

Ministère de l'Economie,
des Finances et de l'Industrie



Secrétariat
d'Etat à l'Industrie



Ministère de l'Emploi
et de la Solidarité

Secrétariat
d'Etat à la Santé

DRASS Ile-de-France
DDASS de l'Essonne
DDASS de Seine-et-Marne

DOCUMENT PUBLIC

*Les anomalies en Sélénium dans
les eaux des captages d'Ile-de-France
(Essonne, Seine-et-Marne)*

octobre 1998
R 40114



BRGM
L'ENTREPRISE AU SERVICE DE LA TERRE

Ministère de l'Economie,
des Finances et de l'Industrie



Secrétariat
d'Etat à l'Industrie



Ministère de l'Emploi
et de la Solidarité

Secrétariat
d'Etat à la Santé

DRASS Ile-de-France
DDASS de l'Essonne
DDASS de Seine-et-Marne

DOCUMENT PUBLIC

*Les anomalies en Sélénium dans
les eaux des captages d'Ile-de-France
(Essonne, Seine-et-Marne)*

Etude réalisée dans le cadre des actions de Service Public du BRGM 97-J-215

octobre 1998
R 40114



Mots clés : alimentation en eau potable, contamination, eau souterraine, Essonne, sélénium, Seine-et-Marne, Yprésien

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

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 R40114, 46 p., 19 figures, 6 tableaux, 4 annexes

© BRGM, 199X, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

SYNTHESE

L'occurrence dans les eaux souterraines de sélénium à des concentrations dépassant la norme actuelle en vigueur soit 10 µg/l, est un problème qui se pose maintenant dans plusieurs régions de France. En particulier en Ile-de-France, les DDASS des départements de Seine-et-Marne, et de l'Essonne, sont confrontées à ce problème.

Plusieurs causes possibles de présence de sélénium dans les eaux souterraines peuvent être envisagées : une origine industrielle, l'épandage de boues de stations d'épuration, une origine agricole par l'utilisation d'engrais sélénisés, une origine naturelle.

Le BRGM, dans le cadre de ses actions de Service Public, a réalisé en 1997-1998 une étude sur l'éventualité d'une origine naturelle.

L'étude de l'occurrence des teneurs élevées dans les forages des départements de l'Essonne et de la Seine et Marne permet d'attribuer une origine naturelle au sélénium. Les terrains géologiques dans lesquels se rencontre le sélénium (souvent associé à l'uranium) sont bien particuliers. Il s'agit de grès ou conglomérats à restes de plantes, correspondant à d'anciens dépôts fluviaux ; les débris ligniteux ou les troncs d'arbres silicifiés, y sont fréquents. Le sélénium se trouve alors dans ces terrains sous forme de sélénure FeSe_2 (ferroselite, homologue de la pyrite, FeS_2) et de sélénium natif.

L'Eocène inférieur du bassin de Paris (Yprésien) présente ce type de contexte. Les eaux des forages qui recoupent cette série présentent des teneurs élevées en sélénium, même si le niveau lui-même n'est pas capté. La comparaison des teneurs en sélénium et en éléments caractéristiques d'un apport anthropique montre une absence de corrélation. Les hypothèses sont en faveur d'une origine "profonde" du sélénium, en l'occurrence associé à la présence du niveau Yprésien, plutôt que d'une origine anthropique.

La majorité des points d'eaux présentant un problème de sélénium se trouve dans une large bande orientée NE-SW, laquelle est délimitée, à l'est, par la région d'affleurement de la craie, à l'ouest, par l'isohypse de - 40 m NGF pour le toit de la craie. Ces points d'eau sont tous situés dans l'aire de répartition du Cuisien à faciès fluvial.

Le fait de retrouver du sélénium dans différents aquifères de l'Eocène, voire même de l'Oligocène ou des alluvions implique, sur le plan hydrodynamique, une circulation des eaux de l'Yprésien *per ascensum* à travers les aquifères sus-jacents de l'Eocène. Ce phénomène est tout à fait plausible, en l'absence d'écrans imperméables entre les différents aquifères, par différence de charge.

Le mécanisme le plus vraisemblable de mise en solution du sélénium est l'oxydation des sulfures, en particulier à l'interface de la nappe avec la zone non-saturée.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	5
1. LES DONNEES DISPONIBLES SUR LE SELENIUM D'ORIGINE NATURELLE EN FRANCE	7
1.1. LE SÉLÉNIUM DANS LES EAUX	7
1.2. LE SÉLÉNIUM DANS LES ROCHES ET DANS LES SOLS	8
1.3. CONTEXTE GÉOLOGIQUE FAVORABLE À LA PRÉSENCE DE SÉLÉNIUM.....	8
1.3.1. Le sélénium dans les sédiments d'origine fluviatile.....	8
1.3.2. Les sédiments d'origine fluviatile en France.....	9
1.3.3. Caractéristiques géologiques de l'Yprésien en région parisienne.....	10
3 - LE SELENIUM DANS LES NAPPES DU TERTIAIRE DU BASSIN PARISIEN ...	13
3.1. MISE EN EVIDENCE DE SELENIUM DANS LES CAPTAGES	13
3.2. CONTEXTE HYDROGEOLOGIQUE	13
3.3. REPARTITION DU SELENIUM DANS LES AQUIFERES EOCENES	16
4 – INTERPRETATION DES DONNEES ACQUISES	24
4.1. RELATION ENTRE LA PROFONDEUR DES FORAGES ET LES CONCENTRATIONS EN SÉLÉNIUM.....	24
4.2. RELATION ENTRE CONCENTRATIONS EN SÉLÉNIUM ET INDICATEURS DE POLLUTION	24
4.3. FACTEURS HYDRODYNAMIQUES	30
4.3.1 Drainance.....	30
4.3.2. Evolution du niveau de la nappe de l'Eocène supérieur	32
4.3.3. Drainage de la nappe de l'Yprésien vers les vallées	33
4.3.4. Relation entre baisse du niveau hydrostatique et modification de la chimie de la nappe.....	34
4.4. MECANISMES DE MISE EN SOLUTION DU SÉLÉNIUM	36
5 - CONCLUSION.....	41
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	42
LISTE DES FIGURES.....	44
LISTE DES TABLEAUX	45
LISTE DES ANNEXES	46

INTRODUCTION

L'occurrence dans les eaux souterraines de sélénium à des concentrations dépassant la norme actuelle en vigueur soit 10 µg/l, est un problème qui se pose maintenant dans plusieurs régions de France. En particulier en Ile-de-France, les DDASS des départements de Seine-et-Marne et de l'Essonne, ont étudié ce problème, en réalisant notamment de nombreux dosages de sélénium (DDASS 91, 1997 ; DDASS 77, 1997).

Les causes possibles de la présence de sélénium sont multiples, et compte tenu de l'emploi de cet élément dans la vie industrielle ou agricole, plusieurs éventualités ont été 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 sélénisés,
- une origine naturelle.

Différents contrôles ont conduit à considérer les quatre premières hypothèses comme peu vraisemblables, la moins improbable étant celle des boues. Il restait à envisager la cinquième hypothèse, celle de l'origine naturelle (DDASS 91, 1997).

Le BRGM, dans le cadre de ses actions de Service Public, a étudié l'éventualité d'une origine naturelle. Cette hypothèse a été proposée par un bureau d'étude (Bureau des Opérations d'Investigations-Ressources en Eau, B.O.I.R.E.), à la suite des mesures en sélénium faites en 1988 sur les eaux du forage de Pontcarré (Seine-et-Marne). Les sources répertoriées à fortes teneurs en sélénium, en terrains sédimentaires, sont souvent associées à la présence des argiles de Brenne, dépôts de l'Eocène supérieur (DDASS 91, 1997, annexe 8). Les Marnes infragypseuses (Ludien) situées à la base du Calcaire de Champigny, qui est l'aquifère capté à Pontcarré, seraient censées être la source du sélénium rencontré dans les eaux.

Après un rapide aperçu sur les données disponibles sur le sélénium en France, puis sur les grandes lignes de la géologie du sélénium, nous étudierons comment les données recueillies par les DDASS de l'Essonne et de la Seine-et-Marne s'organisent en fonction du contexte géologique et hydrogéologique régional et quels types de sédiments sont susceptibles d'être une source naturelle de sélénium.

Le tableau 1 regroupe la nomenclature géologique et hydrogéologique utilisée dans le rapport.

Datations (millions ans)		Ères	Unités chronostratigraphiques			Unités lithostratigraphiques	Unités hydrogéologiques					
Âges absolus	Durées		Systèmes	Étages	Sous-étages	Formations	Grands aquifères					
1 12 24	1	QUATERNAIRE		HOLOCÈNE PLÉISTOCÈNE			Alluvions : graviers et sables, formations superficielles	Aquifères des alluvions Aquifères locaux	10			
	11	TERTIAIRE	NÉOGÈNE	PLIOCÈNE	AQUITANIEN							
	12			MIOCÈNE								
36	12			OLIGOCÈNE		STAMPIEN	AQUITANIEN	Calcaire de Beauce Calcaire de Pithiviers Molasse du Gâtinais Calcaire d'Étampes Sables de Fontainebleau Calcaire de Brie	Aquifère multicouche du Cal- caire de Beauce et des Sables de Fontainebleau	9		
					STAMPIEN							
					SANNOISIEN							
					50	20	ÉOCÈNE SUPÉRIEUR	BARTONIEN	LUDIEN	Marnes vertes de Romainville Marnes supragypseuses		
									MARINÉSIE	Calcaire de Champigny Marnes infragypseuses Sables de Monceau Calcaire de Saint-Ouen	Aquifère multicouche du Cal- caire de Champigny	8
									AUVERSIEN	Sables de Beauchamp		
LUTÉTIEN	LUTÉTIEN			Calcaire grossier				Aquifère multicouche du Calcaire grossier et des Sables du Soissonnais	7			
	CUISIEN			Sables de Cuise Sables du Soissonnais Fausses glaises Sables d'Auteuil								
	SPARNACIEN											
55	15			ÉOCÈNE INFÉRIEUR	YPRÉSIE		Argile à lignite et plastique					
						THANÉTIEN	Sables de Bracheux	Aquifère des Sables de Bracheux	6			
						DANO-MONTIEN	Calcaires et marnes	Lacune de dépôts	Localement continuité entre les aquifères (Soissonnais)			
70					PALÉOCÈNE	SÉNONIEN		Craie supérieure	Aquifère de la Craie	5		
						TURONIEN		Craie grise marneuse				
						CÉNOMANIEN		Craie inférieure glauconieuse Gaize sableuse ou siliceuse				

Tableau 1 – Formations géologiques et hydrogéologiques du bassin Seine-Normandie
(d'après LES BASSINS DE LA SEINE ET LES COURS D'EAU NORMANDS. TOME 1 : RESSOURCES D'EAU ET
DONNÉES HYDROLOGIQUES. FASCICULE 4 : EAUX SOUTERRAINES, AESN, 1974)

1. LES DONNEES DISPONIBLES SUR LE SELENIUM D'ORIGINE NATURELLE EN FRANCE

Les données consultables sont de sources diverses :

- dans la bibliographie internationale, sous forme de revues ou de bases de données (généralement anglophones), largement diffusées mais ne traitant pas toujours des cas français,
- publications et ou bases de données françaises (PASCAL-GEODE, ONQES)
- rapports techniques d'organismes publics, non confidentiels,
- rapports confidentiels ou documents de travail internes d'organismes divers (inédits).

La littérature sur le sélénium dans l'environnement est considérable ; un aperçu rapide des résultats est fourni en annexe 1. Parmi cette masse de renseignements nous ne citerons qu'un exemple, une synthèse récente de M. Ihnat (1989). Elle est l'œuvre de seize contributeurs canadiens, américains, anglais et norvégiens, et comprend pas moins de 340 pages. Ses douze chapitres (plus une introduction) renvoient à plus de 1400 références bibliographiques.

1.1 – LE SELENIUM DANS LES EAUX

Les données connues en France sont peu nombreuses dans le document de Ihnat (1989) : trois valeurs : les 2 premières relatives aux sources de la Roche-Posay (35 et 40 $\mu\text{g/l}$), et la dernière (2,4 $\mu\text{g/l}$) à une eau de surface des Pyrénées.

Une consultation de ONQES (Observatoire National de la Qualité de Eaux Souterraines) a été faite. Mais si plus de 1500 valeurs numériques y figurent, elles semblent difficilement utilisables. En effet, beaucoup de chiffres correspondent à des analyses anciennes (avant 1980 pour beaucoup) et très souvent à des seuils de détection analytiques (10, 50, 100,...). Ainsi les valeurs de 10 correspondent-elles à des analyses de 1974, alors que 50 caractérise les analyses de 1975, et que 8 est souvent associé à des mesures de 1982. Les résultats dans l'ONQES pour le sélénium, traduisent plus l'évolution des performances analytiques, que des mesures réelles.

En ne retenant que les mesures postérieures à 1990, et différentes de 10 ou 5, il ne reste qu'une vingtaine de valeurs, rattachées à quelques rares départements (78, 91, 29....). Il n'y a donc pas d'exhaustivité.

Les données identifiées à ce jour, à partir d'une recherche bibliographique, sont très peu nombreuses (environ 80, au plus), et proviennent de travaux généraux sur la qualité des eaux souterraines ; l'élément Se n'y est qu'un des paramètres dosés parmi d'autres, et la quasi-totalité des valeurs sont inférieures au seuil analytique. De telles mesures, bien que très imprécises, ne sont toutefois pas à négliger, puisqu'elles fournissent au moins un ordre de grandeur, par excès. Les secteurs concernés sont :

- le département des Yvelines : nappes aquifères de l'Oligocène, de l'Eocène et de la Craie (BRGM, 1985),

Les analyses de 1984 concernent les nappes des alluvions de la Seine et de l'Oligocène-Eocène, à savoir Stampien, calcaire de Brie, Lutétien, et Sénonien (craie). Les concentrations en sélénium sont toutes inférieures à 5 $\mu\text{g/l}$ à l'exception d'une valeur précise mesurée, soit

10 µg/l pour une eau de la région de Rambouillet, avec un seuil analytique de 5 µg/l (BRGM, 1985, annexe 2.50). Les niveaux captés seraient l'ensemble Stampien-Yprésien, mais cette analyse, datée d'octobre 1984, n'est pas accompagnée d'un spectre complet pour les autres éléments.

- le département de l'Ardèche : nappes du Trias, circulation dans fissures des gneiss et granites (BRGM, 1995),

Pour le Trias et le socle cristallin de l'Ardèche (analyses de 1995) et hors sources thermominérales, toutes les valeurs se sont avérées inférieures à 1 µg/l (analyses par ICP/MS).

- le département des Landes : nappe du Plio-Miocène (BRGM, 1993).

Pour les analyses de 1979 à 1984, les limites de détection ont varié de 10 µg/l à 5 µg/l, aucune valeur n'ayant dépassé ces seuils.

- le département de la Vienne : aquifère thermal constitué par les calcaires crayo-marneux du Turonien (BRGM, 1998)

Les eaux minérales de la Roche-Posay présentent des teneurs en sélénium comprises entre 17 et 47 µg/l, et pouvant atteindre 60 µg/l (source Radegonde). C'est la plus forte concentration connue à ce jour.

Les rapports techniques des DDASS, qui ont été utilisés dans le cadre de cette étude, seront commentés plus loin. En dehors de ces sources, les renseignements se limitent à deux analyses dans la région de Sens (89), à la limite des départements de la Seine-et-Marne et de l'Yonne : il s'agit de sédiments éocènes reposant sur de la craie. Les eaux de l'Eocène présenteraient une concentration en sélénium de l'ordre de 20 µg/l, la craie en dessous en étant dépourvue (moins de 5 µg/l).

1.2. LE SELENIUM DANS LES ROCHES ET DANS LES SOLS

Là aussi, les données sont quasiment inexistantes. Il n'y a pas de mesures connues sur le contenu en sélénium des roches en France, et l'observation de minéraux de sélénium est rarissime.

Les seuls exemples relevés sont ceux de sulfures de Se, raretés trouvées dans des filons et en tant que curiosités minéralogiques, en association avec des minéraux d'uranium, dans le Puy-de-Dôme et l'Aveyron (Agrinier et Geffroy, 1967, 1969), parfois aussi dans d'autres amas sulfurés. Les connaissances sont quasi nulles sur le sélénium dans les réservoirs aquifères de France.

Un chiffre de 0,4 mg/kg de sol sec a été avancé pour "le grand nord-est" de la France, avec une fourchette de teneurs de 0,01 à 2 mg/kg (Anonyme, 199*)

1.3. CONTEXTE GEOLOGIQUE FAVORABLE A LA PRESENCE DE SELENIUM

1.3.1. Le sélénium dans les sédiments d'origine fluviatile

Nous avons signalé plus haut la découverte de minéraux de sélénium dans le Massif central, dans de petits filons uranifères. Cette association uranium-sélénium est bien connue, et a été décrite pour la première fois aux Etats-Unis dans les années 60 : une bibliographie très abondante existe sur ce sujet. A cette date, les principaux gisements d'uranium identifiés se

situaient dans l'Ouest américain (Colorado, Wyoming, Utah....). C'est la connaissance de leur géologie qui aurait permis ultérieurement la découverte des gisements du Niger, lesquels se situent dans un contexte géologique d'âge différent mais de nature semblable.

Les terrains dans lesquels se rencontrent à la fois sélénium et uranium, sont bien particuliers. Ce sont en général des grès ou conglomérats à *restes de plantes*, correspondant à d'anciens dépôts fluviatiles ; les débris ligniteux ou les troncs d'arbres silicifiés, y sont fréquents. Les parties les plus riches en uranium et en sélénium se situent sur des fronts d'oxydo-réduction, à la limite d'eaux oxydées et de milieux réducteurs (la bibliographie est abondante, au niveau d'une simple vulgarisation, cf. Valsardieu, 1995).

Le sélénium se trouve dans ces terrains sous forme de séléniure FeSe_2 (ferroselite, homologue du sulfure FeS_2 : pyrite) et de *sélénium natif* ; les deux références classiques citées à ce propos sont les articles de Harshman (1966) et de Granger et Warren (1969). Les minéraux de sélénium ainsi que d'uranium, susceptibles d'avoir une importance économique, se concentrent à un endroit de passage brutal d'un environnement oxydant (présence d'hydroxydes ferriques) à un milieu réducteur (existence de sulfures). L'ensemble est connu sous le vocable de "gisements en rouleaux" (roll-type deposits), allusion à la géométrie en forme de vagues, courante pour ces interfaces.

