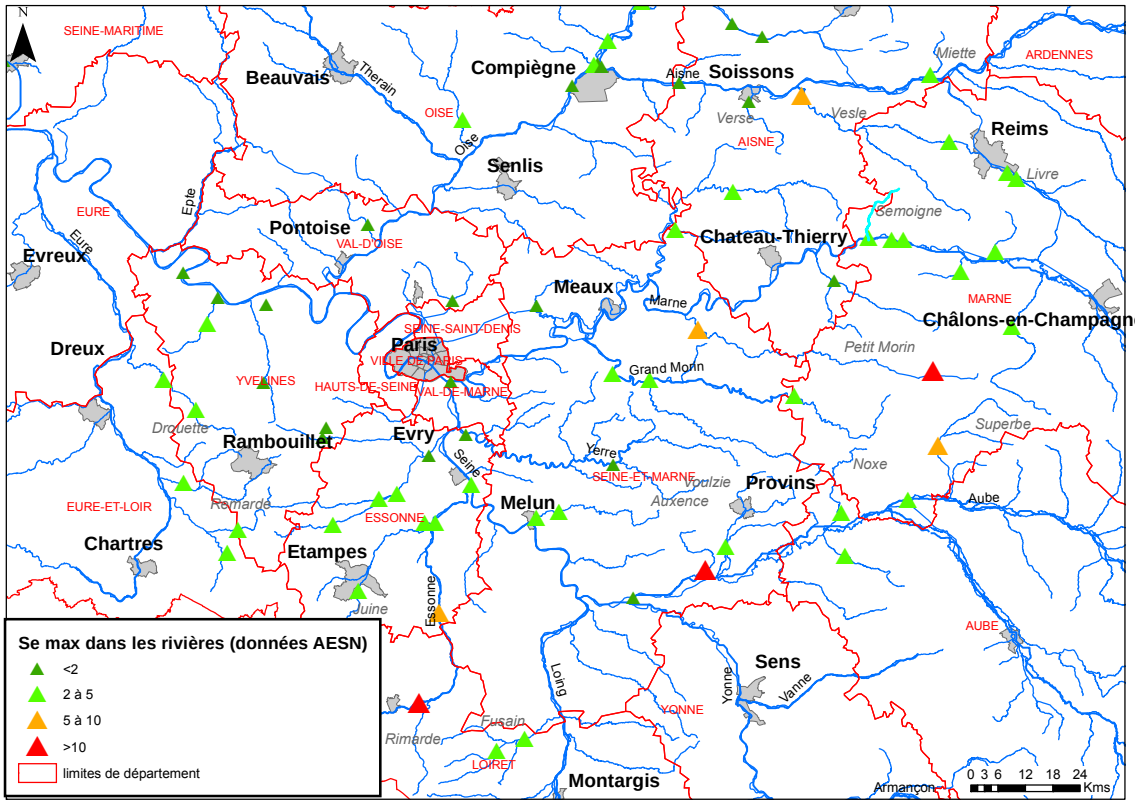


Illustration 3 : Distribution des concentrations maximum en sélénium (en µg.l^{-1}) dans les eaux de surface du bassin de paris (données AESN)

3.5. LES EAUX SOUTERRAINES

Sur le bassin Seine-Normandie, l'occurrence dans les eaux souterraines de sélénium à des concentrations dépassant 10 µg.l^{-1} est surtout importante pour les départements du Loiret (45), de l'Eure-et-Loir (28), de Seine-et-Marne (77), de l'Essonne (91), du Val d'Oise (95) et de la Marne (51) (*Illustration 4*). Les nombreux dosages de sélénium réalisés par les ARS, compagnies de distribution des eaux et l'agence de l'eau Seine-Normandie (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) soulignent l'importance régional de ce problème.

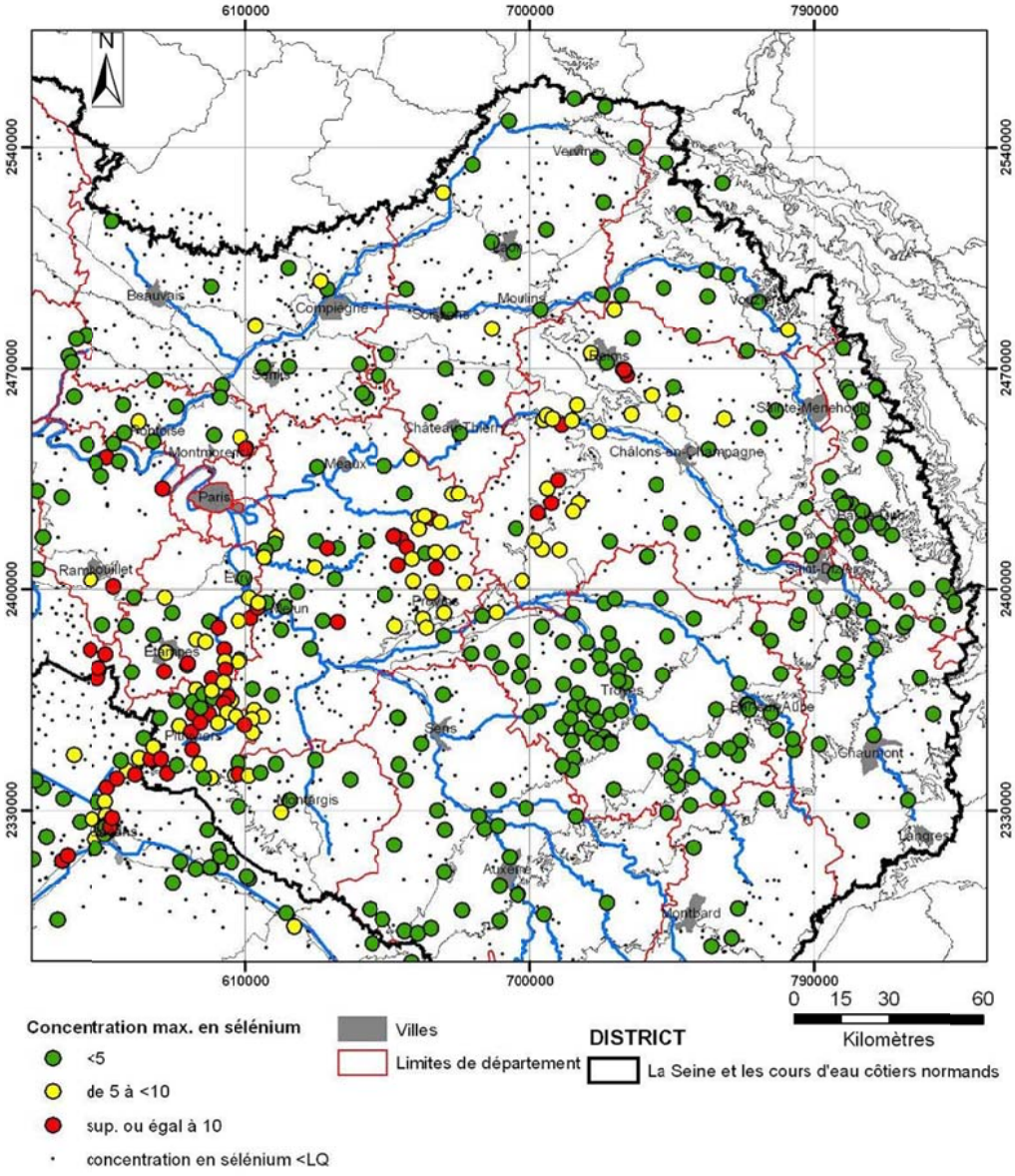


Illustration 4 : Concentrations maximales (en µg.l^{-1}) en sélénium dans les points d'eau souterraine du bassin de Paris et concentrations inférieures à une limite de quantification (données extraites d'ADES sur la période 1990-2008)

Les premiers éléments de l'étude (Gourcy et al., 2009) indiquent que les eaux de fortes concentrations en sélénium peuvent provenir de forages captant les différents aquifères captant des eaux du Crétacé supérieur jusqu'au Quaternaire.

Ainsi une étude plus détaillée a été nécessaire afin de mieux définir les horizons géologiques susceptibles d'apporter de fortes quantités de sélénium aux eaux souterraines.

4. Les traitements disponibles pour réduire les concentrations en sélénium dans les eaux

Conformément à l'article R 1321-48 du code de la santé publique, l'utilisation de produits et procédés de traitement entrant en contact avec l'eau destinée à la consommation humaine est soumise à autorisation du ministre chargé de la santé. La circulaire du 28 mars 2000, donne la liste des produits et procédés autorisés à cette date.

Les traitements suivants permettent une diminution des teneurs en sélénium dans l'eau.

- **Coagulation - floculation – séparation :** Le sélénium IV (sélénite) réagit avec le fer et permet sa co-précipitation. Les ions OH^- interfèrent et, dans cette réaction de co-précipitation, le pH qui joue un rôle important doit être inférieur à 7,5. Ensuite, pour l'élimination du sélénium VI (séléniate), une étape de réduction préalable est nécessaire.

- **Décarbonatation :** La décarbonatation à la chaux ou à la soude s'effectue à un pH supérieur à 9. La valence IV du sélénium est bien éliminée (environ 90 %) alors que le rendement d'élimination de la valence VI est d'environ 20 %.

- **Résines échangeuses d'ions :** Les résines anioniques retiennent les différentes formes anioniques du sélénium mais ce procédé n'est pas sélectif pour cet élément et élimine également les anions majeurs de l'eau, l'échange se faisant préférentiellement par des chlorures.

- **Traitements membranaires** : Une nanofiltration avec un point de coupure inférieur à 200 Daltons est réalisée. L'osmose inverse est également efficace. Ces procédés sont des procédés de déminéralisation, éliminant donc tous les ions et pas seulement le sélénium.

- **Adsorption sélective** : L'adsorption peut être réalisée sur alumine activée, charbon actif, dioxyde de manganèse, nodules de fer (Granular Ferric Hydroxide, GEH), goethite (FeO(OH))... Comme pour les autres techniques, le sélénium IV est mieux éliminé que le Se(VI) qui est dix fois moins retenu.

On constate au vue de cette rapide description des techniques de traitement des eaux qu'il est plus facile de diminuer les concentrations en Se(IV) dans les eaux que la forme la plus oxydée du sélénium. Les études menées de 2008 à 2010 ont montré que la forme qui domine largement dans les eaux des aquifères du bassin de Paris est la valence VI.