1.3.2 – Les sédiments d'origine fluviatile en France

Il existe en France plusieurs séries géologiques de "grès à plantes", dont certaines ont fait l'objet de prospections pour uranium. Nous n'en citerons que quelques unes :

- terrains oligocènes des petites limagnes du Massif central (gisement uranifère de Saint-Pierre-du-Cantal),
- Eocène moyen et supérieur de la Brenne et d'Aquitaine (gisement uranifère de Coutras),
- Eocène inférieur du bassin de Paris (Yprésien).

Bien que de nature assez comparable, il ne semble pas que les terrains éocènes à plantes du Bassin Parisien et du Massif central, soient tous du même âge (terrains hétérochrones). L'Eocène de la Brenne correspondrait à une période s'étendant de la fin de l'Eocène inférieur (Cuisien), à la transition Eocène-Oligocène (passage Ludien-Sannoisien : Chateaufort, 1977). Il serait donc un peu plus jeune que les terrains yprésiens du Bassin parisien (intervalle Sparnacien-Cuisien), et serait pour l'essentiel synchrone dans ce bassin, de la série allant des calcaires du Lutétien aux calcaires de Champigny. Les séries sédimentaires détritiques de l'Yprésien proviennent du Massif Central.

Le bassin de Ladapeyre dans le Massif central, qui contient des indices uranifères, serait d'âge Cuisien supérieur (Chateaufort et Berthier, 1977), donc synchrone des plus jeunes des terrains de la Brenne. Enfin, le gisement d'uranium de Coutras est inclus dans une série sédimentaire de grès et d'argiles, allant du Sparnacien au Lutétien (Meunier *et al.*, 1992). L'âge de cette série se situerait donc, en moyenne, entre celui des grès et argiles du centre du Bassin parisien (Sparnacien-Cuisien), et celui de la série de la Brenne (Cuisien-Lutétien-Ludien).

A la Roche-Posay (Poitou-Charentes), l'aquifère des calcaires crayo-marneux du Turonien est exploité pour le thermalisme. Le Turonien est recouvert de dépôts éocènes d'où proviendrait le sélénium qui se situerait à la base dans des niveaux du Cuisien (Yprésien supérieur) à faciès continental. Ces niveaux sont sablo-graveleux et comportent parfois de la matière organique.

Dans l'Essonne et la Seine-et-Marne, quelles formations sont susceptibles d'être une source de sélénium ?

Les Marnes à Pholadomyes (infragypseuses), situées à la base du Calcaire de Champigny, sont citées dans le rapport d'étude sur le forage de Pontcarré (DDASS 91, 1997, annexe 8). Elles sont considérées comme des dépôts équivalents aux argiles de Brenne, connues pour renfermer du sélénium. Or ces dépôts correspondent à un milieu de sédimentation fluviatile à méandres et réseaux anastomosés passant latéralement à des zones palustres ou lacustres alors que Les Marnes à Pholadomyes correspondent à un milieu de sédimentation marin peu profond (BRGM, 1980c). Enfin ces marnes ne sont pas présentes de manière continue dans l'Essonne et la Seine-et-Marne.

Si cette formation des Marnes à Pholadomyes est susceptible de fournir le sélénium que l'on retrouve dans l'eau du forage de Pontcarré, elle ne peut expliquer la présence de sélénium dans plusieurs forages de l'Essonne et la Seine-et-Marne, forages qui captent différents aquifères de l'Eocène (cf. figures 5 et 6). Il faut alors envisager d'autres formations, en particulier les sédiments d'origine fluviatile de l'Yprésien.

1.3.3 - Caractéristiques géologiques de l'Yprésien en région parisienne

En région parisienne, l'Yprésien est constitué de deux faciès principaux : à la base le Sparnacien de tendance continentale et au sommet le Cuisien marin ou continental selon les secteurs (figures 1 et 2).

Dans la région parisienne, le Sparnacien comprend les formations suivantes (de haut en bas) :

- « Sables supérieurs » parfois gréseux et ligniteux (10 à 40 m)
- « fausses glaises » : argiles pyriteuses et gypsifères avec de fréquents niveaux ligniteux
- « Sables d'Auteuil »
- « Argile plastique »

Dans la Brie, la base de l'Argile plastique débute par une argile brune noduleuse à empreintes charbonneuses.

Sur le secteur de la Seine-et-Marne et de l'Essonne, les faciès prédominants de l'Yprésien diffèrent : dans le nord de la Seine-et-Marne, on est dans le domaine des argiles et lignites du Soissonnais ; dans le sud de la Seine-et-Marne et dans l'Essonne, on est dans le domaine de l'Argile plastique.

Le Cuisien (toit de l'Yprésien) est formé essentiellement de sédiments détritiques sableux. Ces sables sont marins et laguno-marins dans le nord de l'Ile-de-France, fluviatiles dans le sud. La limite suit approximativement la Seine et la Marne (Fig. 1). Pour les formations d'origine fluviatile, les dépôts proviennent du Massif Central, tout comme les formations de Brenne, qui contiennent du sélénium et de l'uranium.

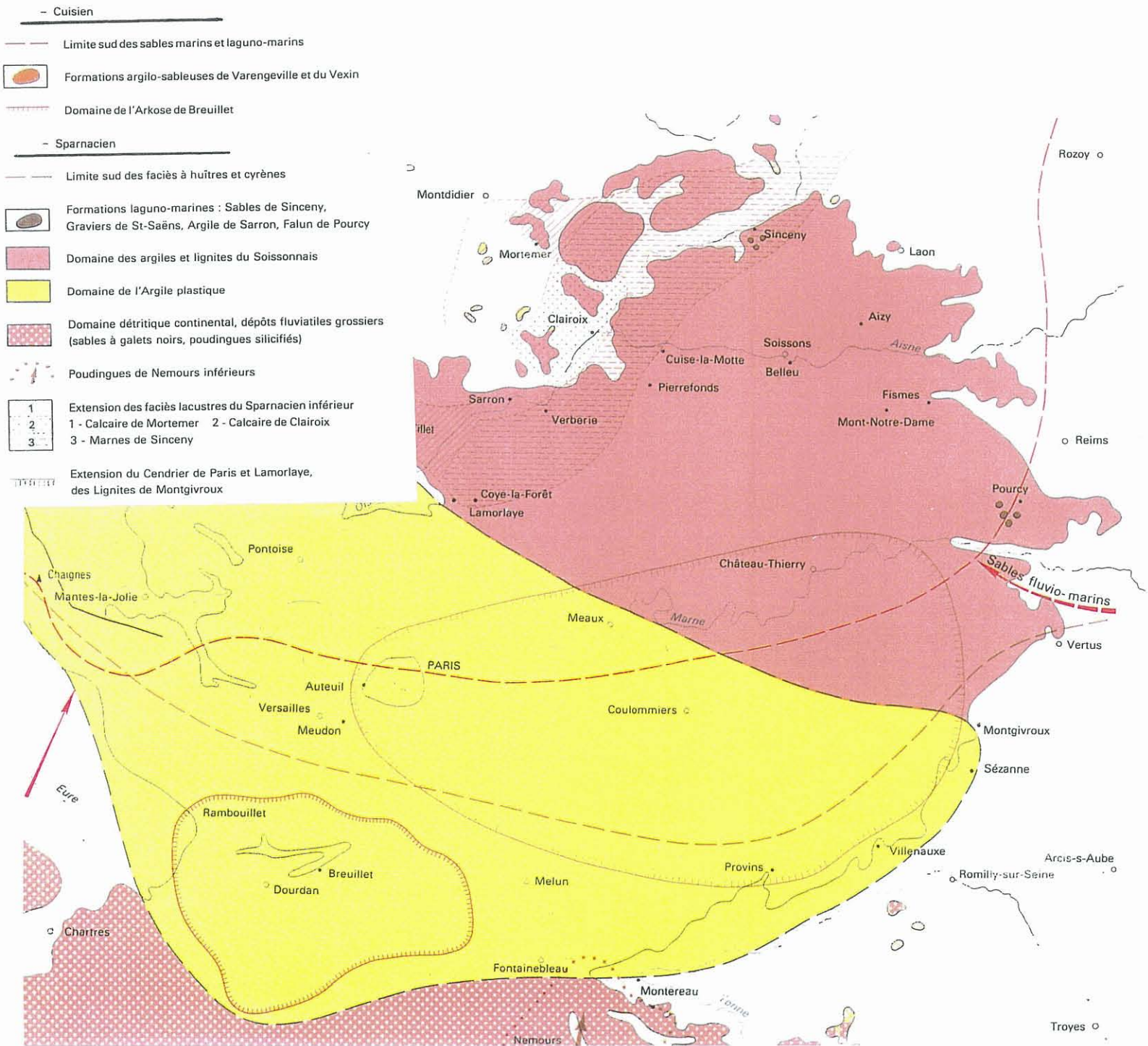


Figure 1 – Caractéristiques géologiques de l'Yprésien (d'après la synthèse géologique du Bassin parisien, vol. II. Mém. BRGM n° 102)

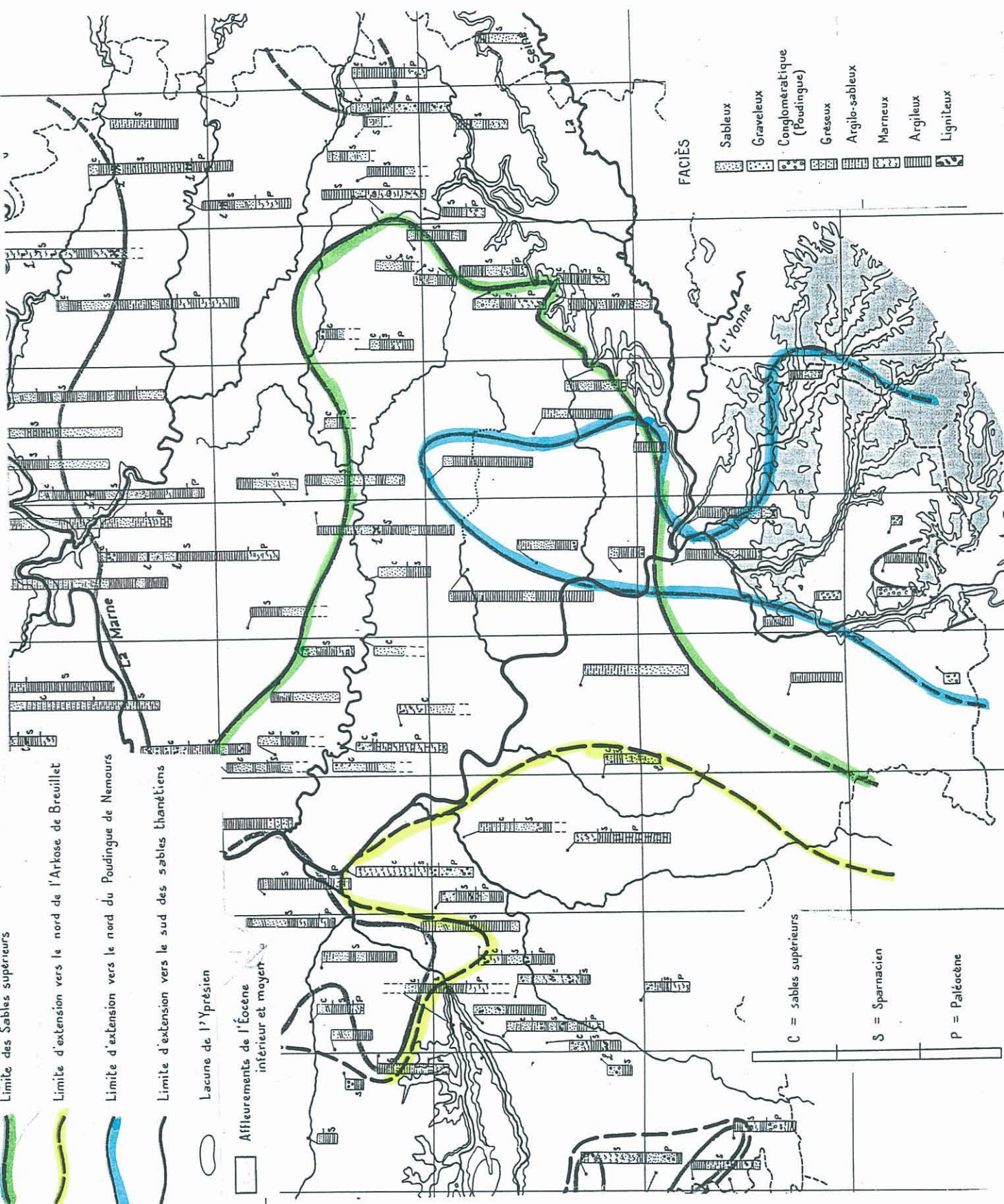


Figure 2 – Faciès de l'Yprésien (d'après l'atlas des nappes aquifères de la région parisienne, BRGM, 1970)

3 - LE SELENIUM DANS LES NAPPES DU TERTIAIRE DU BASSIN PARISIEN

3.1. MISE EN EVIDENCE DE SELENIUM DANS LES CAPTAGES

Le contrôle du sélénium a été fait essentiellement sous l'impulsion des DDASS, dans les départements de l'Essonne (91), de la Seine-et-Marne (77), et du Loiret (45).

En Seine-et-Marne, le sélénium a été mis en évidence dans les eaux souterraines dès 1983, à des concentrations souvent très proches de la norme de potabilité. Dans la plupart des cas, les résultats ne furent pas confirmés par les prélèvements de contrôle (DDASS 77, 1997), ce qui correspondait à des concentrations de l'ordre de 10 µg/l.

A partir de 1992, le sélénium est analysé dans le cadre du contrôle sanitaire réglementaire. Plusieurs nouveaux cas sont mis en évidence à des teneurs comprises entre 8 et 32 µg/l. La DDASS de Seine-et-Marne lance en automne 1996 une campagne d'analyses sur 180 puits captant les nappes de l'Oligocène et de l'Eocène (DDASS 77, 1997).

Le même phénomène a été constaté en Essonne, dans les mêmes aquifères. Dans un des ouvrages, l'analyse de première adduction mettait déjà en évidence (avril 1987) des traces de sélénium et de zinc respectivement à hauteur de 8 et 10 µg/l. Depuis 1990 la DDASS a mis en évidence des traces de sélénium, parfois de plomb ou de zinc, dans l'eau refoulée par le captage. (DDASS 91, 1997).

Par ailleurs, les contrôles dans le Loiret ont montré également l'occurrence de sélénium dans les eaux, en particulier dans une zone se trouvant en continuité des anomalies relevées en Seine-et-Marne (secteur de Puiseaux).

3.2 - CONTEXTE HYDROGEOLOGIQUE

La figure 3 donne une esquisse des différentes nappes aquifères du bassin de Paris. Dans l'Essonne et la Seine-et-Marne, l'épaisseur des terrains éocènes est de l'ordre de 100 m, et leur extension d'ouest en est, atteint plus de 100 km. Les deux principaux aquifères de l'Eocène sont l'aquifère multicouche du Calcaire de Champigny (Eocène supérieur) et l'aquifère multicouche du Calcaire grossier et des Sables du Soissonnais (Eocène moyen et inférieur).

Dans l'Essonne et la Seine-et-Marne, la nappe du Calcaire de Champigny change de caractère suivant des considérations de faciès, de structure du réservoir, d'épaisseur. On peut distinguer trois zones : la Brie, la vallée de la Seine et la vallée de l'Essonne.

En Brie, l'Eocène supérieur se présente de la manière suivante : Calcaire de Champigny (épaisseur moyenne 25 m), Marnes à Pholadomyes, Calcaire de Saint-Ouen, Sables de Beauchamp. Ces différents terrains se comportent comme un seul et même ensemble, l'épaisseur relative des terrains argileux ou marneux ne constituant pas une barrière suffisante pour empêcher la percolation des eaux. Cet ensemble constitue la « nappe des calcaires de Champigny » au sens large. La nappe est généralement libre, le niveau piézométrique se situant plus d'une dizaine de mètres au-dessous des Marnes vertes et supragypseuses (limite

Oligocène-Eocène) ; elle est alimentée d'une part par l'impluvium des affleurements, d'autre part par la vidange de la nappe de l'Oligocène.

Dans la vallée de la Seine, l'Eocène supérieur est profondément entaillé. La Seine draine la nappe et il n'existe pas de différence au niveau piézométrique entre les alluvions et le Calcaire de Champigny.

En rive gauche de la Seine, l'Eocène supérieur se présente de la manière suivante : Calcaire de Champigny (faciès identique à celui de la Brie), Calcaire de Saint-Ouen, Sables de Beauchamp. La nappe est captive sous les Marnes vertes et supragypseuses sauf dans le nord de l'Essonne. La nappe du Calcaire de Champigny est alimenté par la nappe de l'Oligocène en particulier au sud, où les Marnes vertes et supragypseuses disparaissent.

L'aquifère du Calcaire grossier et des Sables du Soissonnais (Eocène moyen et inférieur) intéresse surtout le nord de la région parisienne ; il est beaucoup moins bien connu dans le sud. Ce réservoir, multicouche, présente de très fortes variations de faciès (perméables, semi-perméables et très peu perméables) et il est difficile d'en donner un schéma simple et général.

Le toit de l'aquifère est constitué par les Marnes et Caillasses du Lutétien. Ce niveau constitue un semi-perméable qui n'isole pas totalement cet aquifère de celui du calcaire de Champigny (Fig. 4). Dans l'Essonne on considère même l'ensemble des réservoirs de l'Eocène comme un réservoir unique (BRGM, 1978). Le principal horizon aquifère de l'Yprésien est constitué par les Sables et grès de Breuillet (Sparnacien). Dans la Brie le Calcaire grossier (Lutétien) et les sables de l'Yprésien sont relativement épais mais les sables sont très argileux.

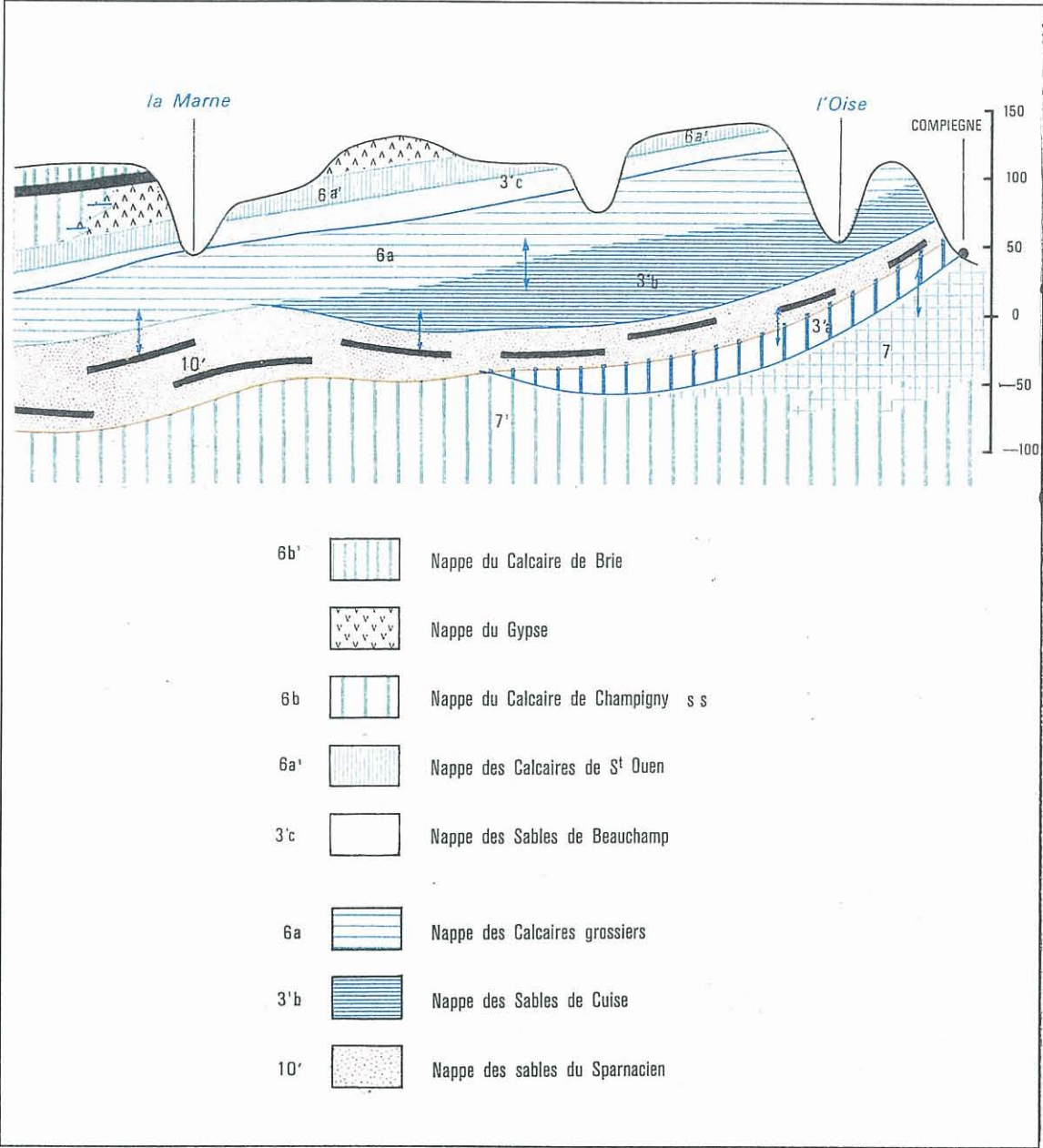


Figure 3 - Schéma hydrogéologique du bassin de Paris

Schéma de synthèse des principaux faciès étudiés et position des réservoirs aquifères. Les formations encadrées représentent le développement vertical du complexe multicouche ; les niveaux relativement peu perméables sont hachurés obliquement de traits lâches, tandis que les formations considérées sur le plan pratique comme imperméables sont hachurées de traits serrés (LL : argile de Laon).

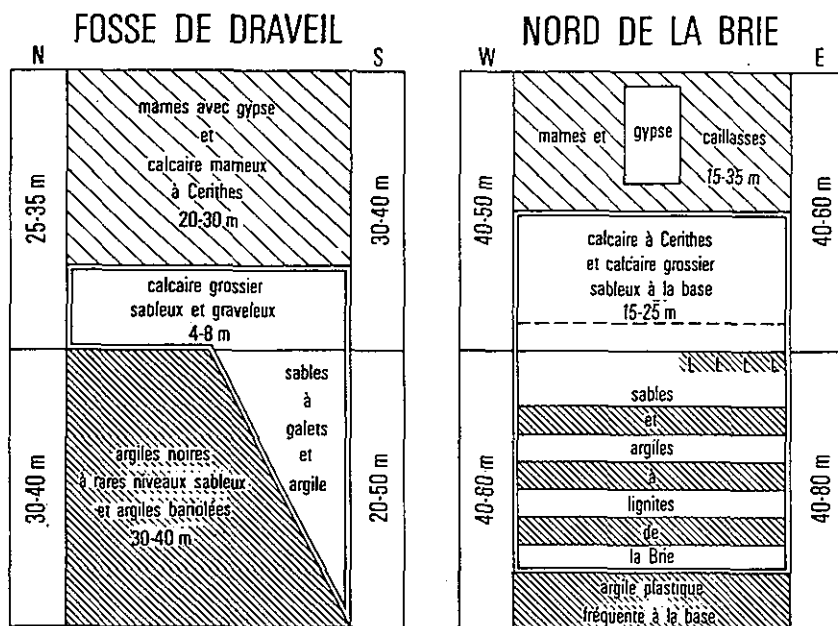


Figure 4 – Schéma de synthèse des principaux faciès des réservoirs aquifères de l'Eocène moyen et inférieur dans la fosse de Drameil et le nord de la Brie

3.3 - REPARTITION DU SELENIUM DANS LES AQUIFERES EOCENES

Une carte de répartition du sélénium a été élaborée à partir des données fournies par les DDASS (figure 5). La question délicate de la validité des mesures est traitée en annexe 2.

Il s'avère que les anomalies constatées intéressent plusieurs niveaux aquifères. La figure 6 montre la répartition des points (classés par type d'aquifère) avec au moins une teneur en sélénium supérieure à 5 µg/l. La liste en est donnée dans le tableau 2 (cf. annexe 3 pour les caractéristiques des points).

Le niveau de l'eau est souvent assez profond, 30 à 50 m parfois. Dans plusieurs forages de la partie orientale de la Seine-et-Marne, la hauteur mouillée dans les forages est relativement faible et de l'ordre de 20 m ; la base des ouvrages se situe alors dans l'Yprésien, représenté par des sables plus ou moins argileux. Ce niveau n'est que rarement capté : en effet, la finesse des grains sableux fait craindre un ensablement des colonnes, une usure des pompes, et par ailleurs impose un choix délicat de crépines.

Si la plupart des ouvrages traversent l'assise du calcaire de Champigny, les niveaux réellement productifs sont souvent situés plus bas dans la série sédimentaire, en raison notamment du niveau de l'eau. Il s'ensuit que ce n'est pas seulement l'aquifère du calcaire de Champigny au sens strict, mais l'ensemble de l'Eocène supérieur ou moyen, qui est productif selon les secteurs considérés, et affecté ça et là par des anomalies en sélénium.

Dans la partie orientale de la Seine-et-Marne, il existe même des points d'eau qui ne captent que le niveau le plus bas dans la série sédimentaire éocène, en l'occurrence les sables de l'Yprésien. C'est le cas en particulier de la source de Gurcy-le-Châtel et du captage de Rouilly, points d'eau présentant tous deux des anomalies en sélénium. Or le niveau de l'Yprésien doit nous intéresser, en dehors des aspects purement hydrogéologiques, car il peut être considéré comme favorable à des concentrations à uranium et sélénium : nous rappellerons qu'il est assez semblable aux sédiments éocènes de la Brenne, qui contiennent du sélénium et de l'uranium.

Plutôt que de poser comme hypothèse de départ que différents aquifères sont exploités dans la partie orientale de la Seine-et-Marne, il est sans doute plus pertinent de dire que c'est une certaine tranche d'eau située au-dessus de l'Yprésien qui est mise en production, cet aquifère lui-même ne l'étant pas toujours, pour les raisons citées plus haut. Le tableau 3 donne la hauteur d'eau mesurée au moment de la réalisation des ouvrages, pour ceux qui ont atteint l'Yprésien.

A l'Ouest du méridien de Nangis, aucun des forages considérés n'a recoupé l'Yprésien, mais il est néanmoins possible d'estimer, de façon approximative, la cote des terrains correspondants. En effet ces derniers reposent sur la craie, et la cote du toit de la craie est un des repères les mieux suivis dans les coupes des différents sondages pétroliers.

Des cartes du toit de l'Yprésien et du toit de la craie ont été publiées (BRGM, 1970 ; Megnien, 1979, BRGM 1980). Nous avons repris la carte de l'atlas des nappes aquifères de la région parisienne pour le toit de l'Yprésien (Fig. 7) et la carte de la synthèse géologique du bassin de Paris pour le toit de la craie (Fig. 8). La superposition sur les cartes des points avec des teneurs en sélénium supérieures à 5 µg/l permet les observations suivantes :

- dans la partie est de la Seine-et-Marne, on trouve de nombreux points avec du sélénium. La plupart de ces points sont situés en vallée. Dans une bande qui va de Fontainebleau à Nangis puis Esternay la série sédimentaire yprésienne est peu profonde grâce à plusieurs structures anticlinales.
- A l'inverse, on observe très peu de points avec du sélénium dans la fosse de Pontault-Combault et dans la fosse de Draveil.
- Dans le sud-est de l'Essonne, les points présentant une anomalie en sélénium sont situés dans une zone où l'Yprésien est relativement profond (-30 à -60 m NGF pour le toit de la craie et 0 à -40 m NGF pour le toit de l'Yprésien)

Dans l'extrémité sud de la Seine-et-Marne, les points présentant une anomalie en sélénium sont situés dans une zone où l'Yprésien est peu profond et peu épais (-20 à -10 m NGF pour le toit de la craie et -20 à 0 m NGF pour le toit de l'Yprésien). Dans ce secteur, le Sparnacien a un faciès détritique continental de dépôts fluviaux grossiers.

Une comparaison des points d'eau à sélénium d'une part, et de la carte du mur de l'Eocène d'autre part (figure 7), montre qu'il y a une coïncidence assez bonne entre anomalies en sélénium et zones où l'Yprésien est à faible profondeur. En effet, une valeur de - 30 à - 40 m pour la cote du toit de la craie, soit environ - 20 m pour le sommet de l'Yprésien, marque bien la limite vers l'ouest de la majorité des captages à teneur élevée en sélénium. Cette comparaison pourrait être précisée en utilisant non pas des cotes NGF mais des profondeurs par rapport au sol (par différence avec un MNT).

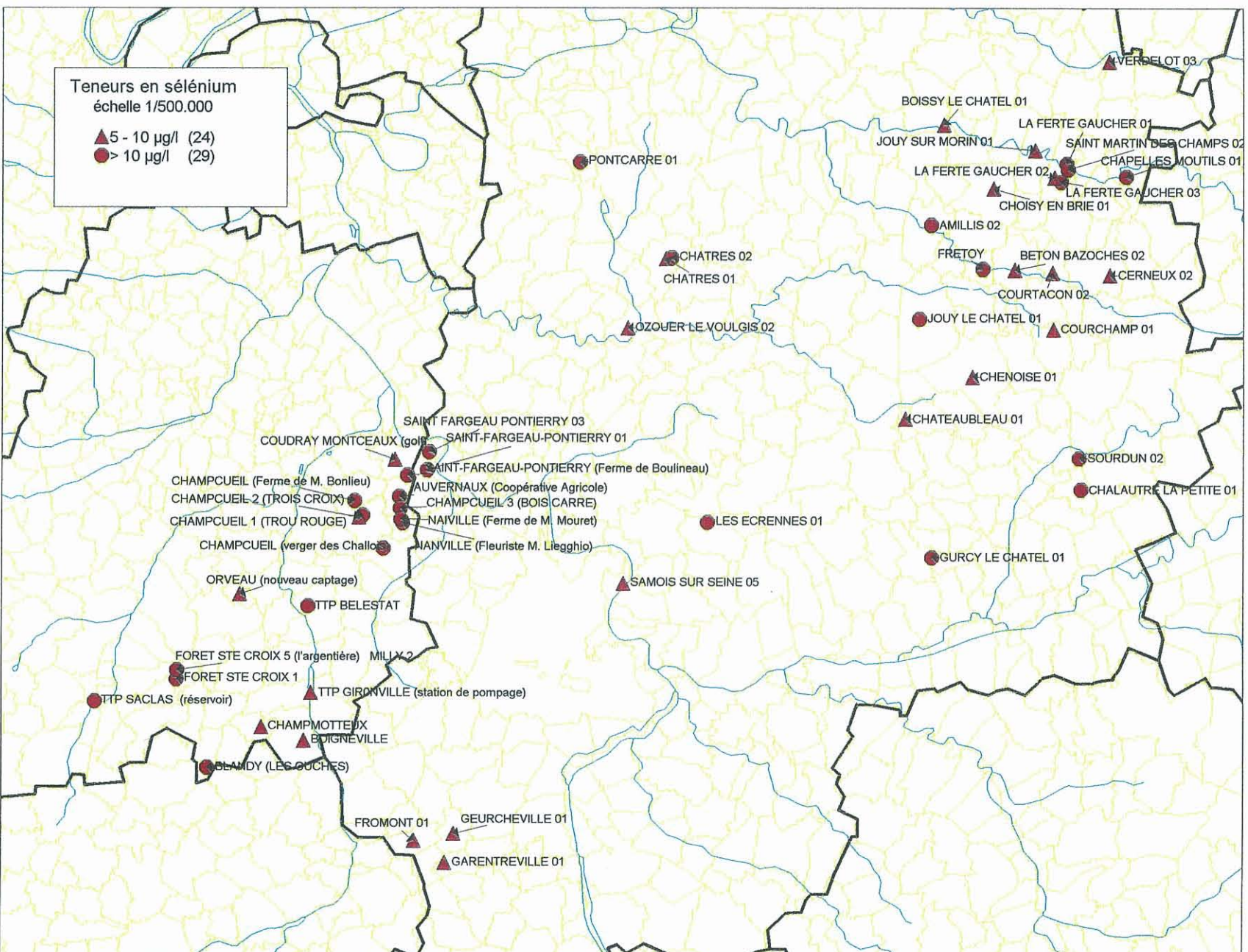


Figure 5 – Répartition par classe de teneur des captages présentant des anomalies en sélénium dans l'Essonne et la Seine-et-Marne

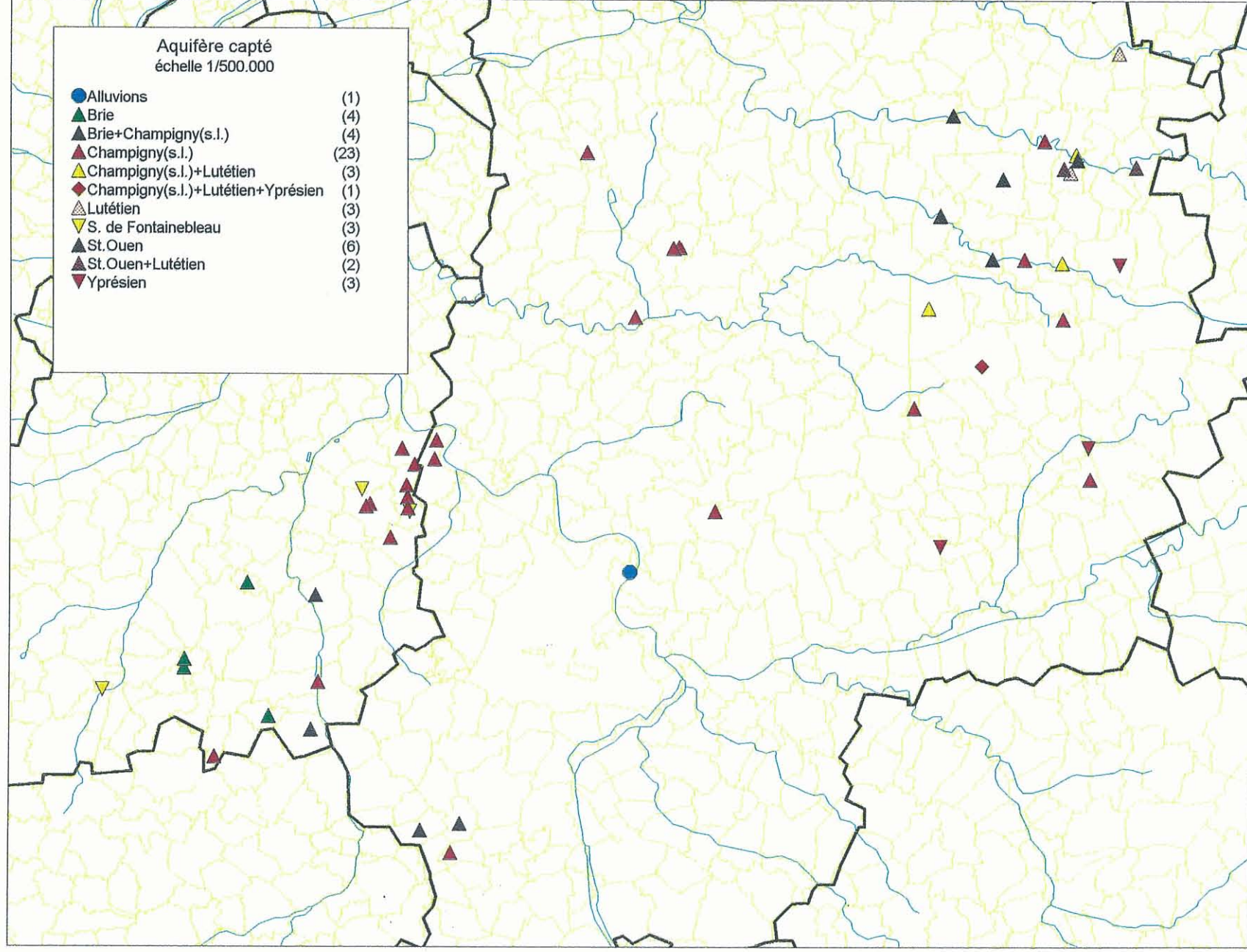


Figure 6 – Répartition par aquifère des captages présentant des anomalies en sélénium dans l'Essonne et la Seine-et-Marne

Sites	Nature de l'ouvrage	Etage	Formation
Gurcy-le-Châtel	Source	Yprésien	Sables
Chalautre-la-Petite	Source	Marinésien-Ludien	Calc. St O-Champigny
Rouilly	Drain et forages	Yprésien-Lutétien	Sables-Calcaires
Cerneux	Forage approfondi	Yprésien-Lutétien	Sables-Calcaires
Beauchery	Forage	Lutétien-Bartonien	Calcaires
Verdelot	Forage	Lutétien	Calcaire
Courchamp	Forage	Lutétien (?)	Calcaire
La Ferté Gaucher	Forage	Lutétien	Calcaire
Chapelle Moutils	Forage	Lutétien	Calcaire
Bannost	Forage	Lutétien-Marinésien	Calcaires
Chenoise	Forage	Lutétien-Marinésien	Calcaires
Fretoy	Forage	Marinésien ?	Calcaire St Ouen
Amillis	Forage	Marinésien	Calcaire St Ouen
Châtres	Forage	Marinésien-Ludien	Calc. St O-Champigny
St Fargeau Ponthierry	Forage	Marinésien-Ludien	Calc. St O-Champigny
Beton-Bazoches	Forage	Ludien	Calc. de Champigny
Pontcarré	Forage	Ludien	Calc. de Champigny
Garentreville	Forage	Ludien	Calc. de Champigny

Tableau 2 - Horizons géologiques productifs et nature des captages, pour différents points d'eau à anomalies en sélénium.