Des premiers essais en France de traitement du sélénium ont été effectués en 1999 en laboratoire, portant sur l'eau de Chambon (IANESCO, 1999). Les résultats ont montré

que, parmi les procédés testés (coagulation-floculation, nanofiltration, adsorption, résine échangeuses d'ions), seule la nanofiltration et l'échange d'ions pouvaient être des procédés efficaces pour éliminer le sélénium. En raison des coûts d'investissement et de fonctionnement très supérieurs de la nanofiltration, seul le traitement sur résine échangeuses d'ions a été ensuite étudié. L'inconvénient de cette méthode est la production d'éluats chargés en sélénium et en sulfate ou en chlorure (selon le type de régénération) qu'il est nécessaire de traiter. Le coût d'investissement était estimé (en 1999) à 380 000 € (traitement des éluats non compris). Le coût de fonctionnement (réactif uniquement) était estimé entre 0,8 à 2,6 cts d'€.m^{-3} selon le type de réactifs.

Ainsi d'autres solutions doivent être envisagées pour permettre une diminution des concentrations dans les eaux souterraines afin de permettre leur distribution comme eau potable.

Récemment (2008-2010) une étude pour la mise en place d'un pilote de traitement des eaux a été réalisée par IRH Ingénieur Conseil pour divers sites de la vallée de l'Aubetin dans le département de Seine-et-Marne (Amillis, Beautheil, Dagny). La forme VI est la plus abondante dans les eaux de la vallée de l'Aubetin.

Après une étude des données existantes (données également utilisées dans le rapport du projet), IRH Ingénieur Conseil a évalué les possibilités d'utiliser les divers processus de traitement connus. Les procédés par adsorption (GEH, Granular Ferric Hydroxide) semblent efficaces pour un pH = 4 et pH=5. Une remise à l'équilibre calco-carbonique est toutefois nécessaire après traitement des eaux. Pour cela l'utilisation massive d'acide puis de chaux est le système le plus adéquat. Toutefois cette technologie semble relativement lourde à mettre en œuvre et c'est finalement un système de traitement sur résine échangeuse d'ions qui a été retenu pour des tests complets sur un site pilote.

La résine utilisée est une résine anionique spécifique pour les nitrates (IMAC® HP555). Les essais en laboratoire ont montré que les concentrations des eaux naturelles en sélénium, allant de 13 à 34 $\mu g.l^{-1}$ avant passage sur colonne ont été mesurées systématiquement inférieures à 5 $\mu g.l^{-1}$ (et 80% des concentrations mesurées inférieures à 3 $\mu g.l^{-1}$) même après plusieurs cycles de recyclage des colonnes. Il ne semble pas y avoir de phénomène de saturation des colonnes. Les autres éléments, chlorures et alcalinité totale diminuent également en cours de traitement, mais de manière raisonnable. Les résines permettent une diminution importante des concentrations en sulfates et nitrates. Des essais effectués sur site avec donc un grand volume de résine (25 litres) pour un débit de 400 $l.h^{-1}$ ont permis de valider les résultats des tests effectués en laboratoire.

L'efficacité de l'élimination du sélénium par échange d'ions va de pair avec la production d'effluents de régénération chargés en sélénium principalement. La problématique de la destination de ces effluents a été récemment discutée avec les différents acteurs de la gestion de la ressource en eau et la solution retenue est celle d'un traitement en station d'épuration puis épandage des boues de STEP. Ces eaux de rejets seront 100 fois plus contaminées que les eaux brutes (pour le site pilote ceci correspond à des concentrations en sélénium de 4000 $\mu g.l^{-1}$) et il serait donc

nécessaire de mesurer régulièrement la qualité des boues épandues afin d'éviter une contamination « secondaire » en sélénium des eaux souterraines.

Ce système de traitement proposé par résine anionique a un coût évalué à 1900 k€ pour une station équipée d'une pompe de 75$m^3.h^{-1}$. Le coût d'exploitation est de 0,09 €.m^{-3}. Ce coût ne tient pas compte du traitement des résidus concentrés en sélénium, thématique mal résolue à ce jour. Il serait intéressant de vérifier la possibilité d'utiliser ces rejets dans le cadre d'activités industrielles ou agricoles.

5. Etude régionale des modes d'enrichissement en sélénium et localisation des ouvrages et eaux de surface présentant des concentrations élevées en sélénium

5.1. LES DIVERS MODES POSSIBLES D'ENRICHISSEMENT

Une relation directe entre les aquifères captés et les concentrations en sélénium n'ayant pu être établie ni au cours de la présente étude ni lors de précédentes recherches, différents modes d'enrichissement ont été proposés.

Le mode d'enrichissement le plus « direct » est celui considérant que les roches composant l'aquifère capté sont elles-mêmes riches en sélénium. En milieu réducteur (aquifère profond ou non exploité) le sélénium est immobile dans les roches car le plus souvent sous ces formes –II (séléniure) ou +IV (sélénite). Le fait d'exploiter l'aquifère entraine le plus souvent un changement des conditions d'oxydo-réduction et une oxydation du milieu. Cet apport d'oxygène permet au sélénium contenu dans les roches de passer de formes réduites à formes oxydées (+IV sélénite ou +VI sélénate). Le sélénate est alors mobile et peut facilement passer dans l'eau.

Ainsi on comprendra que si les niveaux riches en sélénium qui peuvent être localisées au-dessus ou au sein des aquifères exploités sont en partie dénoyés, il y aura un possible « relargage » du sélénium dans les eaux pompées (Illustration 5).

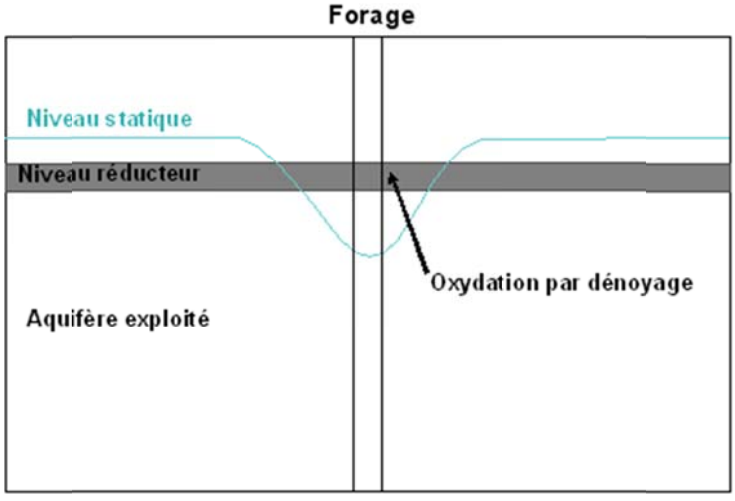


Illustration 5 : Exemple de l'oxydation par dénoyage d'horizons réducteurs à pyrite/matière organique

Ce principe explique également la présence de sélénium au sein d'aquifères constitués de roches à très faibles concentrations en sélénium. L'élément Se provient alors des niveaux sus-jacents. C'est le cas par exemple à Morainville (02921X0069/FE) dans l'Eure-et-Loir où des niveaux d'argiles brun noirs situés juste au-dessus des sables de Fontainebleau peuvent apporter du sélénium aux eaux exploitées (Illustration 6).

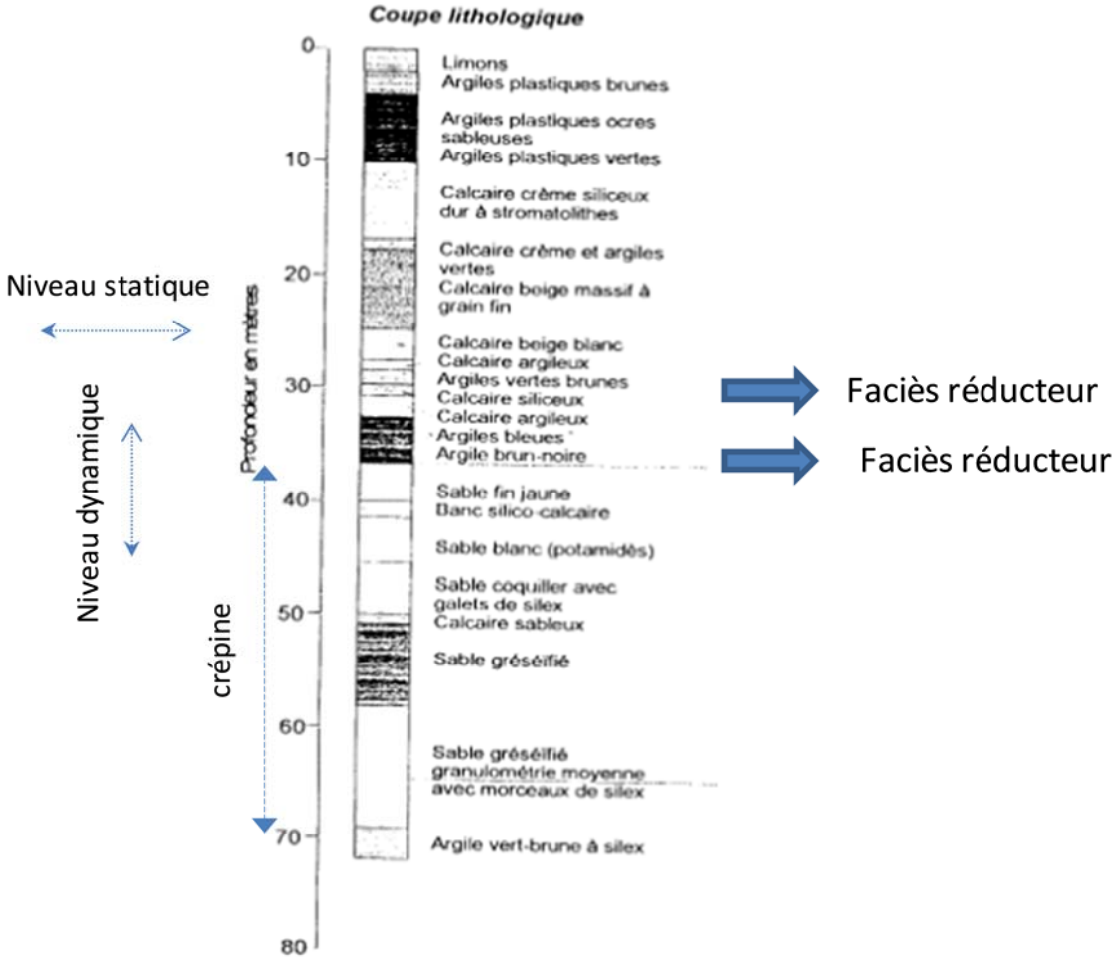


Illustration 6 : Forage de Morainville (02921X0069/FE) - localisation des faciès réducteur sur la stratigraphie et indication des niveaux statiques et dynamiques

Ainsi il est important de pouvoir repérer les niveaux réducteurs riches en matières organiques et /ou pyrites sur les coupes géologiques. Dans les logs stratigraphiques détaillés les mentions « noirs », « gris », « foncés », « argileux »,… sont indicateurs de niveaux peu oxydés.