	Hauteur d'eau au-dessus de l'Yprésien (en mètres)	Profondeur de forage (en m.)	Lithologie de l'Yprésien
Verdelot	14	71	Argile noire
Chenoise	21	65	Sable blanc
Courchamp	17	84	Argile verte
Beauchery	16	52	Argile grise
Cerneux	20	80	Sables
La Ferté G.	17	79	Sables
Chapelle Mout.	55	110	Sables

Tableau 3 - Hauteur d'eau au-dessus de l'Yprésien, dans les forages ayant atteint cet étage.

En conclusion, la grande majorité des points d'eaux présentant un problème de sélénium se trouve dans une large bande orientée NE-SW, laquelle est délimitée par:

- à l'est, toute la région d'affleurement de la craie,
- à l'ouest, l'isohypse de - 40 m NGF pour le toit de la craie

Notons que ces points d'eau sont tous situés dans l'aire de répartition du Cuisien à faciès fluvial.

La localisation des zones à sélénium, en fonction de structures géologiques, existe peut-être même à une échelle plus détaillée. En effet, la figure 8 montre, au NE de Nangis, des anticlinaux et synclinaux orientés NNW-SSE ; or, c'est précisément l'orientation approximative de certains secteurs à sélénium, comme celui qui va de la Chapelle-Moutils à Boissy-le-Chatel.

Une étude plus détaillée serait nécessaire, mais on peut d'ores et déjà relever que l'axe la Chapelle-Moutils - Boissy-le-Chatel semble bien correspondre à l'anticlinal d'Esternay-Sézanne. De la même manière, l'anticlinal de Villiers-St-Georges est probablement le prolongement oriental de l'axe Amillis-Cerneux.

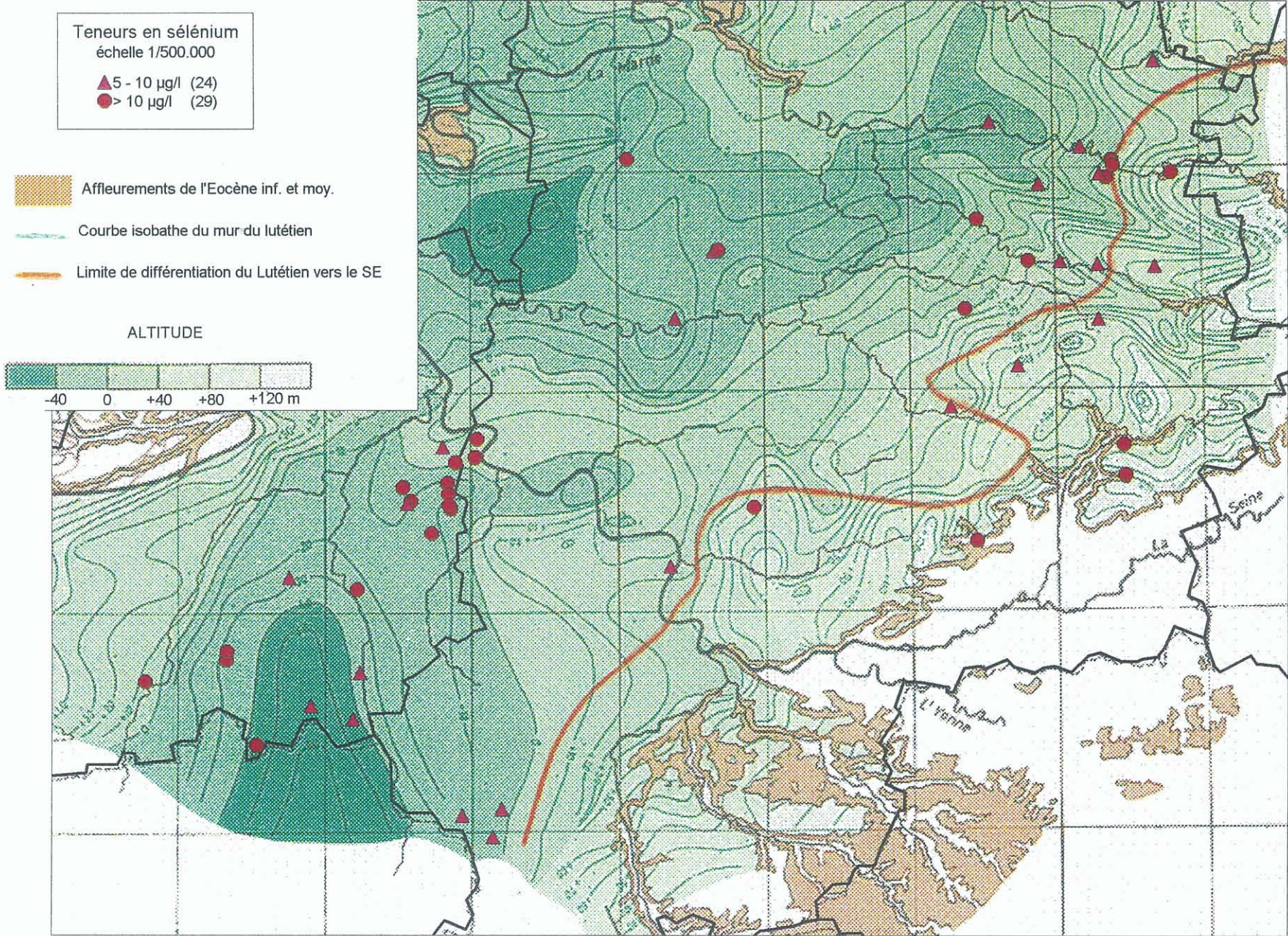


Figure 7 – Répartition des points présentant des anomalies en sélénium (teneur > 10 µg/l) par rapport au toit de l'Yprésien

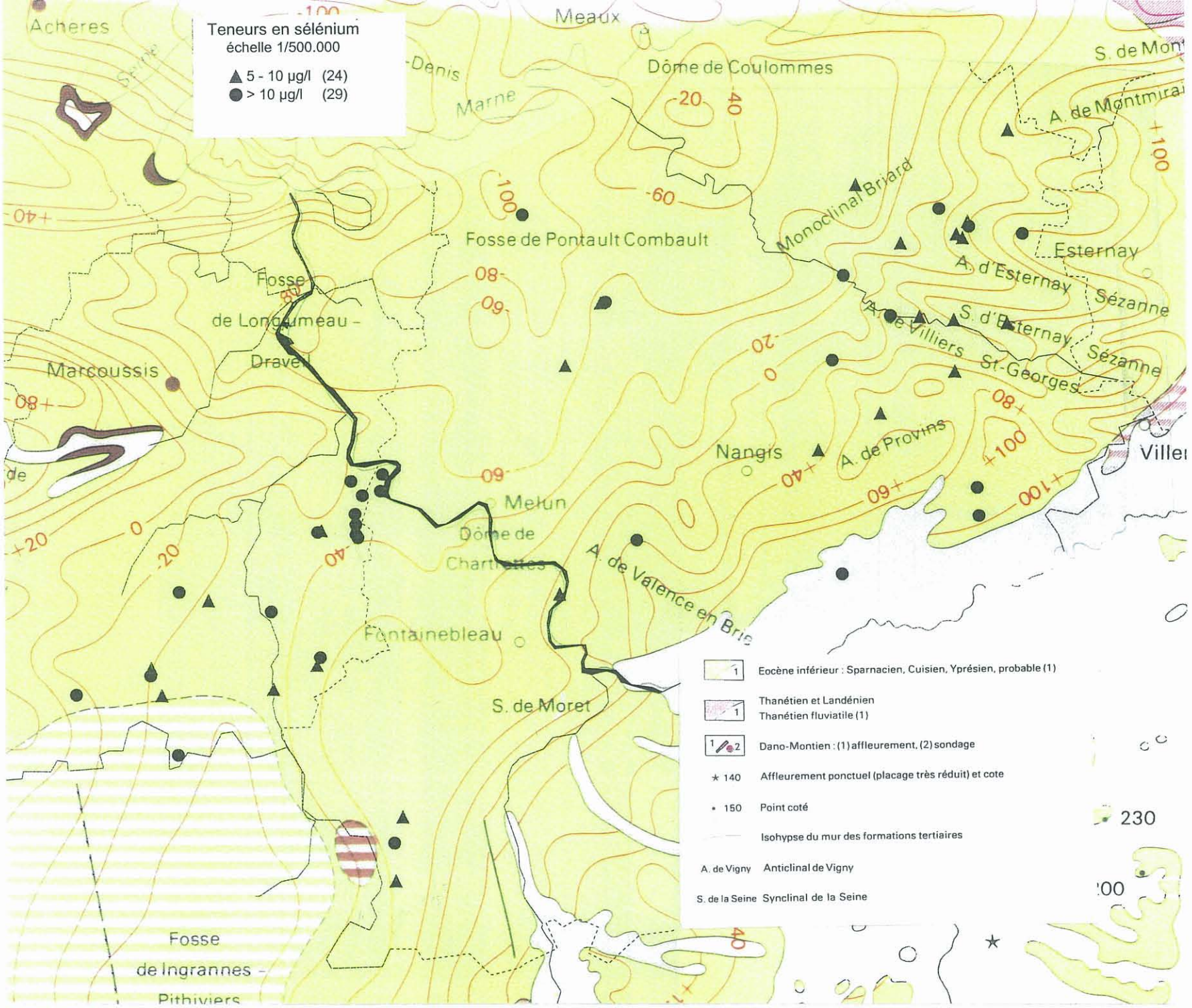


Figure 8 - Répartition des points présentant des anomalies en sélénium (teneur > 10 µg/l) par rapport au toit de la craie

4 – INTERPRETATION DES DONNEES ACQUISES

Une relation éventuelle entre occurrence de sélénium dans les forages, et proximité des sables et argiles de l'Yprésien, doit également rendre compte des différents phénomènes déjà remarqués (DDASS 77, 1997 ; DDASS 91, 1997). Ceux-ci concernent certaines zones particulières (contrôle de nature spatiale), mais aussi des variations de concentrations dans le temps (facteurs de nature temporelle). La relation supposée entre Yprésien et sélénium devrait apparaître en fonction de la plus ou moins grande profondeur des forages ; par ailleurs, les relations entre sélénium et apports anthropiques, si elles existent ne devraient concerner que les secteurs où les nappes de l'Oligocène et de l'Eocène sont vulnérables.

4.1. RELATION ENTRE LA PROFONDEUR DES FORAGES ET LES CONCENTRATIONS EN SELENIUM

Si le sélénium est d'origine "profonde", ce sont les forages à l'Yprésien ou les plus proches du toit de l'Yprésien, qui devraient présenter en un même endroit les plus fortes concentrations. Ainsi on observe à Châtres et à Saint-Fargeau-Ponthierry une augmentation de la teneur en sélénium avec la profondeur du forage (tableau 4).

Site	Profondeur (m/sol)	Profondeur (m NGF)	Sélénium (µg/l)
St-Fargeau-Ponthierry 1	69	+7	7-16
St-Fargeau-Ponthierry 3	47	+33	5
Châtres 1	53	+55	1996 : 5,5 à 9
Châtres 2	73	+37	1996 : 7,8 à 24

Tableau 4 – Relation entre profondeur du forage et concentration en sélénium

4.2. RELATION ENTRE CONCENTRATIONS EN SELENIUM ET INDICATEURS DE POLLUTION

Toujours dans l'hypothèse d'une origine profonde, on ne devrait noter aucune corrélation entre les concentrations en sélénium, et celles liées aux apports anthropiques. Ces apports peuvent être tracés par les métaux lourds (dans certains cas), ou par les nitrates, entre autres. Les analyses dont nous disposons sont peu nombreuses, mais fournissent néanmoins des renseignements intéressants.

Les paramètres les plus souvent dosés sont les ions chlorure et nitrate ; il existe dans l'ensemble une excellente corrélation entre les deux. De plus, il est clair que les points représentatifs s'alignent en fonction de la distance de la zone de recharge de l'aquifère, les concentrations diminuant peu à peu lorsque l'on s'en éloigne (fig. 9a).

On se trouve manifestement en présence de phénomènes de mélange, entre des eaux pauvres en chlorures et nitrates d'une part, et des eaux plus riches. Un processus général de dénitratisation étant à écarter (comment expliquer alors la baisse des concentrations en chlorures), la meilleure hypothèse consiste à voir dans le premier type, des eaux indemnes de

toute contamination, et dans le second, des eaux affectées par des apports anthropiques. L'évolution continue constatée dans la composition des eaux depuis les sources de Gurcy-le-Châtel jusqu'à Châtres, s'explique dès lors par une protection croissante de la nappe aquifère, et à une diminution de sa vulnérabilité, depuis l'aire de recharge jusque vers le centre du bassin.

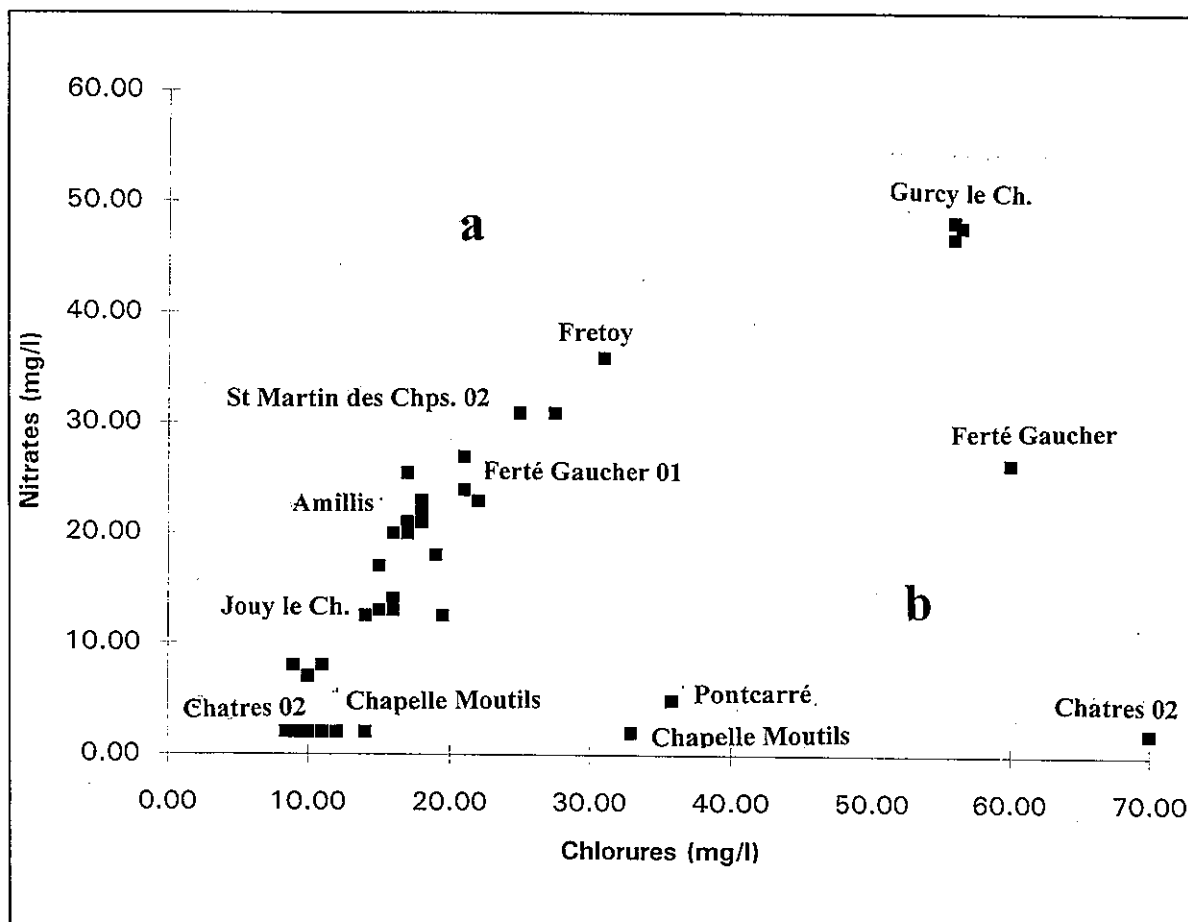


Figure 9 - Corrélation entre chlorures et nitrates en Seine-et-Marne.

a : forages en exploitation, b : nouveaux forages ou forages d'exploration.

Cette protection peut être attribuée aux nombreux niveaux argileux ou marneux qui se relaient au sein des formations calcaires (en particulier Marnes vertes et supragypseuses qui séparent les aquifères de l'Oligocène et de l'Eocène). Les niveaux en question manquent en partie dans l'est du département, en zone de vallée. Il n'empêche que les captages contiennent du sélénium, qu'ils soient situés en vallée ou en plateau (pour le captage de la Ferté-Gaucher, par exemple, le Calcaire de Champigny est surmonté par 20 m de Marnes supragypseuses).

Sur certains forages, les concentrations en nitrate et en chlorure n'obéissent pas à la relation observées précédemment, les valeurs en chlorure étant dans l'ensemble plus élevées (figure 9b).

L'examen des dates d'analyses montre que dans tous les cas, les analyses ont été réalisées sur des forages qui ne sont en exploitation ou en fin de forage (tableau 5).