Avec le temps ces niveaux vont petit à petit s'oxyder, le sélénium va être lessivé et les concentrations dans les eaux souterraines vont diminuer. Les temps de lessivage dépendent de plusieurs facteurs (concentrations, état d'oxydation, présence de bactéries, minéraux enrichis,…). Il n'est pas possible d'indiquer qu'elle serait la période de temps nécessaire au lessivage de l'esentiel du sélénium présent dans les formations géologiques et donc de la disparition du problème sélénium au niveau de ces forages. Toutefois les périodes de temps plausibles seraient de plusieurs centaines d'années.

D'autre part un changement du niveau dynamique permettra une diminution ou augmentation des concentrations en sélénium.

Le troisième mode de contamination est lié :

- soit à la réinfiltration dans l'aquifère de sources (sources au sommet de l'argile de Laon réinfiltrées dans l'aquifère du Cuisien, sources au sommet du Sparnacien réinfiltrées dans la craie) émergeant en amont après avoir traversé des niveaux réducteurs en oxydant les minéraux riches en sélénium,
- soit à l'infiltration d'eaux de surface ayant traversé des amendements ligniteux dans les vignes de Champagne en oxydant les minéraux riches en sélénium (Illustration 7).

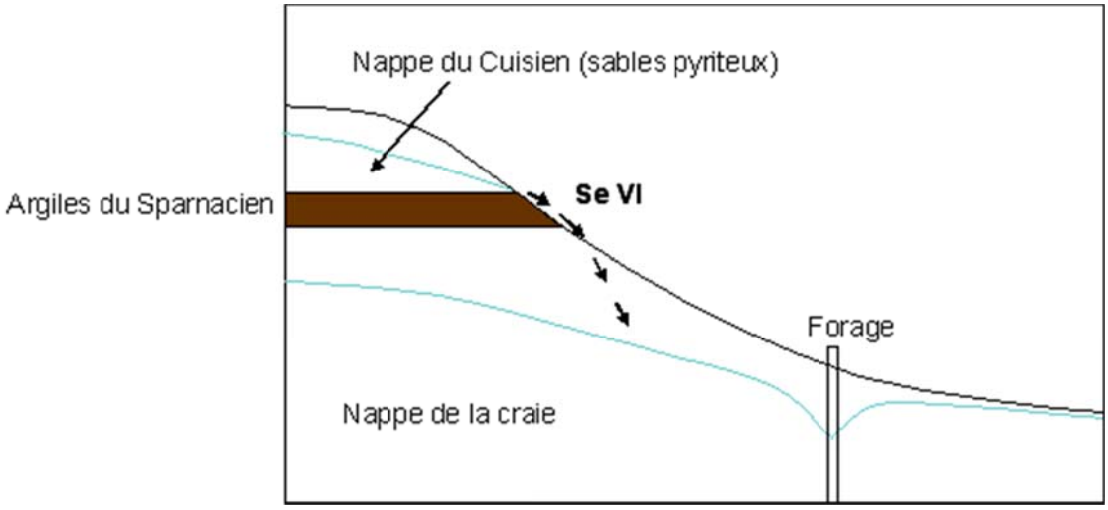


Illustration 7 : Exemple de réinfiltration d'eaux ayant lessivé les sulfures ou niveaux argileux et riche en matières organiques d'une nappe perchée

5.2. LOCALISATION DES SECTEURS ETUDIES

Les données disponibles et acquises dans le cadre du projet de recherche et développement 2008-2011 sont présentées dans le rapport final de l'étude par forage. Afin de facilité la lecture, les principaux résultats sont présentés ici par secteur au sein desquels la densité de forages avec de fortes concentrations en sélénium dans les eaux est importante.

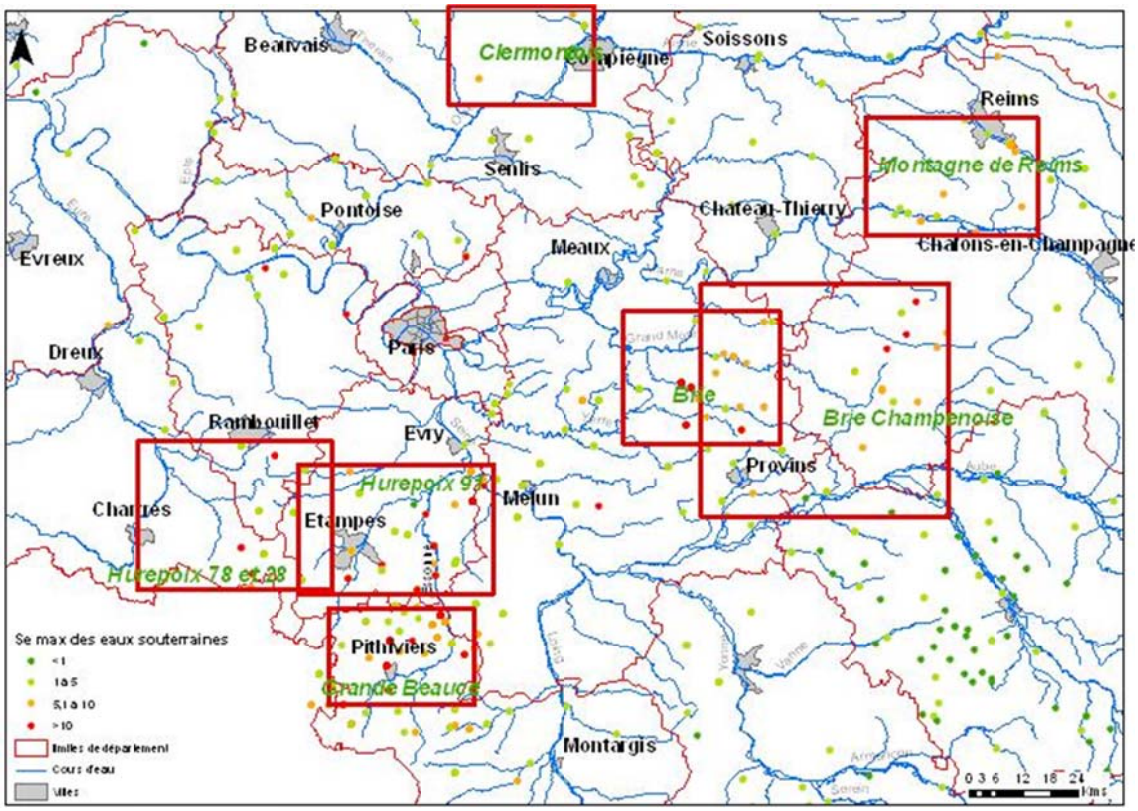


Illustration 8 : Localisation des secteurs d'étude (rectangles rouges)

5.3. SUD DU BASSIN DE PARIS – GRANDE BEAUCE DU LOIRET

Le premier secteur où des concentrations notables en sélénium ont été rencontrées dans les eaux souterraines et les eaux de surface est localisé dans le Loiret, entre Chilleurs-aux-Bois et Malherbes. Parmi les points d'eau étudiés les forages de Chilleurs-aux-Bois, Laas, Engenville et Marsainvilliers (département du Loiret) montrent des concentrations en sélénium supérieures à 10 µg.l^{-1}. Sur ce même secteur on note 8 autres ouvrages présentant des concentrations en sélénium supérieures à 10 µg.l^{-1}.

Dép.	code BSS	Commune	niveau capté	faciès réducteur
45	02935X1032/F2AEP	Engenville	calcaire d'Etampes	molasse du Gâtinais
45	03282X0010/F	Marsainvilliers	calcaire de Pithiviers et calcaire d'Etampes	non déterminé
45	03278X0001/FAEP	Chilleurs-aux-Bois	calcaire d'Etampes	molasse du Gâtinais
45	03285X0063/F	Laas	calcaire d'Etampes	marnes de Blamont ?
45	02937X2001/FAEP	Coudray	calcaire de Brie et sables de Fontainebleau	molasse d'Etrechy, marnes supra Ludiennes
45	02936X1056/FAEP	Manchecourt	calcaire de Brie et calcaire de Champigny	molasse du Gâtinais ou argiles et marnes vertes du supra Ludien
45	02937X1039/FAEP	Malesherbes	calcaire de Champigny	coupe strati. absente
45	03284X0034/FAEP	Puiseaux	calcaire de Champigny	argiles vertes du supra Ludien
45	03281X0045/F	Pithiviers	calcaire d'Etampes	molasse du Gâtinais
45	03285X0045/F	Ascoux	calcaire d'Etampes	molasse du Gâtinais
45	03278X0005/FAEP	Montigny	calcaire de l'Orléanais	non déterminé
45	03288X0007/FAEP	Beaune-la-Rolande	calcaire d'Etampes	molasse du Gâtinais

Il n'a pas été vérifié systématiquement si les faciès réducteurs pouvaient être dénoyés lors du pompage. Certaines coupes de forages ne sont pas renseignées. De plus, les niveaux statiques, s'ils existent, ne correspondent pas forcément aux niveaux actuels influencés par des conditions de pompage différentes de celles des essais effectués à la fin du forage.

Il existe globalement deux aquifères exploités, celui, plus superficiel, du calcaire d'Etampes et le plus profond le calcaire de Champigny. Lors de l'exploitation du calcaire d'Etampes ce sont les niveaux réducteurs qui seraient responsables des apports en sélénium aux eaux souterraines.

L'exploitation du calcaire de Champigny entrainerait un dénoyage des marnes et argiles vertes du supra Ludien (Illustration 5).

Dans le rectangle concerné par le problème du sélénium dans les eaxu souterraines (Illustration 9), il n'existe aucun forage ayant fait l'objet d'une analyse d'eau pour la mesure du sélénium qui présente des concentrations inférieures à 1 µg.l^{-1}. Parmi les points d'eau ayant une concentration en sélénium inférieure à 5 µg.l^{-1} on note celui de Orveau-Belleveau (02936X2008/PFAEP) dont les niveaux statiques et dynamiques se situent au sein de l'aquifère capté du calcaire d'Etampes. Il n'y a ainsi pas de lessivage possible des niveaux supérieurs à faciès réducteur et donc potentiellement riches en sélénium.

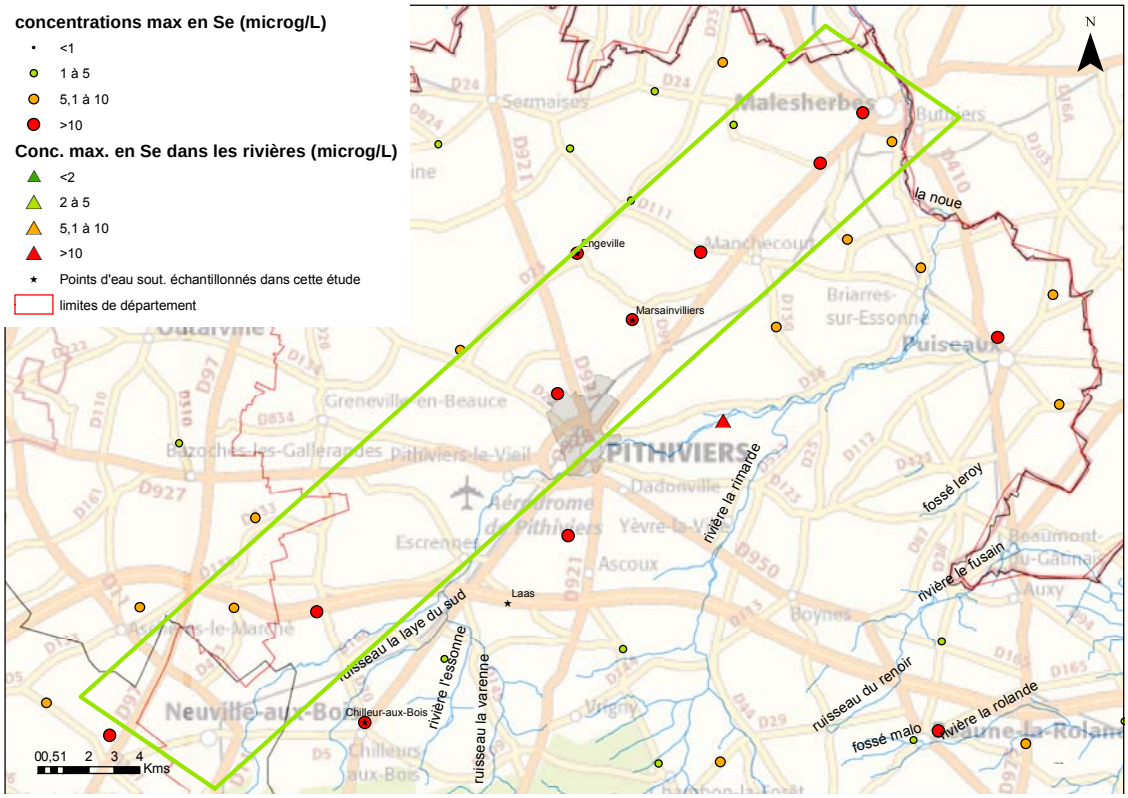


Illustration 9 : Localisation des forages en Grande Beauce et indication des concentrations maximales en sélénium des eaux souterraines et de surface

Au niveau de 4 stations de suivi de la rivière Essonne situées entre Pithiviers et Evry on retrouve des concentrations en sélénium > 2 µg.l^{-1}. L'Essonne est un exutoire naturel des calcaires de Beauce (Maget et Pointet, 2006).

5.4. CENTRE-SUD DU BASSIN – HUREPOIX – DEPARTEMENT DE L'ESSONNE

Sur ce secteur la synthèse des forages étudiés est donnée ci-dessous :

Dép.	code BSS	Commune	niveau capté	faciès réducteur existants
91	02577X0017/F	Courdimanche-sur-Essonne	calcaire de Champigny	marnes supra -ludiennes
91	02933X0005/F	Gironville-sur-Essonne	calcaire de Champigny	marnes supra -ludiennes
91	02574X0084/F	Nainville-les-Roches	calcaire de Champigny	marnes supra -ludiennes
91	02577X0065/F	Baulne	calcaire de Brie	marnes supra supra-ludiennes
91	02924X0020/F	Saclas	sables de Fontainebleau	niveaux réducteurs en sein des sables (pyrite ?)
91	02931X0027/F5	La Forêt Sainte Croix	calcaire de Brie	niveaux réducteurs en sein des sables de Fontainebleau (pyrite ?)
91	02932X0009/F	Champmotteux	calcaire de Brie	niveaux réducteurs en sein des sables (pyrite ?)

On constate que les forages présentant des concentrations en sélénium supérieures à 10 µg.l^{-1} exploitent soit le calcaire de Champigny, soit le calcaire de Brie. Dans le premier cas les faciès réducteurs qui pourraient être impliqués dans les apports en sélénium aux forages sont les marnes supraludiennes et dans le deuxième cas des niveaux gris-noirs réducteurs des sables de Fontainebleau situées au-dessus des niveaux captés. Durant l'étude il n'a pas été possible de procéder à une analyse chimique des niveaux réducteurs de cette formation et on ne sait donc pas si ce sont des pyrites et/ou la matière organique qui pourraient apporter du sélénium au milieu aqueux.

Parmi les autres points d'eau pour lesquels on dispose d'information technique (coupes de forages, relevé stratigraphique, indication des niveaux statiques et dynamique, rapport hydrogéologiques,…) on relève la présence dans le secteur mentionné d'autres forages avec présence de sélénium (jusqu'à 8 µg.l^{-1}). A Etampes les forages (02924X0025/F3 et 02924X0026/F4) captent le calcaire de Brie. Les niveaux statiques et dynamiques se situent très haut au sein des sables de Fontainebleau. On ne dispose pas de description lithologique précise. A Villeneuve-sur-Auvers (02576X0016/F) le calcaire de Champigny et du St. Ouen sont exploités avec un niveau statique au sein des sables de Fontainebleau également.

A Orveau (02576X0047/F2) le calcaire de Brie est également exploité. Les niveaux statique et dynamique se trouvent à la base des sables de Fontainebleau.

Sur le secteur (Illustration 10) on note également la présence de quelques forages pour lesquels les eaux analysées indiquent une concentration en sélénium inférieure à 5 µg.l^{-1}. A Souzy-la-Briche (02564X0013/S), c'est l'aquifère de la craie qui est exploité.

A Orveau (02576X0056/F) le calcaire de Brie est exploité. Les niveaux statiques et dynamiques se trouvent au sein même du calcaire de Brie ce qui pourrait expliquer l'absence de sélénium (une seule analyse disponible). A Itteville, trois forages

disposent d'analyses du sélénium. Le forage 02573X0051/F1 est au sein du calcaire de Champigny alors que le point 02573X0052/S1 capte le calcaire de St. Ouen avec un niveau statique et un niveau dynamique au sein des calcaires de Champigny. Le 02577X0072/S2 capte le calcaire de St. Ouen avec un niveau statique dans les marnes supragypseuses et un niveau dynamique dans les marnes supragypseuses et le calcaire de Champigny. A Videlles (02578X0004/F) calcaire de Champigny et St. Ouen avec un niveau dynamique au sein même de ces formations.

Pour ces forages c'est la position même du niveau statique et du niveau dynamique qui pourrait expliquer de faibles concentrations en sélénium dans les eaux souterraines. Une variation du niveau dynamique n'entraine pas le dénoyage d'un des faciès réducteurs existants dans les formations sus-jacentes.

A Bouray-sur-Juine (02576X0045/LONRAI et 02576X0046/F) c'est le calcaire de Champigny et de St. Ouen qui sont exploités. Les niveaux statiques semblent se situer au niveau des marnes supragypseuses. Le mélange des eaux des deux aquifères permet probablement un faible enrichissement en sélénium (mesures inférieures à 5 $\mu g.l^{-1}$).

A Bois-Herpin (02931X0021/F) le calcaire de Champigny est exploité. Le niveau dynamique est localisé dans les sables de Fontainebleau. On ne dispose pas d'information sur les faciès locaux de la formation des sables de Fontainebleau.

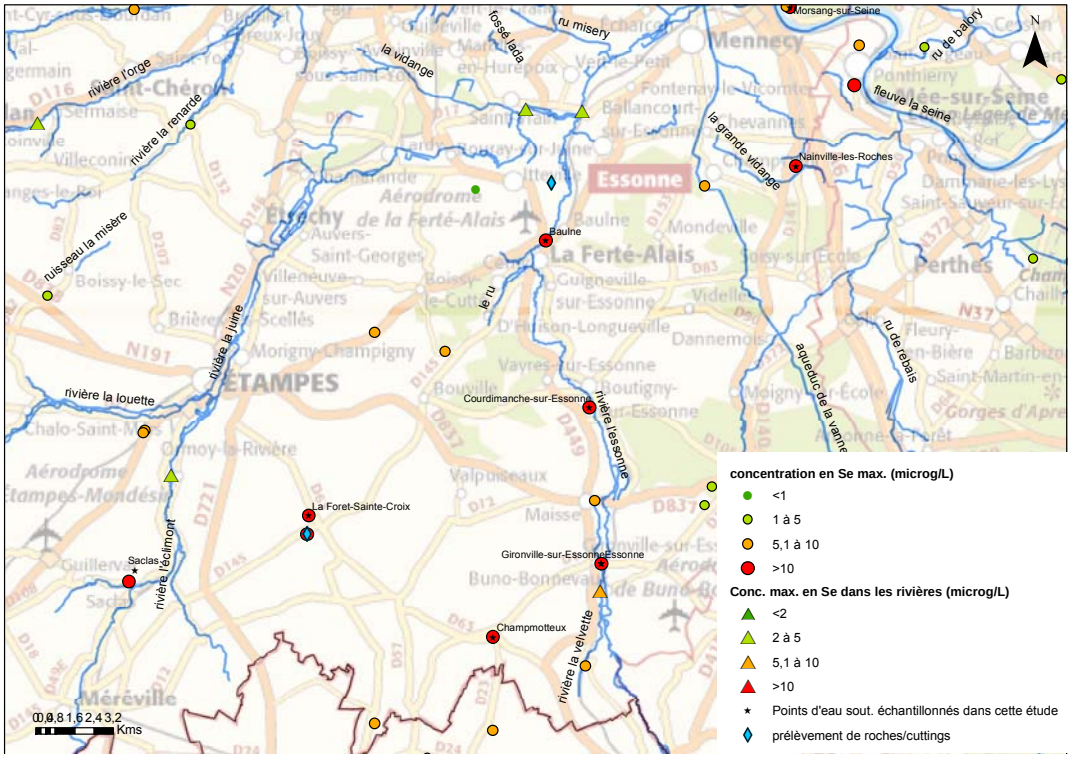


Illustration 10 : Localisation des forages de l'Hurepoix en Essonne et indication des concentrations maximales en sélénium dans les eaux souterraines et de surface

Sur ce secteur les rivières Essonne, la Juine et l'Orge présentent des concentrations en sélénium supérieures à 2 µg.l^{-1} sur quelques mois de l'année.