Sites	Statut	Date analyse	Chlorure (mg/l)
Pontcarré	Reconnaissance	28/07/88	336.1
		31/08/91	35.9
La Ferté Gaucher 3	Reconnaissance	22/12/94	60.0
La Chapelle Moutils	Reconnaissance	23/09/93	33.0
Châtres 02	En service	23/07/92	70.0
		26/07/93	11.0
		22/09/93	10.0
		13/12/93	9.5

Tableau 5 – Relation entre teneurs en chlorures, statut du forage et date d'analyse

Une hypothèse est que, par mise en production pendant un temps insuffisant, les puits n'auraient pas été complètement vidés des chlorures introduits lors des travaux de forage. Ces chlorures peuvent venir de développement de puits (acidification à HCl concentré), ou de l'emploi d'eau de Javel (hypochlorite de sodium) à la suite de la foration en marteau fond de trou.

La première hypothèse est la plus vraisemblable, l'augmentation des concentrations en chlorure n'étant pas accompagnée de celles en sodium. En particulier la valeur aberrante de 336 mg/l trouvée à Pontcarré, pourrait provenir de travaux d'acidification ; elle est du reste accompagnée d'une concentration élevée en calcium (270 mg/l), inhabituelle dans des eaux non sulfatées. Or, la réaction entre acide et calcaire, libère bien des ions calcium en solution. Cette contamination passagère est probablement liée au développement du puits.

La comparaison des concentrations en sélénium et en nitrate ne montre pas, de prime abord, de relation nette (fig. 10a). Cependant, si l'on écarte les mesures faites sur Pontcarré, la Chapelle Moutils (première analyse de 1993) et Châtres 02, une corrélation inverse nitrates-sélénium apparaît (fig. 10b).

La raison pour laquelle les trois forages cités semblent avoir un comportement différent, n'est pas claire. On remarquera que Pontcarré et Châtres sont situés vers le centre de la Brie, assez loin des autres ouvrages. Par ailleurs comme on l'a souligné plus haut, ils se traduisent aussi par un comportement différent si l'on considère la relation nitrates-chlorures. L'ensemble des analyses sur Châtres étant concernées, on ne peut donc incriminer des séquelles de développement de puits.

La tendance à une relation inverse implique que le sélénium ne paraît pas lié aux contaminations anthropiques. Les plus fortes concentrations apparaissent au contraire dans les eaux considérés plus haut, sur la base de la relation chlorures-nitrates, comme les mieux protégées des pollutions, Chapelle-Moutils, Jouy-le-Chatel, Amillis; plus que la Ferté-Gaucher, Fretoy, St Martin, ou Gurcy-le-Chatel. Le sélénium serait donc lié à un niveau relativement protégé des influences superficielles.

Un suivi des concentrations en sélénium et en métaux lourds a été fait sur le captage de Nainville-les-Roches ("Champcueil") dans l'Essonne, pour étudier l'influence éventuelle de l'épandage de boues de stations d'épuration dans la région (DDASS 91, 1997). Les mesures ont été faites approximativement toutes les semaines, de septembre 1994 à mars 1995, puis tous les mois.

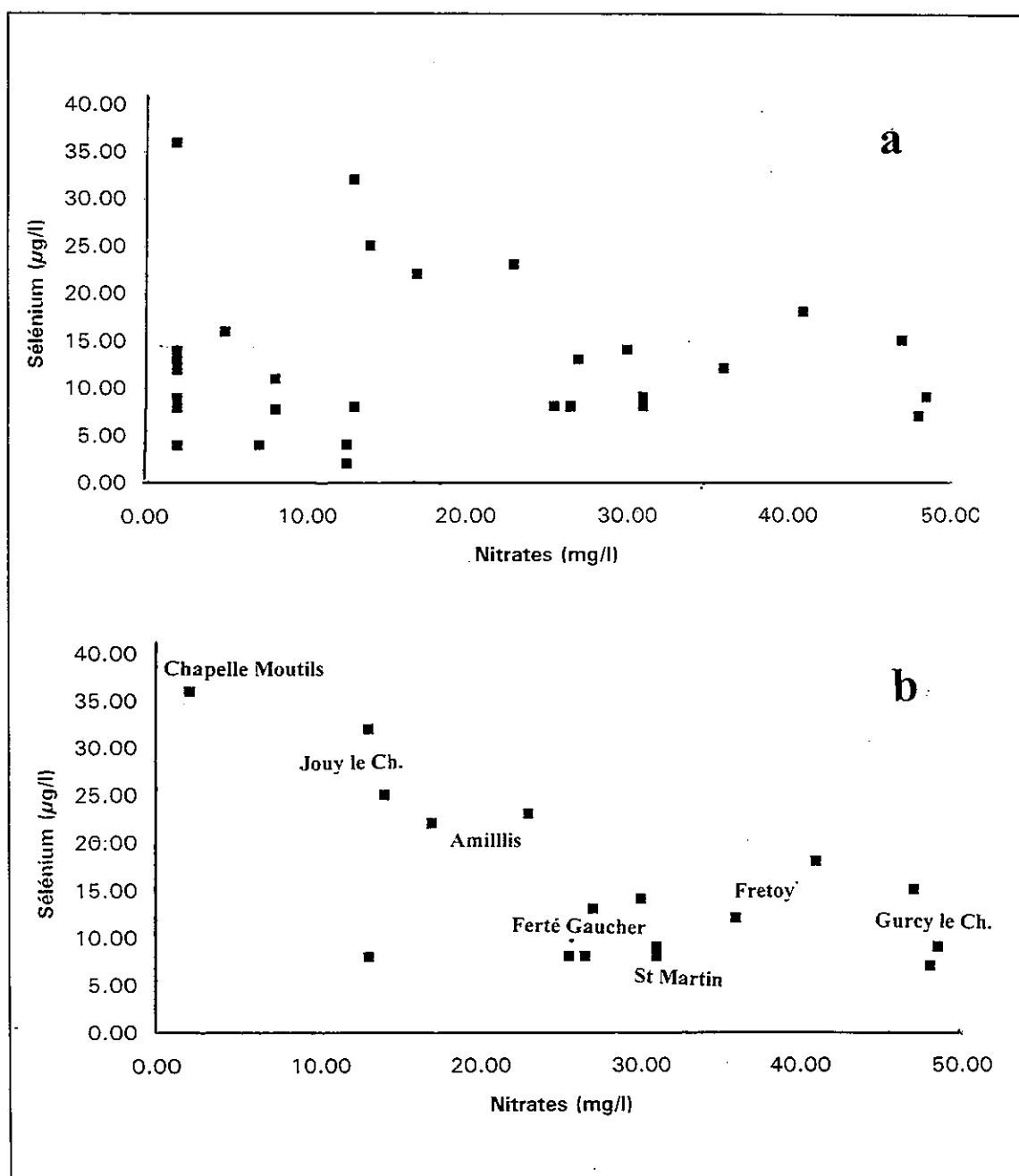


Figure 10 - Diagrammes nitrate-sélénium sur le département de la Seine-et-Marne

a : relation Nitrate-sélénium

b : relation Nitrate-sélénium (après suppression des mesures faites sur Pontcarré, la Chapelle Moutils (première analyse de 1993), et Chatres 02.

La figure 11 ne montre aucune corrélation entre les concentration en sélénium et celles en zinc ou cadmium. Par ailleurs, de rares valeurs dépassant le seuil analytique ont été relevées

nickel (5,9 et 16 µg/l). Les teneurs en sélénium sur les prélèvements correspondants vont de 11 à 19 µg/l, et ne s'écartent donc guère de la moyenne (14 µg/l). Il n'est donc pas possible de parler de corrélation entre Se d'une part, et Cr, Hg, Pb ou Ni, d'autre part.

Cela ne prouve pas pour autant de façon indubitable, que le sélénium et les métaux lourds ont une origine différente. En effet, on sait que les éléments ou les composés migrent à des vitesses différentes dans les milieux poreux (phénomène de chromatographie), en fonction de leurs propriétés de sorption sur la matrice. Une bonne corrélation entre le sélénium et d'autres éléments impliquerait que les coefficients de sorption correspondants soient voisins, ce qui n'est nullement prouvé. L'étude réalisée par le BRGM dans les Yvelines en 1985 a montré la présence de traces de As, Cr, Pb, Zn, dans des captages situés le long de la vallée de la Seine lesquels ne présentent pas de traces mesurables de sélénium (toutes les valeurs ont été inférieures à 5 µg/l).

Il n'y a donc pas pour l'instant d'argument en faveur d'une origine commune du sélénium et des métaux lourds mesurés dans les eaux.

Les rares données disponibles sur l'oxygène dissous, pour les eaux présentant des traces de sélénium, sont fournies ci-après, tableau 6. Les mesures de 1996 à Nainville ont été faites sur le circuit de refoulement de la station de traitement (présence de chlore gazeux selon une analyse), les concentrations en oxygène sont donc sans signification.

Site	n°	O ₂ (mg/l)	Se (µg/l)	Remarques
Nainville les R.	0257-4X-0084	2,2	--	Analyse de 1987
Nainville les R.	0257-4X-0084	4,0	15	3 h à 30 m ³ /h
Nainville les R.	0257-4X-0084	3,4	15	3 h à 60 m ³ /h
Nainville les R.	0257-4X-0084	4,5	13	3 h à 120 m ³ /h
Nainville les R.	0257-4X-0084	3,7	16	Début à 90 m ³ /h
Nainville les R.	0257-4X-0084	4,9	13	36 h à 90 m ³ /h
Chapelle-Mout.		2,5	12	23/09/93
Chapelle-Mout.		1,2	36	16/02/95

Tableau 6 – Relation teneurs en sélénium et en oxygène dissous

Cependant à Nainville (91) comme à la Chapelle-Moutils, les premières analyses indiquent une concentration en oxygène dissous du même ordre de grandeur, soit 2 mg/l : le milieu est donc nettement moins oxygéné que dans beaucoup de nappes libres (dans lesquelles la concentration est de l'ordre de 8 à 10 mg/l). A Nainville, en raison de la persistance des nitrates (en l'occurrence 13 mg/l), il y a certainement un peu d'oxygène en solution ; mais à la Chapelle-Moutils, l'absence de nitrates et de sulfates (moins de 5 mg/l et 10 mg/l respectivement), et la présence de traces de nitrites, ne sont théoriquement pas compatibles avec la présence d'oxygène.

En conclusion ces données, bien que fragmentaires, confirment que l'origine du sélénium n'est pas anthropique : dans ce cas cet élément devrait être associé à des concentrations notables en oxygène.

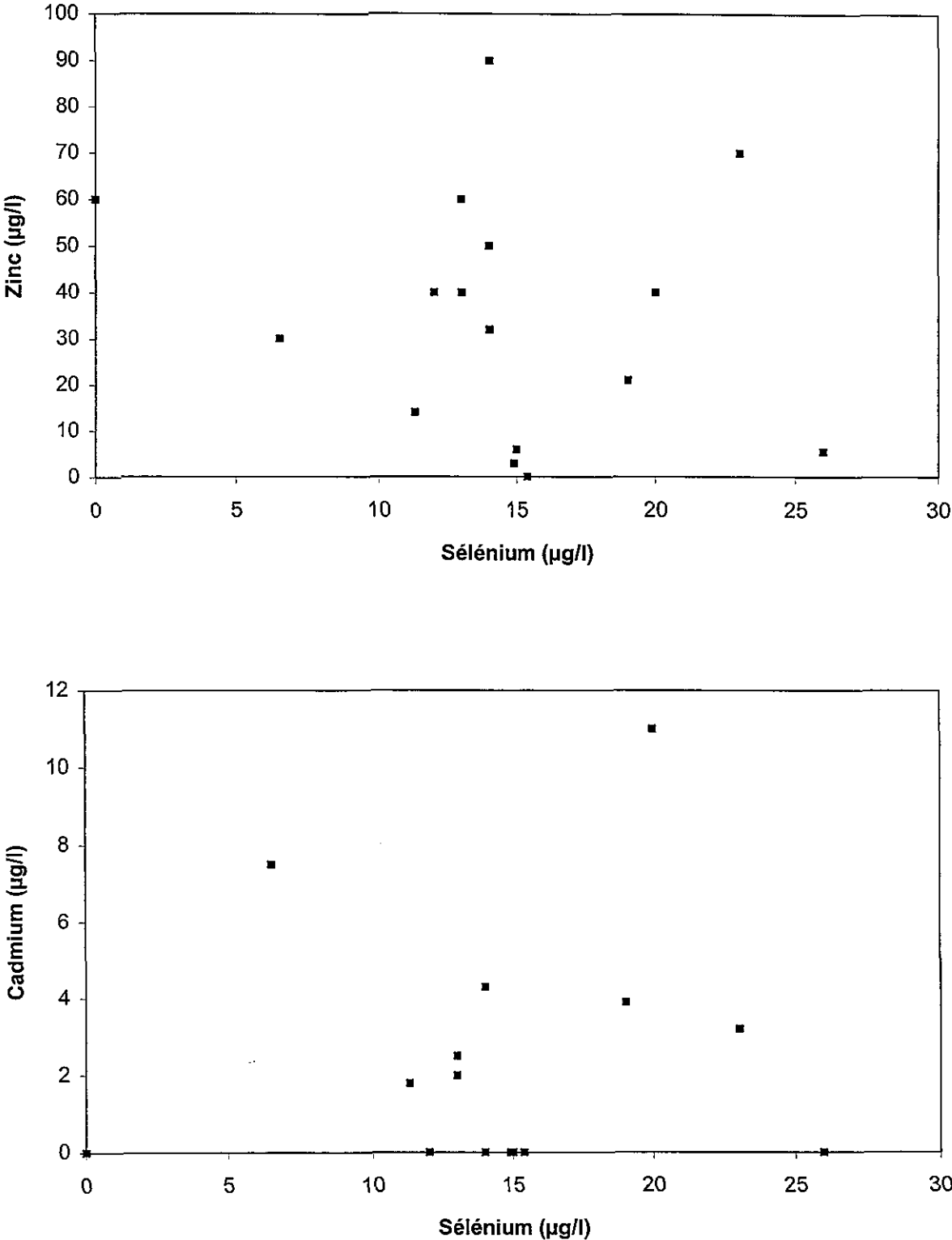


Figure 11 - Sélénium et métaux lourds (zinc, cadmium) dans les eaux du forage de Nainville -Bois Carré (Essonne) ;
(d'après les données de la DDASS de l'Essonne)

4.3. FACTEURS HYDRODYNAMIQUES

Des fluctuations de concentration en sélénium ont été observées, dès qu'un suivi continu a été fait sur certaines installations (DDASS 91, 1997). Elles sont données en annexe 2, et discutées. On retiendra que les fluctuations se font à l'échelle de trimestres ou de semestres, les pics successifs pouvant être séparés de cinq à six mois.

Si l'on exclut les dérives d'ordre instrumental, la seule manière d'expliquer un phénomène se produisant de façon simultanée sur des distances de plusieurs kilomètres, est d'invoquer un facteur hydraulique. Cela revient à supposer que dans les différents captages, le sélénium se trouverait lié à un niveau aquifère particulier, dont la contribution à la production totale de l'ouvrage est variable dans le temps. Les hypothèses avancées dans l'étude du contexte géologique sont en faveur d'une origine "profonde" du sélénium, en l'occurrence associé à la présence du niveau Yprésien : une étude plus détaillée destinée à savoir si cette hypothèse est cohérente avec les fluctuations de concentration observée, devra être réalisée.

En plus de l'influence éventuelle de telle ou telle formation géologique, l'existence de facteurs liés au temps doit par conséquent être évoquée :

- modification des écoulements verticaux (drainance) entre nappes
- modification des écoulements par drainage vers les vallées
- modification de la chimie de la nappe à l'interface avec la zone non-saturée.

Ces facteurs sont généralement liés à une variation de la charge hydrostatique.

Signalons également que les échanges verticaux peuvent avoir des causes artificielles :

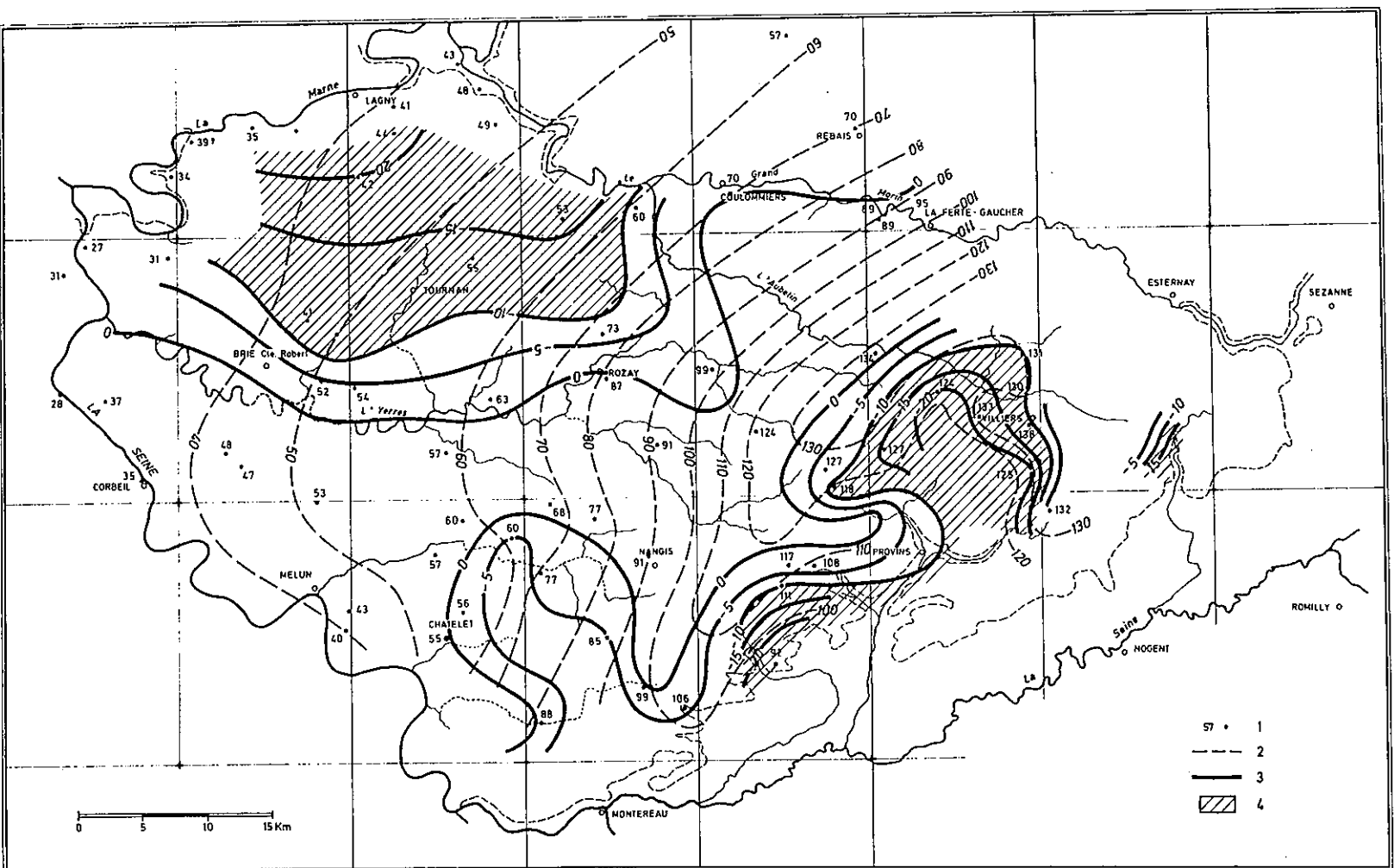
- forages mal réalisés faisant communiquer deux nappes
- travaux miniers : c'est le cas dans la région de Provins

4.3.1 Drainance

Les phénomènes de drainance ont été étudiés en Brie pour la nappe des calcaires de Champigny (Mégny, 1979). Cette nappe peut dans certains cas être alimentée à partir de la nappe des calcaires de Brie et elle peut être drainée verticalement au profit de la nappe de l'Yprésien-Lutétien. Ce phénomène n'est pas homogène à l'échelle de la Brie. La figure 12 montre la différence de charge piézométrique entre Yprésien-Lutétien et calcaires de Champigny. On peut distinguer trois zones :

- Au nord, la nappe de l'Yprésien-Lutétien a une charge hydrostatique plus faible que celle des Calcaires de Champigny
- Idem dans la région de Provins
- Dans le reste de la Brie les niveaux hydrostatiques sont peu différents.