5.5. SUD- OUEST DU BASSIN – HUREPOIX – DEPARTEMENTS EURE-ET-LOIR ET YVELINES

Ce secteur comporte deux sous-ensembles : un localisé au sud de Auneau (Eure-et-Loir) et l'autre au sud de la Forêt de Rambouillet.

Les caractéristiques des forages ayant présenté au moins une fois une concentration en sélénium dans les eaux souterraines supérieure à 10 µg.l^{-1} et/ou forages étudiés lors de cette étude sont les suivantes :

Dép.	code BSS	Commune	niveau capté	faciès réducteur existants
28	02921X0061/FAEP	Sainville	sables de Fontainebleau	sables noirs de la partie supérieure des Sables de Fontainebleau
28	02921X0069/FE	Morainville	sables de Fontainebleau	molasse du Gâtinais
28	02565X1017/F1AEP	Aunay-sur-Auneau	sables de Fontainebleau	faciès humifères dans les sables de Fontainebleau (équivalent de la molasse du Gâtinais ?)
28	02921X0005/PF	Gouillons	sables de Fontainebleau	non déterminé
78	02561X0055/F1	Sonchamps	sables de Fontainebleau	faciès réducteurs des sables de Fontainebleau ?
78	02185X0002/F	Sonchamps	sables de Fontainebleau	faciès réducteurs des sables de Fontainebleau ?

Les niveaux potentiellement riches en sélénium dans ce secteur de l'Hurepoix sont les faciès réducteurs des sables de Fontainebleau et la base de la molasse du Gâtinais (Illustration 11). Les forages cités captent tous les sables de Fontainebleau. Le niveau dynamique permet un dénoyage des niveaux réducteurs et riches en matière organique et/ou pyrite du sable de Fontainebleau (Illustration 5). 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.

Deux forages à Clairefontaine-en-Yvelines (02186X0042/F2 et 02186X0040/REC) captant la craie ont montré, une seule fois, une forte concentration en sélénium (>10 µg.l^{-1}). Pour ces forages, les niveaux dynamiques se situent au niveau des sables de Fontainebleau. On ne connait pas précisément la composition lithologique des sables sur ce secteur.

Deux forages présentent des concentrations en sélénium entre 3 et 6 µg.l^{-1}. A Boinville-le-Gaillard (02565X0030/F12), ce sont les calcaires de Beauce et d'Etampes qui sont exploités. A Gazeran (02185X0059/F) les sables de Fontainebleau sont captés et les niveaxu statiques et dynamiques se trouvent au sein de cette même formation.

Des forages sans sélénium comme à Corbreuse (02566X0035/F1) où les sables de Fontainebleau sont également exploités mais pour lequel le niveau statique se situe au sein des sables de Fontainebleau.

Sur ce secteur on note la présence de sélénium dans les rivières la Remarde, la Drouette et l'Aunay.

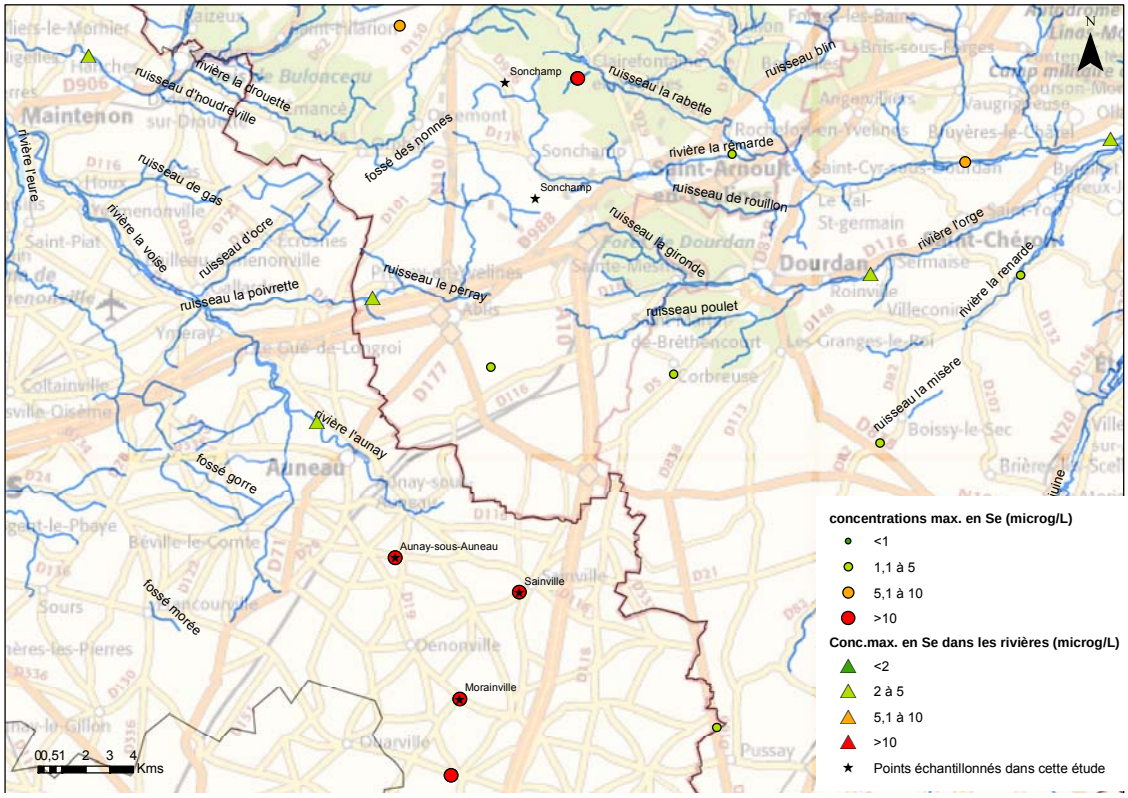


Illustration 11 : Localisation des forages de l'Hurepoix en Yvelines et Eure-et-loir et indication des concentrations maximales en sélénium dans les eaux souterraines et de surface

5.6. EST DU BASSIN DE PARIS – BRIE CHAMPENOISE - DEPARTEMENTS DE L'AUBE, LA MARNE ET LA SEINE-ET-MARNE

Sur ce secteur allant du sud de Provins à Montmort-Lucy, on retrouve 12 forages avec des concentrations dépassant quelques fois les 5 µg.l^{-1}. Parmi ces forages ont été étudiés ceux de Sézanne et de Nesle-la-Reposte. Le département de la Marne a fait l'objet d'une étude particulière en 2006 (Chabart et al., 2006).

Dép.	code BSS	Commune	niveau capté	faciès réducteur existants
51	02232X0032/FAEP2	Sézanne	craie	riches en pyrite, des sables situés au contact des argiles sparnaciennes
51	02228X0017/SAEP	Nesle-le-Reposte	source de contact entre les calcaires de Champigny et les grès lustrés du sommet de l'Yprésien	sables pyriteux et argiles plastiques de l'Yprésien
51	02235X0004/PAEP	Chantemerle	non disponible	non déterminé
51	02233X0019/F12BIS	Linthelles	craie	non déterminé
51	01873X0054/F3-96	Congy	calcaires de Champigny et sables du Cuisien	argiles vertes et argiles de Laon
51	01876X0074/FAEP3	Soizy-au-Bois	calcaires de Champigny et sables du Cuisien	argiles de l'Yprésien
51	01877X0033/F2	Villevenard	craie	non déterminé
51	01878X0028/FAEP1	Broussy-le-Grand	craie	non déterminé
51	01878X0015/F	Vert-Toulon	craie	non déterminé
10	02604X0070/F1AEP	La Soulsotte	craie	non déterminé
77	02601X0008/S1	Châlautre-la-Petite	source de contact entre calcaires de Champigny et argiles de l'Yprésien	argiles du Sparnatien
77	02594X0052/P1	Longueville	craie	non déterminé

Dans ce secteur (Illustration 12) les faciès réducteurs enrichis en sélénium et très probablement responsable des fortes concentrations dans les eaux souterraines sont les argiles et niveaux riches en pyrite de l'Yprésien et du Cuisien.

Les diverses sources captées sont en contact entre les calcaires du Champigny et les niveaux réducteurs et imperméables de l'Yprésien. C'est au contact de l'Yprésien que les eaux acquièrent de fortes concentrations en sélénium. Ainsi, les deux rivières de la Voulzie et de l'Auxence viennent des calcaires de Champigny et circulent au contact des argiles du Sparnacien (Yprésien). Des concentrations allant jusqu'à 17 µg.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 (diminution des concentrations en sélénium par dilution) par les apports d'eau de la Seine effectués par Eaux de Paris. Les valeurs de concentrations en sélénium sont donc difficiles à interpréter.

Il existe deux modes d'enrichissement en sélénium sur ce secteur :

- les sources qui circulent sur les niveaux réducteurs et riches en sélénium de l'Yprésien et,
- les forages localisés au pied de la cuesta tertiaire où pourrait se réinfiltrer les eaux des sources riches en sélénium comme indiqué sur l'Illustration 7.

Une autre hypothèse pour expliquer la présence en forte concentration de sélénium dans l'aquifère de la craie serait l'infiltration d'eaux de surface ayant traversé des amendements ligniteux riches en sélénium utilisés dans les vignes de Champagne. L'utilisation de ce type d'amendements sur d'autres secteurs que la Champagne n'est pas connue.

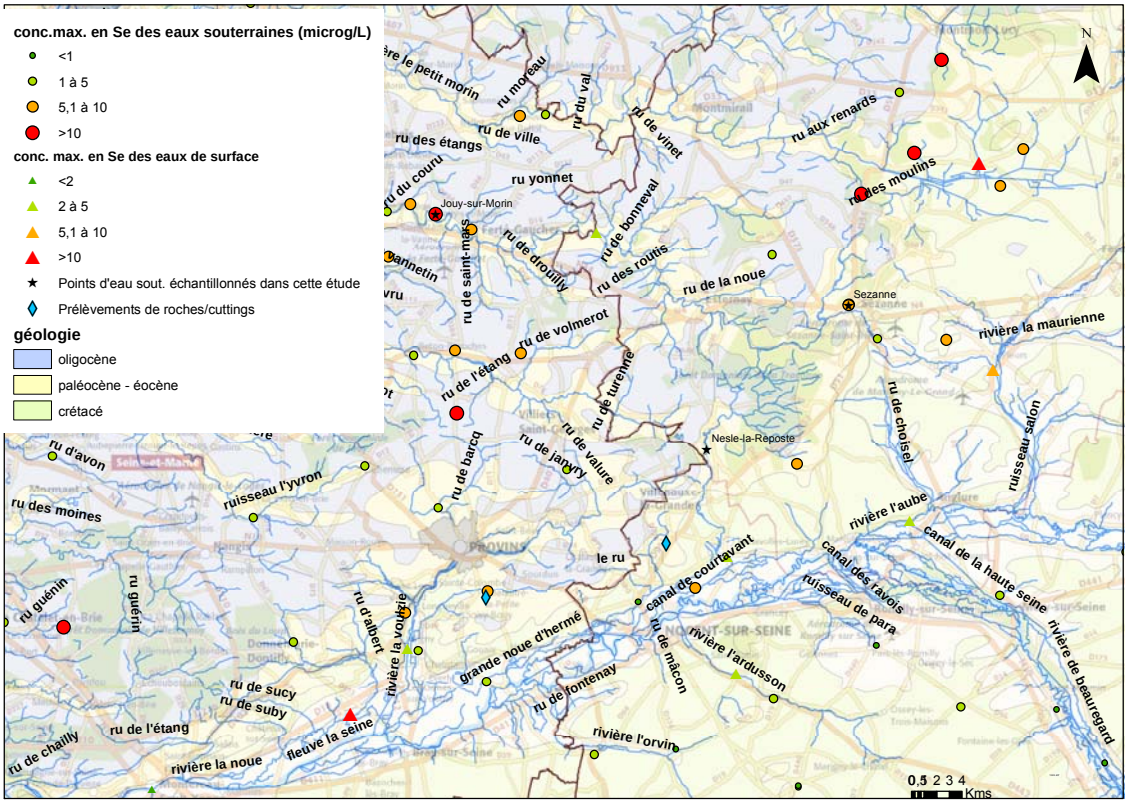


Illustration 12 : Localisation des forages de la Brie Champennoise (Aube, Marne et Seine-et-Marne) et indication des concentrations maximales en sélénium dans les eaux souterraines et de surface

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

5.7. NORD – EST DU BASSIN DE PARIS – MONTAGNE DE REIMS, DEPARTEMENT DE LA MARNE

Au sud de Reims, autour du parc naturel régional de la Montagne de Reims, dans le département de la Marne, on note également que les eaux d'un forage et deux sources ont des concentrations en sélénium supérieures à 10 µg.l^{-1}. Quelques autres points d'eau présentent des concentrations en sélénium supérieures à 8 µg.l^{-1}. Une liste plus importante de 26 points d'eau à concentration en sélénium supérieure à 6 µg.l^{-1} a été établie lors d'une étude antérieure (Chabart et al., 2006).

Dép.	code BSS	Commune	niveau capté	faciès réducteur existants
51	01573X0147/P0	Oeuilly	craie	lignites et argiles de l'Yprésien ou amendements
51	01573X0061/SAEP	Boursault	exutoire des calcaires et marnes du lutétien sup.	argiles de Laon ou argiles à lignites de l'Yprésien ?
51	01573X0063/SAEP	Boursault	exutoire des calcaires et marnes du lutétien sup.	argiles de Laon ou argiles à lignites de l'Yprésien ?
51	01574X0040/PAEP	Damery	craie	lignites et argiles de l'Yprésien ou amendements
51	01583X0003/FAEP	Bouzy	craie	lignites et argiles de l'Yprésien ou amendements
51	01583X0017/SAEP	Trepail	source issue des réseaux karstiques dans les sables grésifiés du Thanétien	pyrite des sables ou argiles de l'Yprésien
51	01318X0042/SAEP	Marfaux	source émergeant des sables du Cuisien	argiles de Laon
51	01318X0002/SAEP	Coulommes-le-Montagne	marnes du Lutétien	pas d'information
51	01326X0005/FAEP	Sillery	craie	lignites et argiles de l'Yprésien ou amendements
51	01326X0058/P4	Puisieulx	craie	lignites et argiles de l'Yprésien ou amendements
51	01327X0055/PAEP	Beaumont-sur-Vesle	craie	lignites et argiles de l'Yprésien ou amendements

Sur ce secteur (Illustration 13) les niveaux enrichis en sélénium qui sont les plus susceptibles d'être à l'origine des fortes teneurs en sélénium mesurés dans les eaux souterraines sont les argiles de Laon et les argiles à lignites de l'Yprésien.

Il existe trois modes principaux d'enrichissement des eaux souterraines en sélénium sur ce secteur.

Pour les sources, les eaux circulent au sein des sables de Cuise ou des sables du Thanétien. Le sommet de ces formations contient des marnes ligniteuses, argiles et lignite constituant un niveau réducteur. Il est possible que la libération de sélénium provienne de l'altération de ces niveaux riches en lignites et matière organique.

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). Il a été établi dans le cadre de travaux antérieurs du BRGM que les eaux circulant à travers les réseaux karstiques dans les sables grésifiés du Thanétien viennent directement alimenter la nappe de la craie dans la vallée de la Vesle (Rouxel et al., 2002). Ainsi on pourrait expliquer la présence de sélénium sur les captages de Sillery, Puisieulx et Beaumont-sur-Vesle (Illustration 7).

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.

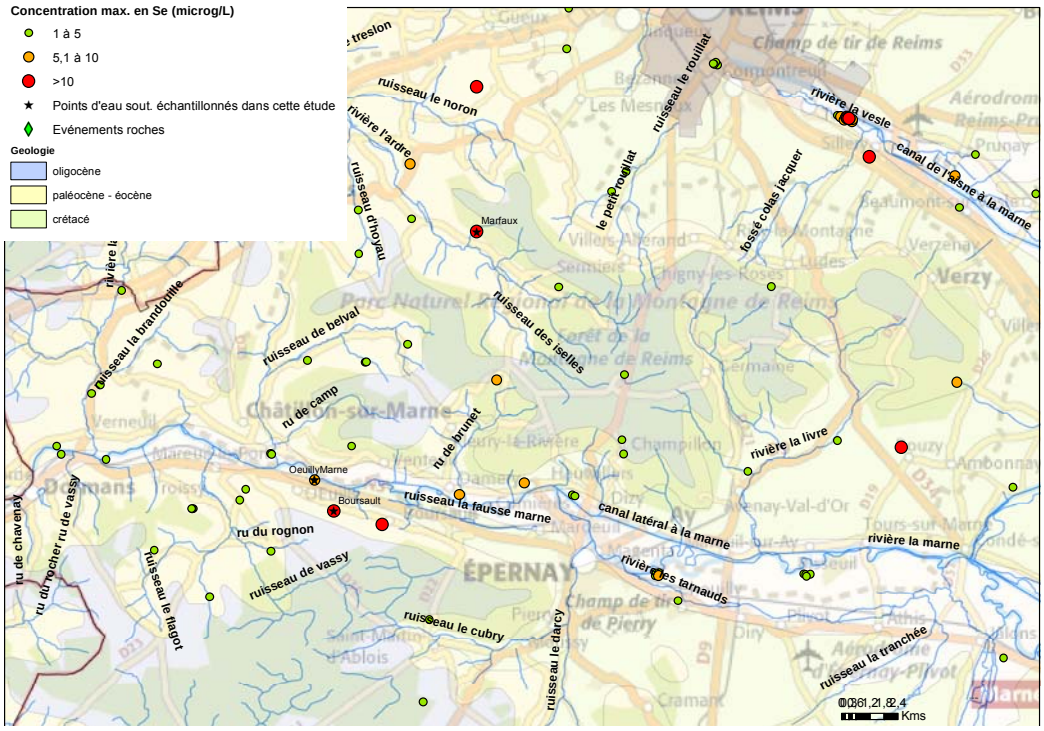


Illustration 13 : Localisation des forages de la Montagne de Reims (Marne) et indication des concentrations maximales en sélénium mesurées à ces points

Le Belval et d'autres petits ruisseaux affluents de la Marne sont des ruisseaux circulant sur la craie en aval des forages d'Oeuilly (dép.51) et de Boursault (dép.51). Plus à l'est, vers Epernay on retrouve également des concentrations notables en sélénium dans la Livre et au sud de Reims dans la rivière La Vesle (à deux points de mesure).

5.8. EST DU BASSIN DE PARIS : LA BRIE EN SEINE-ET-MARNE

Sur le secteur de la Brie, en Seine-et-Marne, les forages de Beautheil, Amillis, Jouy-sur-Morin et Jouy-le-Châtel ont été plus particulièrement étudiés lors de la présente étude.

Les caractéristiques des forages de la vallée de l'Aubetin et de la vallée du Grand Morin ayant présenté au moins une fois une concentration en sélénium dans les eaux supérieures à 8 µg.l^{-1} et/ou étudiés lors de cette étude sont les suivantes :

Dép.	code BSS	Commune	niveau capté	faciès réducteur existants
77	02213X0020/F2	Amillis	calcaire de St.Ouen et sables de Beauchamp	marnes infragypseuses
77	02213X0022/F3	Amillis	calcaire de St.Ouen et sables de Beauchamp	marnes infragypseuses
77	02213X0024/F	Beautheil F2	calcaire de St.Ouen	marnes infragypseuses
77	02213X0019/S1	Beautheil F1	calcaire de St.Ouen	marnes infragypseuses
77	02214X0021/F1	Dagny	calcaire de St.Ouen et calcaires de Champigny	marnes infragypseuses
77	02221X0032/F	Courtacon	calcaire de St.Ouen	marnes infraludiennes
77	02222X0019/F1	Cerneux	calcaire de St.Ouen	marnes infraludiennes
77	02225X0006/F	Courchamp		non déterminé
77	01865X0018/P	Jouy-sur-Morin	pas d'info.	non déterminé
77	01865X0003/F1	Jouy-sur-Morin	calcaire de St.Ouen	marnes infraludiennes
77	01865X0028/F	Ferté-Gaucher	calcaire de St.Ouen	marnes infraludiennes
77	02117X0028	Jouy-le-Châtel	calcaire de St.Ouen, calcaires de Champigny, marnes de Beauchamp, lutétien	marnes infraludiennes
77	02214X0006/F	Choisy-en-Brie	calcaire de St.Ouen	marnes infraludiennes

Dans ce secteur (Illustration 14) c'est essentiellement le calcaire de St. Ouen qui est exploité. Le niveau qui serait enrichi en sélénium correspond à celui des marnes infraludiennes (ou infragypseuses). L'influence des marnes supragypseuses ne peut toutefois pas être écartée. En allant vers l'est des deux grandes vallées citées l'épaisseur des marnes infraludiennes diminue fortement puis cette formation disparait totalement. Ainsi, on ne retrouve pas d'anomalies en sélénium sur les forages en amont de la vallée de l'Aubetin et du Grand Morin. Des concentrations élevées en sélénium ont été mesurées également sur la rivière du Grand Morin.