Dans l'Essonne ces relations n'ont pas été spécifiquement étudiées. Dans la synthèse réalisée en 1978 (BRGM, 1978), on considère une piézométrie unique pour les nappes de l'Eocène.



Drainance de la nappe des Calcaires de Champigny par celle de l'Eocène inférieur.

1. Cotes piézométriques moyennes de la nappe de l'Eocène inférieur - 2. Isopièzes correspondantes - 3. Courbes d'égale différence piézométrique entre les deux nappes - 4. Régions où la différence est supérieure à 10 m.

Figure 12 – Comparaison des niveaux hydrostatiques de la nappe des calcaires de Champigny et de la nappe de l'Eocène inférieur dans la Brie

4.3.2. Evolution du niveau de la nappe de l'Eocène supérieur

Une étude récente (BRGM, 1996) montre en Seine-et-Marne des fluctuations importantes du niveau aquifère de la nappe. En particulier on remarque en beaucoup d'endroits une baisse importante entre 1983 et 1993 (Fig. 13). L'amplitude des fluctuations dépasse 5 mètres et peut même atteindre localement 15 ou 20 mètres. Cette tendance à la baisse du niveau de la nappe explique probablement l'approfondissement réalisé sur certains puits (Cerneux, 0222-2X-0019).

A l'inverse le niveau de la nappe du Lutétien-Yprésien n'a pas baissé de manière aussi significative (Fig. 14).

L'exploitation des nappes aquifères de l'Oligocène et surtout de l'Eocène supérieur (calcaire de Champigny) a entraîné une baisse du niveau piézométrique de cette nappe qui est susceptible d'induire un phénomène de drainance depuis des aquifères semi-captifs, en particulier l'Yprésien. Ce phénomène est d'autant plus vraisemblable que les aquifères de l'Eocène supérieur, de l'Eocène moyen et de l'Eocène inférieur ne sont pas isolés par des écrans imperméables. Seul les Marnes et Caillasses du Lutétien jouent le rôle de semi-perméable avec une épaisseur d'une vingtaine de mètres en Brie et d'une dizaine de mètres dans l'Essonne.

Il est donc tout à fait envisageable d'avoir des échanges verticaux entre les niveaux aquifères de l'Eocène sur l'ensemble du secteur où le sélénium est présent.

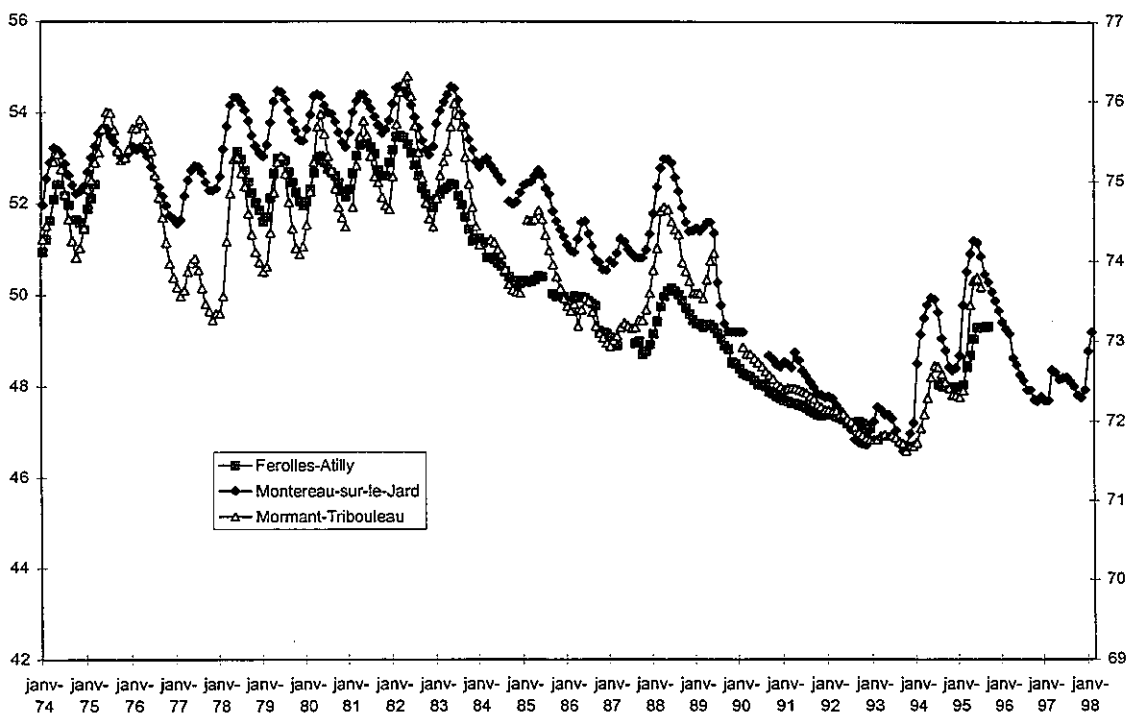


Figure 13 - Variations (en m NGF) du niveau de la nappe des Calcaires de Champigny (Eocène sup.) dans les secteurs de Melun et de Provins

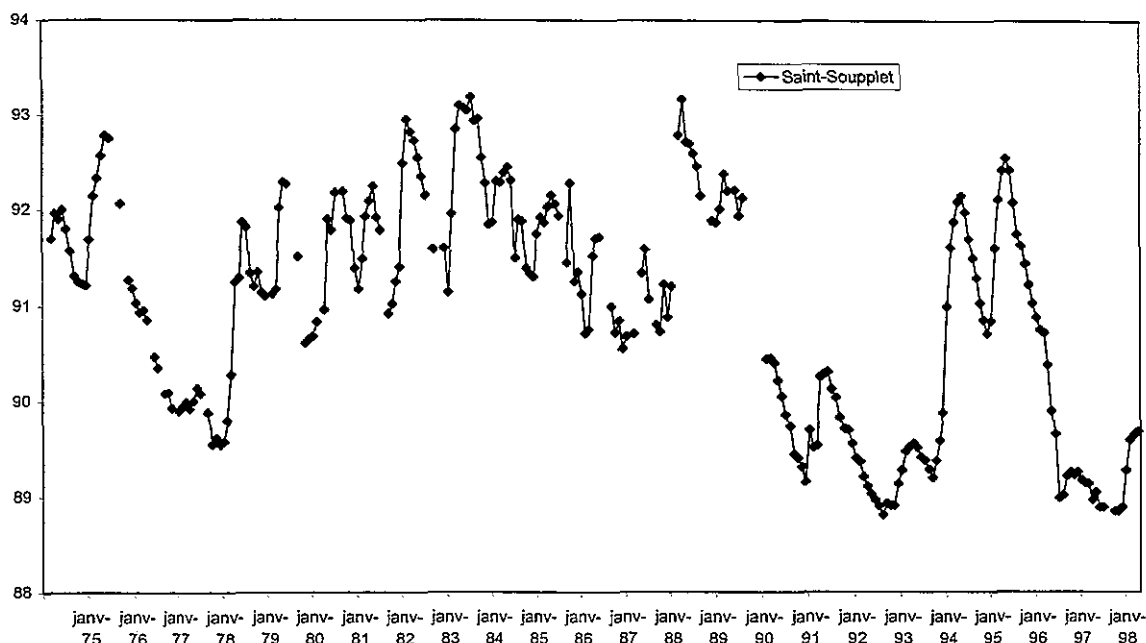


Figure 14 - Variations (en m NGF) du niveau de la nappe de l'Eocène moyen et inférieur dans le nord de la Seine-et-Marne

4.3.3. Drainage de la nappe de l'Yprésien vers les vallées

La nappe de l'Yprésien est caractérisée par une grande variabilité des conditions géologiques et hydrodynamiques conduisant à différents types d'alimentation, d'écoulement et de drainage.

Dans la fosse de Draveil, par exemple, la nappe est drainée par les vallées de la Seine, de l'Orge et de l'Yvette, alors que le réservoir aquifère n'affleure pas. Plus généralement on admet l'existence d'une drainance par les vallées à travers l'ensemble des autres aquifères. Ce phénomène est possible car le gradient de pression est dirigé de bas en haut, la nappe de l'Yprésien restant, en dehors des zones de pompage à un niveau piézométrique plus haut que celui des alluvions.

Ce phénomène permettrait d'expliquer que l'on retrouve du sélénium dans les nappes alluviales (cas de Samois-sur-Seine) et plus généralement dans les captages situés en vallée, ce qui est le cas en particulier dans l'est de la Seine-et-Marne (vallées du Grand-Morin, de l'Aubetin et de l'Yerres).

Ces mécanismes de drainance à partir de l'aquifère yprésien sont illustrés sur la figure 15.

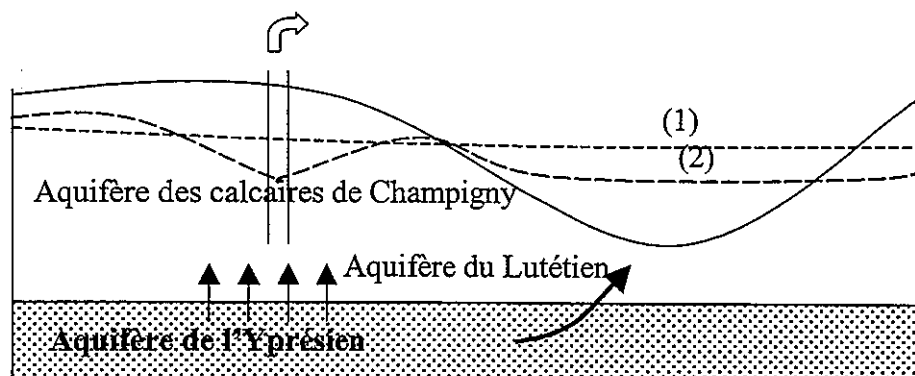


Figure 15 – Représentation schématisée des phénomènes de drainance à partir de l'aquifère Yprésien

(1) surface piézométrique de la nappe de l'Yprésien

(2) surface piézométrique de la nappe des C. de Champigny

4.3.4. Relation entre baisse du niveau hydrostatique et modification de la chimie de la nappe

Sur le captage de Chancueil 3 (Nainville-les-Roches / Bois Carré), un suivi en parallèle du niveau de la nappe (statique et dynamique) et de la teneur en sélénium a été réalisé de 1994 à 1996 (DDASS Essonne, 1997). Ce forage capte la nappe des calcaires de Champigny. La figure 16 montre que globalement la concentration en sélénium augmente quand le niveau baisse. Cette relation apparaît nettement lorsqu'on compare les concentration en sélénium et les niveaux statiques (Figure 17).

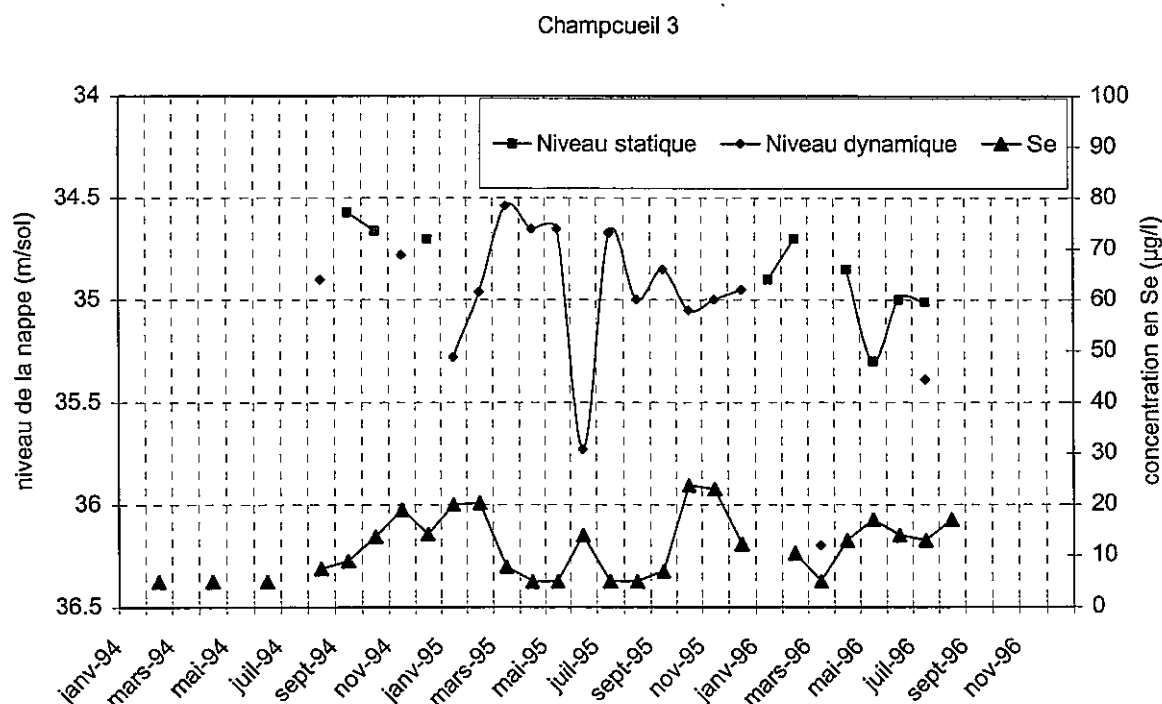


Figure 16 – Chancueil 3 : suivi du sélénium de 1994 à 1996

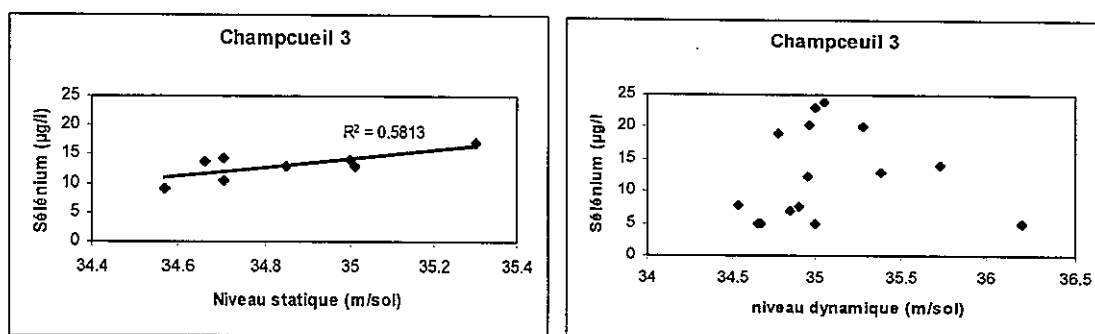
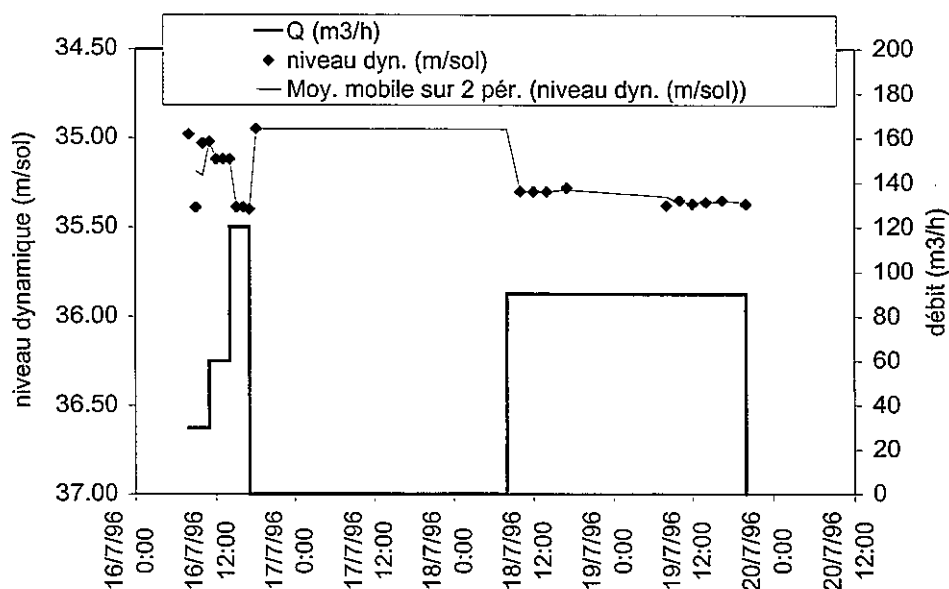


Figure 17 – Champceuil 3 : relation entre concentration en sélénium et niveau de la nappe

Ce comportement peut s'expliquer par une arrivée d'eau « profonde » enrichie en sélénium sous l'influence du pompage ou par une modification chimique entraînant une mise en solution du sélénium à l'interface avec la zone non-saturée. Au droit de ce forage, le calcaire de Champigny est surmonté par une vingtaine de mètres d'argiles vertes et supragypseuses et le niveau statique est encore à une dizaine de mètres sous la base des argiles.