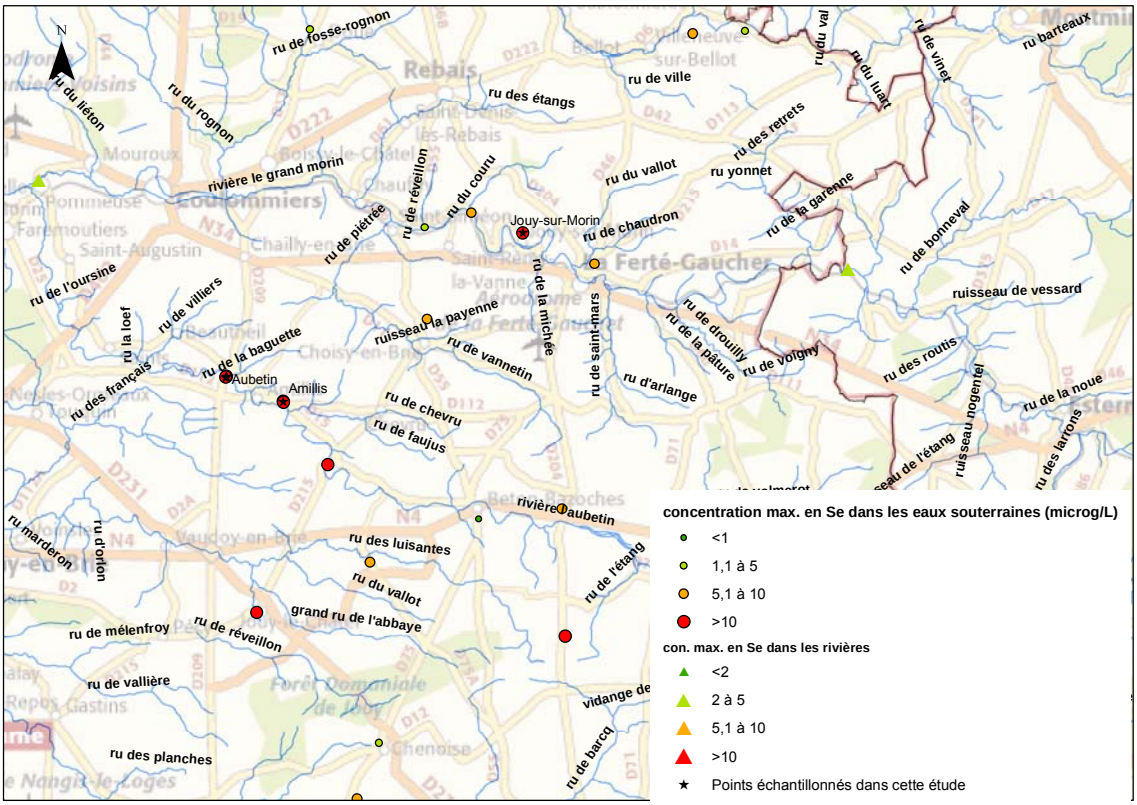


Illustration 14 : Localisation des forages de la Brie en Seine-et-Marne et indication des concentrations maximales en sélénium mesurées dans les eaux souterraines et de surface

5.9. NORD DU BASSIN DE PARIS – LE CLERMONTOIS, DEPARTEMENT DE L'OISE

Par rapport aux autres secteurs étudiés la zone localisée entre Compiègne et Clermont (Illustration 15) ne possède que deux sites avec présence de sélénium dans les eaux souterraines à des concentrations supérieures à 6 µg.l^{-1}.

Sur le site de Labruyère (dép.60), le champ captant est localisé en bordure d'une zone marécageuse et possède divers forages. Le niveau exploité est la craie avec au-dessus des formations du Thanétien (sables noirs et argiles noires). L'exploitation des eaux souterraines entraine un cône de rabattement lors du pompage qui permet une

oxydation des niveaux du Thanétien riches en argiles et matière organique et donc potentiellement enrichies en sélénium (Illustration 5).

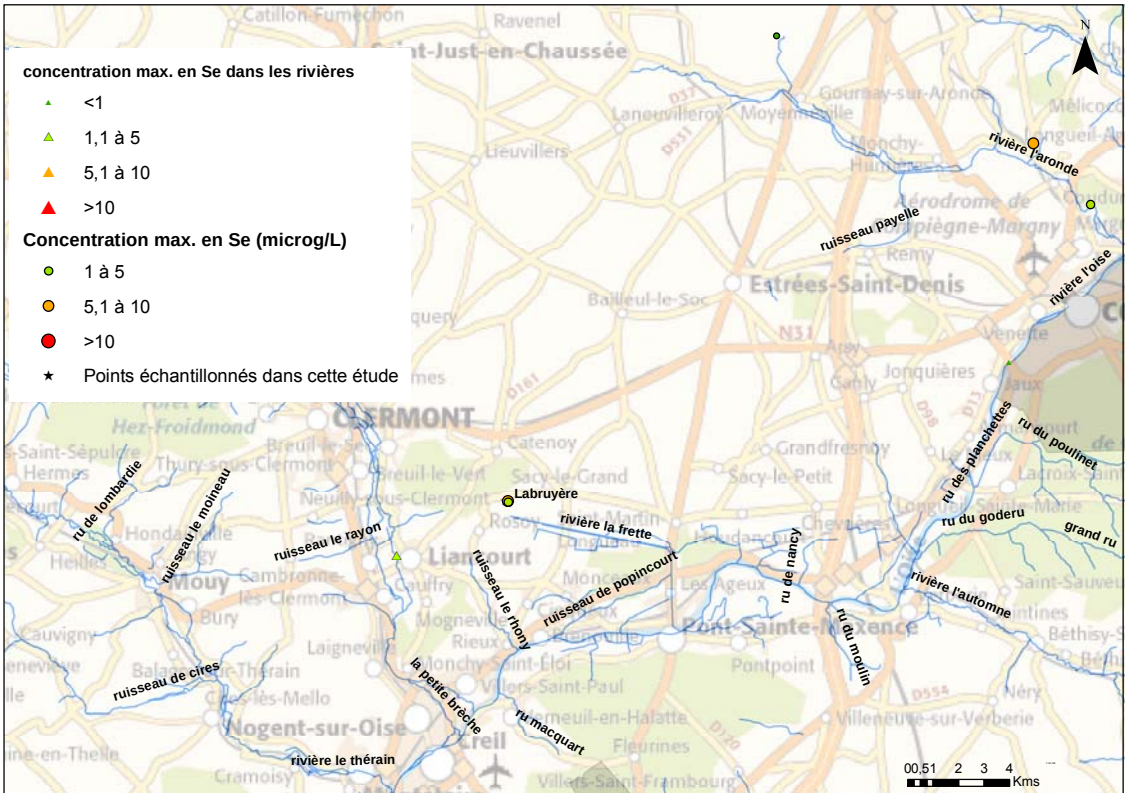


Illustration 15 : Localisation des forages du Clermontois dans l'Oise et indication des concentrations maximales en sélénium mesurées dans les eaux souterraines et de surface

6. Recommandation pour l'installation et l'exploitation de forages dans les différents secteurs étudiés présentant un fond géochimique élevé en sélénium

Au vue de cette étude il apparait nécessaire, pour les secteurs étudiés pour lesquels il existe une forte proportion de forages et sources présentant des concentrations en sélénium supérieures à 8 $\mu g.l^{-1}$, de suivre quelques recommandations qui permettraient, dans les cas favorables, de limiter les concentrations en sélénium dans les eaux destinées à l'alimentation en eau potable.

Il est à noter qu'il n'y a pas de préconisation spécifique selon les secteurs préalablement distingués, excepté pour ceux du « Nord Est du bassin de Paris - Montagne de Reims et département de la Marne » et de « l'Est du bassin de Paris – Brie Champenoise – départements de l'Aube, de la Marne et de la Seine et Marne ». En effet, une origine possible du sélénium étant les amendements apportés en agriculture (viticulture avec certitude) par des matériaux riches en lignite et en sélénium, il est nécessaire de connaitre les pratiques locales actuelles et passées et d'adapter cette pratique afin de préserver la ressource. Il faut également y veiller sur d'autres territoires sur lesquels cette technique pourrait être utilisée. Si des apports riches en matières organiques se font sur l'aire d'alimentation du captage ou à plus grande échelle sur les bassins hydrologiques des captages il sera nécessaire de procéder à une analyse chimique de ces solides.

6.1. REALISATION DE NOUVEAUX OUVRAGES

Pour la réalisation de nouveaux forages dans les secteurs remarquables du point de vue des concentrations en sélénium, il s'avère nécessaire :

1 - Lors des études préalables, de tenir compte de la présence des terrains susceptibles d'enrichir les eaux en sélénium, décrits au chapitre 3, et des niveaux statiques des aquifères du secteur pour la définition :

- du nombre de forages nécessaires et de leur profondeur
- des débits d'exploitation
- du positionnement des crépines
- du positionnement des pompes

afin de ne pas dénoyer de façon répétée ces horizons et entraîner des variations des conditions d'oxydoréduction du milieu souterrain.

En effet suivant les capacités de l'aquifère visé il sera pertinent de comparer les différentes configurations de captages : soit un seul forage à débit élevé engendrant

une dépression localisée mais forte de la nappe, soit plusieurs ouvrages aux débits plus faibles permettant une répartition plus équilibrée mais plus étendue de cette dépression. L'objectif final étant de ne pas susciter des apports en sélénium dans les eaux exploitées. Un rapport coût (forage + équipement + traitement de l'eau) / préservation du milieu (environnement en aspects qualitatif et quantitatif ainsi que santé) est à apprécier.

2 - Au moment du forage :

- de faire une étude très détaillée des cuttings (débris des terrains forés) en précisant le mieux possible les caractéristiques lithologiques. Il est particulièrement important de noter et signaler tous les niveaux a priori réducteurs, de couleur gris foncé à noir, de type argileux et riches en matières organiques (lignite par exemple).
- Le sélénium devra faire partie de l'analyse chimique réalisée sur l'eau souterraine en fin de forage. Si possible l'analyse du Se(VI) et Se(IV) devra être effectuée. Cette information est importante du point de vue compréhension de la mobilité de l'élément des roches vers les eaux et du point de vue traitement possible des eaux si les concentrations s'avèreraient très élevées en Se.

3 - Lors de la réalisation des pompages d'essai, de mesurer les concentrations en sélénium dans le forage avec spéciation des éléments qui permettent d'établir une correspondance entre l'évolution du niveau d'eau et le possible dénoyage de niveaux géologiques riches en sélénium. Ces mesures devront également être réalisées sur les forages alentours susceptibles d'être influencés par le pompage[1].