Un essai de pompage à débit variable a été réalisé entre le 16 et le 19 juillet 1996. La figure 18 montre les résultats de cet essai avec les variations du niveau et de la concentration en sélénium en fonction du débit. On observe que la nappe réagit rapidement aux variations de débit. Par contre les concentrations en sélénium varient trop peu (entre 13 et 16 µg/l) pour en tirer des conclusions. On observe la même absence de variation pour tous les éléments dosés (cf. annexe 4). Il est clair que l'essai n'a pas duré assez longtemps pour mettre en évidence des relations entre débit et composition chimique de l'eau.



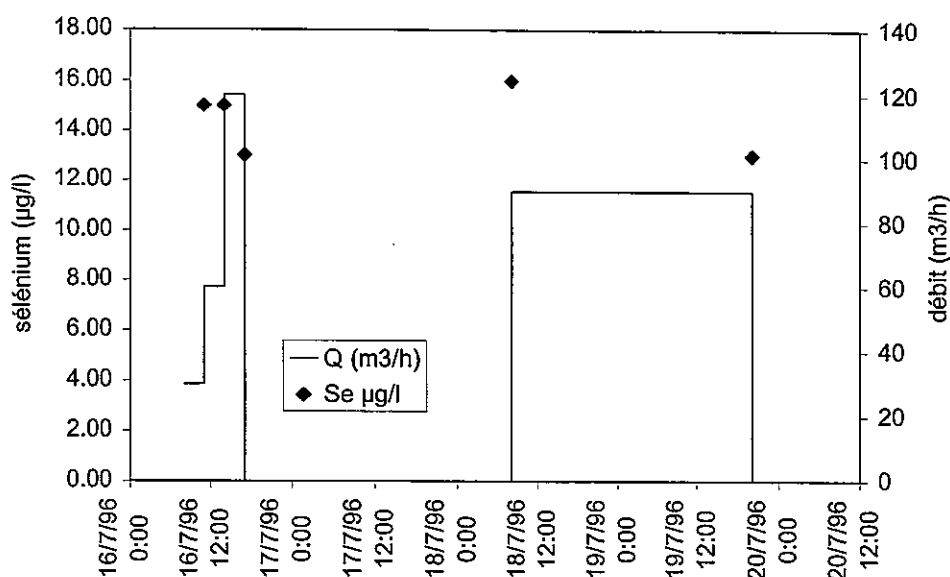


Figure 18 - Champceuil 3 : essai de pompage à débit variable

On peut interpréter la variation de concentration en sélénium du captage Champceuil 3 par des venues d'eau profonde riche en sélénium. D'autres mécanismes peuvent être évoqués. Ainsi au Danemark, une baisse du niveau hydrostatique sous l'effet de prélèvements trop importants, a transformé une nappe captive en nappe semi-captive, avec envahissement du sommet de l'aquifère par des eaux relativement oxygénées (Larsen et Postma, 1997). Le résultat est une augmentation des concentrations en sulfates dans les eaux, ainsi que d'éléments toxiques comme le nickel. Le point intéressant de cette étude, est que l'augmentation des concentrations se fait surtout dans la zone dénoyée, devenue non saturée. Elle se produit à la remontée du niveau hydrostatique plus qu'à la baisse.

Le mécanisme intervenu lors de l'altération de la qualité des eaux dans l'exemple précédent, est simple et relativement banal. L'envahissement de l'aquifère par des eaux plus oxygénées (qui ne s'y trouvaient pas auparavant, la nappe étant captive) a amené l'oxydation des minéraux sensibles aux variations de conditions d'oxydo-réduction, en particulier des sulfures (pyrite). Par suite les éléments solubles, comme les sulfates, sont passés en solution, le nickel venant des traces contenues naturellement dans la pyrite (qui peut en contenir parfois quelques pour-cent).

Un mécanisme similaire, s'il n'est pas démontré à l'heure actuelle, pourrait être invoqué à propos du sélénium. En effet, c'est bien un élément dont le comportement et la spéciation (répartition des différentes espèces contenant du sélénium) dépendent des conditions d'oxydo-réduction (figure 19), et il se trouve lui aussi en traces dans les sulfures.

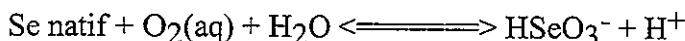
4.4. MECANISMES DE MISE EN SOLUTION DU SELENIUM

Certains auteurs évoquent la possibilité d'existence de traces de sélénium natif. L'examen du diagramme Eh-pH (figure 16) rend effectivement le fait théoriquement possible, même si la preuve de l'existence de microtraces de Se natif doit être très difficile à apporter. Tout au plus, on peut constater que la solubilité du sélénium élémentaire, dans les conditions d'une eau semblable à celles qui sont étudiées ici, serait en principe de quelques dizaines de µg/l (Robie et al., 1979).

On peut calculer de manière théorique la solubilité du sélénium. Certains exemples montrent que des eaux sont théoriquement à l'équilibre avec le sélénium natif. C'est le cas de la source Connétable à la Roche Posay, avec en particulier les paramètres suivants :

- Eh +190 mV
- pH 6,90
- Se 38 µg/l

Le code de calcul employé (EQ3) se fonde sur l'équilibre suivant :



L'équilibre est donc sensible au pH et à l'oxygène dissous, en d'autres termes à la pression partielle d'oxygène, ou au Eh. Il en résulte que, à l'équilibre :

$$[\text{HSeO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]/[\text{O}_2(\text{aq})] = \text{Cste} = K_{\text{Se}}$$

Par suite pour un pH donné, 7 par exemple :

$$[\text{HSeO}_3^-]/[\text{O}_2(\text{aq})] = \text{Cste}$$

Ce qui veut dire qu'en présence de sélénium natif, la quantité de $[\text{HSeO}_3^-]$ et donc de sélénium en solution (c'est une approximation), serait proportionnelle à la pression partielle en oxygène.

Cette conclusion cadre bien avec l'hypothèse formulée précédemment à savoir une oxygénation accrue des eaux qui serait responsable de la mise en solution du sélénium.

Dans le cas de la source Connétable, le Eh est modérément positif (+ 190 mV). Des Eh plus bas existent (les eaux sont alors assez ferrugineuses), il ne devrait pas y avoir alors de sélénium. La conséquence pratique est de rechercher de l'eau dans les zones jusqu'ici évitées, justement parce que riches en Fe dissous.

Le sélénium se trouve en quantités importantes dans les sulfures. Au contraire, les sulfates (gypse, anhydrite) sont pauvres en sélénium, quelques mg/kg seulement. Lors de l'oxydation superficielle des sulfures, le sélénium va se fixer par sorption sur les oxydes et hydroxydes de fer. Nous rappellerons la présence de minéraux de sélénium dans le Massif central, dans de petits filons uranifères. Cette association uranium-sélénium est bien connue, et a été décrite pour la première fois aux Etats-Unis. Les terrains dans lesquels se rencontrent à la fois sélénium et uranium, sont bien particuliers. Ce sont en général des grès ou conglomérats à restes de plantes, correspondant à d'anciens dépôts fluviatiles ; les débris ligniteux ou les troncs d'arbres silicifiés, y sont fréquents. Les parties les plus riches en uranium et en sélénium se situent sur des fronts d'oxydo-réduction, à la limite d'eaux oxydées et de milieux réducteurs .

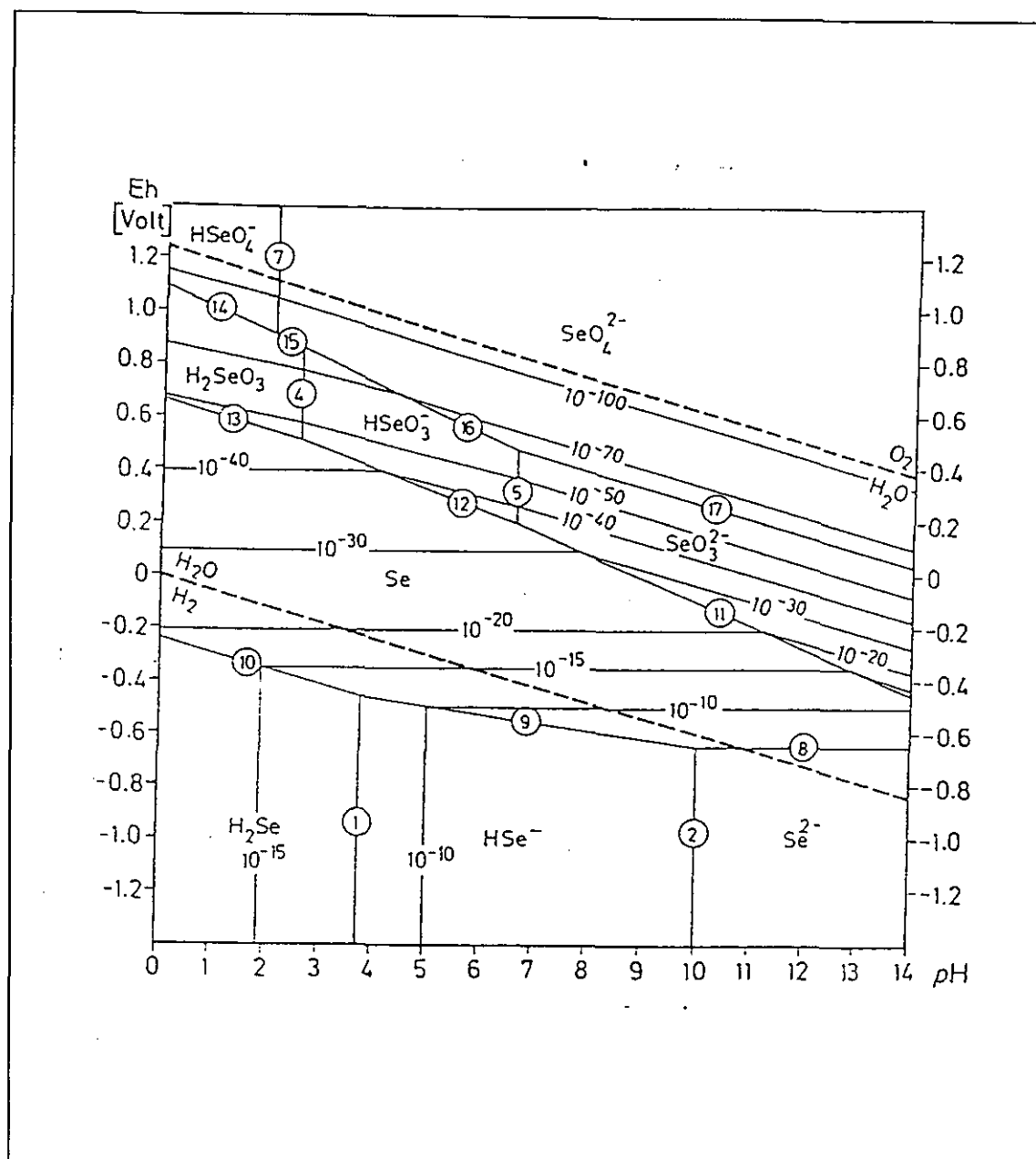


Figure 19 - Diagramme Eh-pH pour les différentes espèces du sélénium.

Le point important est la grande extension du domaine de stabilité du sélénium natif (Se), qui couvre théoriquement une grande part du champ correspondant aux eaux peu oxygénées (par exemple, $Eh = + 200 \text{ mV}$ à $pH 7$). C'est un point qui différencie la géochimie du sélénium de celle du soufre. D'après Tischendorf et Ungethüm (1964), in Leutwein, 1972.

Le sélénium se trouve dans ces terrains sous forme de séléniure FeSe_2 (ferroselite, homologue du sulfure FeS_2 : pyrite) et de sélénium natif ; les deux références classiques citées à ce propos sont les articles de Harshman (1966) et de Granger et Warren (1969). Les minéraux de sélénium ainsi que d'uranium, susceptibles d'avoir une importance économique, se concentrent à un endroit de passage brutal d'un environnement oxydant (présence d'hydroxydes ferriques) à un milieu réducteur (existence de sulfures).

Or le niveau de l'Yprésien présent sous les niveaux aquifères du bassin de Paris est considéré comme favorable à des concentrations à uranium et sélénium. Il est assez semblable aux sédiments éocènes qui renferment les anomalies à sélénium et uranium, de la Brenne.

Les eaux minérales de la Roche-Posay (Vienne) présentent des teneurs en sélénium comprises entre 17 et 47 µg/l, et pouvant atteindre 60 µg/l (source Radegonde). La corrélation sélénium – uranium dans les eaux minérales de la Roche-Posay indique clairement une origine de la minéralisation dans les niveaux détritiques de la base de ces dépôts éocènes.

Des analyses récentes ont été effectuées sur des piézomètres réalisés à proximité des sources thermales (Rapport BRGM R39762, mars 1998) :

Piézo-mètres	As	Se	U	SO4	COD
	µg/l	µg/l	µg/l	mg/l	mg/l
S1-0568-1X-0032-turonien	<10	5	0.2	17.4	30.4
S2-0568-1X-0028-turonien	<10	<5	0.2	15.8	5.5
S3 -0568-1X-0030 (base éocène)	<10	21	84	14.3	4.0
S3 -0568-1X-0030 (turonien)	<10	5	1.3	72.6	2.9
S4-0568-1X-0031 turonien	<10	<5	<0.1	3.5	3.5

Sur le sondage S3, le prélèvement a été effectué vers 42-43 m de profondeur, au niveau de grès consolidé, 15 m au dessus du toit du Turonien.

Si l'on admet une oxydation de niveaux sulfurés qui facilite la mise en solution entre autre de sélénium, d'autres éléments sont associés. L'oxydation devrait impliquer une augmentation de la teneur en sulfates et une variation du Eh.

Pour vérifier ces hypothèses, il faudrait réaliser une analyse chimique complète sur les eaux enrichies en sélénium, avec échantillonnage saisonnier et mesures des teneurs en Se, U, SO₄, Eh. Une analyse de l'ensemble des espèces dissoutes permettrait de calculer les spéciations aqueuses et les indices de saturation des eaux par rapport aux minéraux principaux de l'aquifère et de vérifier sous quelle forme s'exprime Se dans l'eau à partir des diagrammes Eh-pH.

Enfin comment peut-on expliquer la corrélation négative, observée par la DDASS de l'Essonne, entre Sélénium et Baryum ? Elle peut s'expliquer par un appauvrissement en sulfates qui empêche la précipitation de Ba sous forme de barytine (BaSO₄). En effet, il existe une relation inverse entre les concentrations en Ba²⁺ et SO₄²⁻. Si l'on transcrit ces résultats sous forme de concentrations en mg/l, on observe que la limite de 1 mg/l de baryum est atteinte si la concentration en sulfates de l'eau est égale ou inférieure à 2 mg/l, et qu'une limite de 100 µg/l de baryum (norme-guide) correspond à des eaux à 20 mg/l environ de sulfates dissous. Des eaux très peu sulfatées, peuvent être agressives vis-à-vis de la barytine et se

charger en baryum. Les concentrations en baryum dans les eaux ne peuvent exister que si les concentrations en sulfates sont relativement faibles.

Ainsi une corrélation négative entre Ba et Se confirme indirectement, l'existence d'une faible teneur en sulfates.

5 - CONCLUSION

L'étude de l'occurrence des teneurs élevées dans les forages des départements de l'Essonne et de la Seine et Marne permet d'attribuer une origine naturelle au sélénium. Les terrains géologiques dans lesquels se rencontre le sélénium (souvent associé à l'uranium) sont bien particuliers. Ce sont en général des grès ou conglomérats à restes de plantes, correspondant à d'anciens dépôts fluviatiles ; les débris ligniteux ou les troncs d'arbres silicifiés, y sont fréquents. Le sélénium se trouve alors dans ces terrains sous forme de séléniure FeSe_2 (ferroselite, homologue de la pyrite, FeS_2) et de sélénium natif.

L'Eocène inférieur du bassin de Paris (Yprésien) présente ce type de contexte. Les eaux des forages qui recoupent cette série présentent des teneurs élevées en sélénium, même si le niveau lui-même n'est pas capté. La comparaison des teneurs en sélénium et en éléments caractéristiques d'un apport anthropique montre une absence de corrélation. Les hypothèses sont en faveur d'une origine "profonde" du sélénium, en l'occurrence associé à la présence du niveau Yprésien, plutôt que d'une origine anthropique.

Le fait de retrouver du sélénium dans différents aquifères de l'Eocène, voire même de l'Oligocène ou des alluvions implique, sur le plan hydrodynamique, une circulation des eaux de l'Yprésien *per ascensum* à travers les aquifères sus-jacents de l'Eocène. Ce phénomène est tout à fait plausible, en l'absence d'écrans imperméables entre les différents aquifères. Il s'opère selon deux mécanismes différents : en vallée, une drainance naturelle par différence de charge, en plateau une drainance induite par les prélèvements dans les aquifères de l'Eocène supérieur et moyen.

Le mécanisme le plus vraisemblable de mise en solution du sélénium est l'oxydation des sulfures, en particulier à l'interface de la nappe avec la zone non-saturée.

Si cette étude a permis d'argumenter en faveur d'une origine naturelle du sélénium, des compléments d'étude sont nécessaires pour valider cette hypothèse :

- sur le plan géologique, une étude détaillée des faciès de l'Yprésien et une cartographie du toit de l'Yprésien en profondeur par rapport au sol
- une étude des fluctuations de concentration observées au cours du temps, en relation avec les débits des captages (sur de longues périodes)
- une campagne d'analyse du sélénium dans les eaux et les sédiments de l'Yprésien :
 - prélèvement de carottes (ou à défaut de cuttings) pour les différents niveaux de l'Yprésien à faciès continentaux détritiques.
 - analyses sur roches pour contrôler teneurs en soufre, sélénium, uranium.
 - analyses de fluide (avec mesures de Eh, pH, sulfates, uranium)
- une investigation des zones de prospection d'uranium, sachant que les formations sédimentaires favorables à la présence de sélénium sont les mêmes que pour l'uranium.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Agrinier H., Geffroy J. (1967) - Séléniures de plomb, cuivre, argent et thallium associés à la pechblende de Chaméane (Puy-de-Dôme). *Bull. Soc. Franc. Mineral. Crist.*, vol. 90, pp. 383-386.