6.2. EXPLOITATION DE FORAGES

Pour l'exploitation de forages dans les aquifères à présence de sélénium en concentration remarquable :

1 - Il est important de noter la position des niveaux d'eau (niveau statique et dynamique) de la nappe par rapport aux différents niveaux géologiques réducteurs susceptibles d'apporter du sélénium. Ainsi des modes d'exploitation ne permettant pas le dénoyage des niveaux réducteurs seront privilégiés (si possible les niveaux statique et dynamique restent soit toujours au-dessus soit toujours au-dessous des niveaux réducteurs). Les choix en termes de positionnement des pompes et du débit d'exploitation sont donc des éléments importants à prendre en compte car ils conditionnent les variations de ces niveaux.

2 - Un suivi régulier de la concentration en sélénium et des niveaux d'eau permet de comprendre d'éventuelles variations importantes des concentrations en sélénium. En

[1] Ceci n'a toutefois pas pu être testé lors de la présente étude et il n'est pas sûr que l'inertie des processus permette une rapide mise en solution du sélénium contenu dans les niveaux réducteurs.

l'état actuel des performances analytiques pour cet élément il est recommandé de faire procéder à l'analyse systématiquement par un même laboratoire et si possible de réaliser quelques contre analyses. La limite de quantification à exiger du laboratoire est fixée au maximum à 1 µg.l^{-1}.

3 – Une surveillance des forages est conseillée tel que demandée par l'arrêté du 11 septembre 2003[2] et détaillée dans son guide d'application (BRGM, 2004) et dans la Norme NF X10-999 (AFNOR, 2007) afin notamment d'empêcher le mélange des eaux de différents aquifères. Les techniques les plus couramment utilisées sont : l'inspection télévisée, le contrôle de cimentation par CBL (Cement Bore Logging), les mesures de débits au micro-moulinet, les mesures du rayonnement gamma naturel,...

4 - Dans la présente étude, la compréhension de l'enrichissement en sélénium des eaux pompées a été rendu difficile par l'absence d'information sur les conditions de prélèvement des échantillons collectés par le passé. Si l'on souhaite améliorer, dans le futur, la compréhension des mécanismes d'enrichissement, il est impératif que les gestionnaires des forages présentant des teneurs en sélénium remarquables tiennent un tableau de bord avec :

- Relevés chaque semaine du niveau statique et dynamique de l'ouvrage, du volume hebdomadaire pompé, ainsi qu'un commentaire sur le régime de pompage si celui-ci a évolué par rapport à la période précédente (régime continu ou discontinu, à quel débit, « remplissage du château d'eau en heures creuses, entre 10 et 15h », …).
- Relevés du positionnement des pompes par rapport à un repère identifiable, à chaque fois qu'elles sont déplacées.
- Lors de la prise d'un échantillon d'eau pour analyse, il sera nécessaire de noter et renseigner pour l'historique de suivi de l'ouvrage et pour la bancarisation des analyses (banque nationale de référence ADES par exemple) les conditions d'exploitation de l'ouvrage et les conditions de prélèvement : débit d'exploitation, durée de pompage, niveaux statiques et dynamiques, existence éventuelle d'une chloration en crépine (en principe l'ARS interdit cette pratique puisqu'elle est susceptible de perturber les résultats d'analyse sur l'eau brute), lieu et méthode de prélèvement (qui pourraient interférer avec l'analyse), mesures physico-chimiques in situ.

6.3. TRAITEMENT DE RESIDUS SELENIES

En termes de résidus de traitement d'eaux chargées en sélénium (éluas, boues,...) sur des terrains naturels, il faudrait :

- veiller à ne pas reconcentrer les teneurs en sélénium sur ces terrains et vers la ressource en eau. Pour cela il s'agira de penser à réaliser : une dilution des

[2] Arrêté du 11 septembre 2003 , modifié par l'arrêté du 7 août 2006, repris dans le code de l'Environnement (art. L 214-4 à 214-8) : Extrait des dispositions techniques spécifiques de l'arrêté (article 11) : « *Inspection périodique (minimum tous les dix ans) en vue de vérifier l'étanchéité de l'installation concernée et l'absence de communication entre les eaux prélevées ou surveillées et les eaux de surface ou celles d'autres formations aquifères interceptées par l'ouvrage. L'inspection porte en particulier sur l'état et la corrosion des matériaux tubulaires (cuvelages, tubages...) »*

résidus contenant du sélénium avec ceux d'une autre nature et/ou provenance, de varier les terrains sur lesquels ces résidus sont épandus (rotation).

- analyser dans les résidus et dans les sols le sélénium et ses spéciations afin de contrôler la nature des éléments présents, leur concentration et migration en profondeur. Une vérification des concentrations dans les milieux naturels susceptibles d'être récepteurs (eaux de surface et eaux souterraines) serait également souhaitable, avant et après épandage.

7. Bibliographie

ATSDR (2003) - Toxicological profile for selenium. Disponible sur http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/

Ayaz M., Dalkilic N., Tuncer S., Bariskaner H. (2008) - Selenium-induced changes on rat sciatic nerve fibers: compound action potentials. *Methods Find Exp Clin Pharmacol*, 30:271-275.

Baize D. (2000) - Teneurs totales en “métaux lourds » dans les sols francais : résultats généraux du programme ASPITET. Courrier de l’environnement d l’INRA 39 :39-54.

Baize, D., Saby N., Deslais W. (2007) – Teneurs en huit éléments en traces (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, Zn) dans les sols agricoles en France. Résultats d'une collecte de données à l'échelon national. Rapport final simplifié. ADEME. Angers, Convention 0375 C0035. http://www.gissol.fr/programme/bdetm/bdetm.php

Barron E. (2007) - Mesure de l’exposition au sélénium : évaluation chimique et épidémiologique auprès de sujets alimentés par une eau potable à teneur élevée, dans la Vienne. Thèse de la Faculté de Médecine et Pharmacie de Poitiers.

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.

Brtko J., Filipcik P., Hudecova S., Brtkova A., Bransova J. (1998) - Nuclear all-trans retinoic acid receptors: in vitro effects of selenium. *Biol Trace Elem Res*, 62:43-50.

Campinchi J., Mazenc B. (1984) – Réseau de surveillance hydrochimique des nappes d’eau souterraines en Seine-et-Marne. Situation fin 1983. BRGM/84-AGI-035-IDF.

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.

Coleman L., Bragg L.J., Finkelman R.B. (1993). Distribution and mode of occurrence of selenium in US coals. Environ. Geochem. Health 15:215–227.

Combs Jr. G.F. (2001) - Selenium in global food systems. Br J Nutr 85:517-547.

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.

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

Dumont E., Vanhaecke, F., Cornelis, R. (2006) - Selenium speciation from food sources to metabolites: a critical review. Anal Bioanal Chem 385: 1304-1323

Fordyce D. (2005) - Selenium deficiency and toxicity in the environment. pp. 373-415 In: Essentials of Medical geology. Ed. Seliunus, O., Elsevier

Gourcy L., Winckel A., Brugeron A. (2009) - Origine du sélénium et compréhension des processus dans les eaux du bassin Seine-Normandie. Rapport d'avancement - phase 1. BRGM/RP-57344-FR.

Haldimann M., Venner T.Y., Zimmerli B. (1996) - Determination of selenium in the serum of healthy Swiss adults and correlation to dietary intake. *J Trace Elem Med Biol*, 10:31-45.

Huel G., Campagna D., Girard F., *et al*. (2000) - Does selenium reduce the risk of threatened preterm delivery associated with placental cytochrome P450-1A1 activity? Environmental Research, 84(3):228-231.

IANESCO (1999) - Elimination du sélénium dans les eaux à potabiliser, Rapport d'essai n°4837, Institut d'Analyses et d'Essais en Chimie de l'Ouest.

Inhat I.M. (1989) - Occurrence and distribution of selenium, CRC Press, Boca Raton, Florida (USA), 354p.

Institute of medicine, National Academy of Science, Food and Nutrition Board, Panel on Dietary Antioxidants and related compounds (2000) - Dietary reference intakes for vitamin C, vitamin E, selenium and carotenoids. National Academy Press, Washington, D.C.

Karnay G. (1999) – Délimitation des aquifères susceptibles de renfermer du sélénium en Poitou-Charentes (France). Rapport BRGM/RP-40460-FR, 27 p.

Maget P., Pointet T. (2006) – Beauce. *In*: Aquifères et eaux souterraines en France tome 1, Brgm édition, pp. 191-199.

Maraldi T., Riccio M., Zambonin L., Vinceti M., De Pol A., Hakim G. (in press) - Low levels of selenium compounds are selectively toxic for a human neuron cell line through ROS/RNS increase and apoptotic process activation. *Neurotoxicology*.

Palmer I.S., Olson O.E. (1974) - Relative toxicities of selenite and selenate in the drinking water of rats. *J Nutr*, 104:306-314.

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.

Robaux V. (2004). Evaluation de la présence de sélénium dans les eaux d'alimentation de captages de l'Essonne : caractérisation, évolution. Ecole Nationale de la Santé Publique, Rennes, 27 p.

Rouxel E., Cordonnier G., Dachy S. (2002) - Synthèse des études menées sur le bassin versant du champ captant de Couraux (Marne). BRGM/RP-51739-FR.

Salminen R., Batista M.J., Bidovec M., *et al.* (2005) - Geochemical Atlas of Europe, Part 1: background information, methodology and maps. Geological survey of Finland, Espoo, 2005, 526 pp. [printed version ISBN-951-690-921-3; electronic version ISBN-951-690-960-4].

Schneider V. (2005) – Apports de l'hydrodynamique et de la géochimie à la caractérisation des nappes de l'Oligocène et de l'Eocène : origine de la dégradation de la nappe de l'Oligocène (sud-ouest du Bassin de Paris). Thèse de l'Université de Paris XI.

Souni A. (1988). Chimie et biochimie du sélénium. Indications thérapeutiques. Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux II, 95p.

Vernoux J.F., Barbier J., Chery L. (1998) - Les anomalies en sélénium dans les captages d'Ile-de-France (Essonne, Seine-et-Marne), rapport BRGM/RP-40114-FR, 46 p.

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.

Vincenti M., Bonvicini F., Rothman K.J., Vescovi L., Wang F. (2010) - The relation between amyotrophic lateral sclerosis and inorganic selenium in drinking water: a population-based case-control study. *environnemental Health*, 9:77

Centre scientifique et technique
Service EAU
3, avenue Claude-Guillemin
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34