Agrinier H., Geffroy J. (1969) - Paragénèses filoniennes à uranium-sélénium-cuivre à Prévinières, près Entraygues (Aveyron). *Bull. Soc. Franc. Mineral. Crist.*, vol. 92, pp. 232-234.

Anonyme, 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.

BRGM (1970) - Atlas des nappes aquifères de la région parisienne. BRGM éd.

BRGM (1978) - Alimentation en eau des communes de la zone rurale de l'Essonne, Rapport 78 SGN 610 BDP

BRGM (1980) - Synthèse géologique du Bassin parisien, vol. I., stratigraphie et paléogéographie, Mém. BRGM n° 101.

BRGM (1980) - Synthèse géologique du Bassin parisien, vol. II., atlas, Mém. BRGM n° 102.

BRGM (1980) - Synthèse géologique du Bassin parisien, vol. III., lexique des noms de formation, Mém. BRGM n° 103.

BRGM (1985) - Réseau de surveillance hydrochimique des nappes souterraines du département des Yvelines, rapport 85 SGN 192 IDF.

BRGM (1993) - Contamination par l'arsenic de la nappe du Miocène (Aquitaine). Rapport BRGM R37338, 20 p., annexes.

BRGM (1995) - Valorisation des données de l'Inventaire géochimique pour l'identification des risques de teneurs élevées en métaux lourds. Rapport R 38721, vol. 1.

BRGM (1996) - Bilan de la nappe des calcaires de Champigny (Seine-et-Marne). Rapport R 38768, 35 p.

BRGM (1997) - Géochimie des eaux de l'Eocène dans le nord-est de l'Ile-de-France. Une approche à partir des données de l'Observatoire National de la Qualité des Eaux Souterraines (ONQES). Rapport n° R 39500, 57 p.

Chateauneuf J. J. (1977) - Datation palynologique du Tertiaire continental des bordures nord et ouest du Massif central. *Bull. BRGM*, sect. I, n° 4, pp. 353-355.

Chateauneuf J. J., Berthier F. (1977) - Mise en évidence par la palynologie de Tertiaire continental de faciès "Brenne" dans le bassin de Ladapeyre (Massif central). *Bull. BRGM*, sect.I, n° 4, pp. 360-362.

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

Granger H., Warren C. G. (1969) - Unstable sulfur compounds and the origin of roll-type uranium deposits. *Econ. Geol.* vol. 64, pp. 160-171.

Harshman E. N. (1966) - Genetic implications of some elements associated with uranium deposits, Shirley Basin, Wyoming. U.S. Geol. Survey Prof. Paper 550 C, pp. 167-173.

Ihnat M. (1989) - Occurrence and Distribution of Selenium. CRC Press inc., Boca Raton, Florida (USA), 354 p.

Larsen F., Postma D. (1997) - Nickel Mobilization in a Groundwater Weld Field: Release by Pyrite Oxidation and Desorption from Manganese Oxides. *Environ.Sci. Technol.*, vol. 31, pp. 2589-2595.

Leutwein F. (1972) - Selenium. In K. H. Wedepohl, 1972, pp. 34-B-1-2 - 34-O-3.

Mégnién C. (1979) – Hydrogéologie du centre du bassin de Paris, mémoire BRGM n° 98

Meunier J. D., Brulhet J., Pagel M. (1992) - Uranium mobility in the sediment-hosted uranium deposit of Coutras, France. *Applied Geochemistry*, vol. 7, pp. 111-121.

Robie R.A., Hemingway B. S., Fisher J. R. (1979) - Thermodynamic properties of mineral and related substances at 298.15 °K and 1 bar (10^5 pascal) and higher temperature. U.S.G.S Bulletin n° 1452, 1456p.

Tischendorf G., Ungethüm H. (1964) - Über die Bildungsbedingungen von Clausthalit-Galenit und bemerkungen zur Selen-Verteilung im Galenit in Abhängigkeit vom Redoxpotential und vom pH-Wert. *Chemie der Erde*, vol. 23, p. 279.

Valsardieu C. (1997) - Regards sur l'uranium. Tome 2 Exploration-Production. ESKA éd., Paris, 302 p.

Wedepohl K. H. - Handbook of Geochemistry, Vol. II/3. Springer-Verlag Ed., Heidelberg, New-York, pag. mult.

LISTE DES FIGURES

Figure 1 – Caractéristiques géologiques de l'Yprésien (<i>d'après la synthèse géologique du Bassin parisien, vol. II. Mém. BRGM n° 102</i>)	11
Figure 2 – Faciès de l'Yprésien (<i>d'après l'atlas des nappes aquifères de la région parisienne, BRGM, 1970</i>)	12
Figure 3 - Schéma hydrogéologique du bassin de Paris.....	15
Figure 4 – Schéma de synthèse des principaux faciès des réservoirs aquifères de l'Eocène moyen et inférieur dans la fosse de Draveil et le nord de la Brie.....	16
Figure 5 – Répartition par classe de teneur des captages présentant des anomalies en sélénium dans l'Essonne et la Seine-et-Marne	18
Figure 6 – Répartition par aquifère des captages présentant des anomalies en sélénium dans l'Essonne et la Seine-et-Marne.....	19
Figure 7 – Répartition des points présentant des anomalies en sélénium (teneur > 10 µg/l) par rapport au toit de l'Yprésien.....	22
Figure 8 - Répartition des points présentant des anomalies en sélénium (teneur > 10 µg/l) par rapport au toit de de la craie	23
Figure 9 - Corrélation entre chlorures et nitrates en Seine-et-Marne.....	25
Figure 10 - Diagrammes nitrate-sélénium sur le département de la Seine-et-Marne.....	27
Figure 11 - Sélénium et métaux lourds (zinc, cadmium) dans les eaux du forage de Nainville - Bois Carré (Essonne)	29
Figure 12 – Comparaison des niveaux hydrostatiques de la nappe des calcaires de Champigny et de la nappe de l'Eocène inférieur dans la Brie	31
Figure 13 - Variations (en m NGF) du niveau de la nappe des Calcaires de Champigny (Eocène sup.) dans les secteurs de Melun et de Provins	32
Figure 14 - Variations (en m NGF) du niveau de la nappe de l'Eocène moyen et inférieur dans le nord de la Seine-et-Marne	33
Figure 15 – Représentation schématisée des phénomènes de drainance à partir de l'aquifère Yprésien.....	34
Figure 16 – Champcueil 3 : suivi du sélénium de 1994 à 1996	34
Figure 17 – Champcueil 3 : relation entre concentration en sélénium et niveau de la nappe...	35
Figure 18 - Champcueil 3 : essai de pompage à débit variable	36
Figure 19 - Diagramme Eh-pH pour les différentes espèces du sélénium.	38

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 - Formations géologiques et hydrogéologiques du bassin Seine-Normandie

Tableau 2 - Horizons géologiques productifs et nature des captages, pour différents points d'eau à anomalies en sélénium.

Tableau 3 - Hauteur d'eau au-dessus de l'Yprésien, dans les forages ayant atteint cet étage.

Tableau 4 - Relation entre profondeur du forage et teneur en sélénium dans l'eau

Tableau 5 - Relation entre teneurs en chlorures, statut du forage et date d'analyse

Tableau 6 - Relation teneurs en sélénium et en oxygène dissous

LISTE DES ANNEXES

- ANNEXE 1 - APERCU BIBLIOGRAPHIQUE : LE SELENIUM DANS LES EAUX ET LES ROCHES
- ANNEXE 2 - LES FLUCTUATIONS DES CONCENTRATIONS EN SELENIUM
- ANNEXE III - SITUATION ET CARACTERISTIQUES DES CAPTAGES
- ANNEXE IV - SUIVI DU CAPTAGE CHAMPCUEIL 3 (NAINVILLE-LES-ROCHES / BOIS CARRE)

ANNEXE 1

APERCU BIBLIOGRAPHIQUE LE SELENIUM DANS LES EAUX ET LES ROCHES

LE SELENIUM DANS LES EAUX ET LES ROCHES

Cette synthèse bibliographique a été réalisée lors d'études précédentes. Elle est présentée ici comme un préambule au présent travail. En effet, l'essentiel de la documentation traite du sélénium dans l'environnement, avec une grande attention portée aux problèmes de pollution.

1 - INTRODUCTION

La bibliographie concernant le sélénium dans le milieu naturel, est extrêmement abondante. Cependant parmi la multitude de textes disponibles, le plus important est sans nul doute une monographie entièrement consacrée au sélénium dans l'environnement (Ihnat, 1989). Elle se justifie par le fait que cet élément peut être en effet, en fonction des concentrations existantes, soit un nutriment essentiel, soit un élément toxique pour les animaux comme pour les être humains. Oeuvre de seize contributeurs canadiens, américains, anglais et norvégiens, cette synthèse est donc assez récente, et dense (340 pages). Ses douze chapîtres renvoient à plus de 1400 références bibliographiques, et traitent des thèmes suivants :

- (1 - Introduction)
- 2 - Chimie analytique des composés inorganiques du sélénium
- 3 - Chimie organique et biochimie du sélénium
- 4 - Les données sur le sélénium et le traitement des données analytiques
- 5 - Le sélénium dans les plantes et les produits agricoles
- 6 - Le sélénium dans les produits alimentaires aux Etats-Unis
- 7 - Le sélénium dans les tissus animaux (Etats-Unis, Danemark, Suède, Norvège)
- 8 - Le sélénium dans les tissus humains (Etats-Unis, Europe, Japon, etc.)
- 9 - Le sélénium dans les roches
- 10 - Les systèmes aquatiques à eau douce
- 11 - L'environnement marin
- 12 - Le sélénium dans l'atmosphère
- 13 - Le cycle global du sélénium à l'échelle du globe.

Le cas de la France n'y est que très brièvement évoqué, car les données publiées sont très rares. Certains sujets, comme la chimie du sélénium ou son comportement dans les tissus humains, sont de caractère très général et peuvent être appliqués à la France.

2 - GENERALITES SUR LE SELENIUM

Le sélénium est situé dans la même colonne que le soufre dans le tableau de classification périodique des éléments, et sa géochimie (comme sa chimie d'une façon plus générale) en est donc très voisine.

2.1 - SPECIATION DU SELENIUM DANS LE MILIEU NATUREL

On note de nombreuses similitudes entre les espèces du sélénium et celles du soufre, que ce soit pour les ions en solution ou pour les principaux minéraux rencontrés (tab. 1). Cette liste ne correspond qu'aux cas les plus courants d'espèces de sélénium, mais en fait elle est bien plus étendue. Ainsi, de très nombreux sulfures (de mercure, argent, cuivre, zinc, fer.....), ont leur équivalent sélénié connu et identifié : mais ce ne sont que des espèces rarissimes et de simples curiosités minéralogiques. D'un point de vue géologique, on constate cependant de légères différences entre les deux éléments S et Se :

* Tout d'abord, le second est bien moins abondant que le premier, avec un rapport dans les roches S/Se de l'ordre de 6000. C'est un ordre de grandeur, puisqu'il varie évidemment suivant les environnements. Le contenu en sélénium de nombreuses roches sédimentaires est de l'ordre d'une fraction de ppm, ou de quelques ppm (soit quelques 1/10.000^e de %).

* Ensuite, le champ de stabilité pour les milieux oxydants correspond dans le milieu naturel, pour le soufre aux sulfates SO_4^{2-} , mais pour le sélénium aux sélénites SeO_3^{2-} . Il n'y a que dans des environnements très oxydants où, de façon exceptionnelle, il y aurait des sélémates. Alors que le soufre peut se trouver concentré dans les milieux évaporitiques sous forme de sulfate de calcium, il n'en est pas de même pour le sélénium. Les ions sélénites se fixent très facilement sur les oxydes et hydroxydes de fer, et il semble que ce soit la forme essentielle d'existence du sélénium dans les milieux superficiels.

Remarque : la géochimie du sélénium ressemble par là, toujours dans les milieux relativement aérés et oxydants, à celle de l'arsenic et du phosphore ; les ions HPO_4^{2-} et HAsO_4^{2-} , formes dominantes dans ce type d'environnement, sont eux aussi facilement fixés sur les oxydes de fer.

* Le champ d'existence en fonction du pH et du potentiel d'oxydo-réduction, est beaucoup plus étendu pour le sélénium élémentaire, que pour son équivalent le soufre natif. Pourtant il ne semble pas connu à l'état naturel, peut-être en raison de sa rareté.

Rareté du sélénium et fixation facile sur les oxydes de fer, font que cet élément est très peu abondant en solution, bien moins que son analogue le soufre. En général, les concentrations sont inférieures au ppb (1 µg/l).

Soufre		Sélénium	
Ions en solution			
Nom	Formule	Nom	Formule
Sulfates	SO ₄ ²⁻	Sélénates	SeO ₄ ²⁻
Sulfites	SO ₃ ²⁻	Sélénites	SeO ₃ ²⁻
	HSO ₃ ²⁻		HSeO ₃ ²⁻
	HS ⁻		HSe ⁻
Hydrogène sulfuré	H ₂ S	Hydrogène sélénié	H ₂ Se
Minéraux			
Nom	Formule	Nom	Formule
Soufre natif	S	Sélénium élément.	Se
Pyrite	FeS ₂	Ferroselite	FeSe ₂
Galène	PbS	Clausthalite	PbSe

Tableau 1 - Quelques formes du sélénium dans le milieu naturel, en solution ou sous forme de minéraux.

2.2 - LE SELENIUM DANS LES ROCHES

2.2.1 - Généralités

Le sélénium ayant une géochimie semblable à celle du soufre, on devrait s'attendre à le trouver associé à tous les minéraux sulfurés ou sulfatés. En fait, une grande différence existe entre ces deux catégories. Il se trouve en quantités importantes dans les sulfures (Berrow et Ure, 1989) : les concentrations peuvent y atteindre plusieurs centaines de mg/kg, et même un pour cent. Il s'agit probablement de micro-inclusions de séléniures, comme ceux signalés tableau 2. Au contraire, les sulfates (gypse, anhydrite) sont pauvres en sélénium, quelques mg/kg seulement. Lors de l'oxydation superficielle des sulfures, le sélénium va se fixer par sorption sur les oxydes et hydroxydes de fer.

En fait, il semblerait que la plupart du sélénium présent dans les roches, provienne directement ou indirectement des poussières et gaz volcaniques émis dans l'atmosphère. Les fumeroles et les aérosols des régions volcaniquement actives, sont particulièrement riches en Se (quelques mg/kg à quelques dizaines de mg/kg).

2.2.2 - Les roches éruptives

Les teneurs sont très variables, et vont de moins de 0.1 mg/kg (granites, basaltes) à 10-100 mg/kg dans certains tufs volcaniques. Ces tufs se formant sous l'effet des gaz, on retrouve donc là l'affinité de Se pour les phases volatiles.

2.2.3 - Les roches sédimentaires

Mis à part les charbons, dont nous parlerons plus loin, les roches à teneurs les plus élevées sont celles qui contiennent des matières organiques, schistes noirs ou autres (quelques mg/kg). Il s'agit peut-être de la présence de pyrite, qui est fréquente dans les roches carbonées. Grès, calcaires, évaporites (gypse) contiennent très peu de Se, usuellement moins de 1 mg/kg.

2.2.4 - Charbons et pétroles

L'association du sélénium avec les matières organiques, ainsi qu'avec les plantes (cf. plus loin), fait qu'il n'est pas étonnant de le rencontrer dans les charbons (1 - 10 mg/kg), puisqu'il s'agit d'accumulations végétales fossiles. Les pétroles quant à eux, seraient plus pauvres en sélénium d'un facteur 10 environ.

Le sélénium se trouve associé au soufre dans les charbons et lignites, en l'occurrence la pyrite (jusqu'à 100 ppm). Et tout comme la combustion des charbons libère des oxydes de soufre dans l'atmosphère, elle libère aussi du sélénium. La géochimie du sélénium dans les charbons, de même que les conséquences sur l'environnement de l'emploi de combustibles fossiles solides, a donc fait l'objet de nombreuses études à cause de son impact possible sur l'environnement.

2.3 - LE SELENIUM ET LES PLANTES

Le sélénium est facilement absorbé par les plantes et s'y trouve concentré. On remarquera que l'assimilation facile par les plantes (et tous les êtres vivants) porte sur les éléments qui forment des ions complexes négatifs comme l'azote ou le phosphore (ions NO_3^- et HPO_4^{2-} par exemple), qu'on leur apporte du reste en culture sous forme d'engrais. Il n'y a rien d'étonnant de trouver le sélénium dans cette catégorie. Et de la même manière que l'arsenic présente un caractère toxique par rapport à son analogue le phosphore, le sélénium présente un caractère toxique par rapport au soufre.

C'est cette assimilation par les plantes qui a donné naissance à la légende des sources empoisonnées, dans l'Ouest des USA. L'eau de ces sources sélénifères n'est pas elle-même dangereuse, mais la concentration dans les plantes, conjuguée à un possible enrichissement par évaporation, a suffi pour intoxiquer le bétail en pâture.

2.4 - LES SYSTEMES AQUATIQUES A EAU DOUCE

Ils ont été subdivisés en quatre catégories : Eaux potables et nappes souterraines ; Lacs et réservoirs ; Rivières, fleuves, canaux ; Pluie et neige.

2.4.1 - Les eaux souterraines

Les valeurs données pour les eaux souterraines sont relativement peu nombreuses. Elles concernent la Belgique, la France, Israël, les Etats-Unis (Dakota du Nord), et l'URSS (Cutter, 1989). Le nombre d'analyses n'est pas donné, et seules sont mentionnées les gammes de variation suivantes :

Données	µg/l
Belgique	
<i>Eaux souterraines diverses</i>	<0.05 - 0.13
<i>Eaux souterraines, Bruxelles</i>	0.12
France	
<i>La Roche-Posay Duguesclin</i>	40.53
<i>La Roche-Posay St Savin</i>	35.55
<i>Pyrénées</i>	2.36
Israël	0.90 - 27.02
Etats-Unis (Dakota du Nord)	0.48 - 0.70
URSS	0.09 - 8.00

Tableau 2 – Concentrations en sélénium dans les eaux souterraines

Comme le montrent certaines données en provenance d'Israël et d'URSS, des valeurs de plusieurs µg/l dans les eaux souterraines ne sont pas exceptionnelles, même si le contexte dans lequel elles se trouvent n'est pas spécifié.

2.4.2 - Les lacs et les réservoirs

Les concentrations peuvent y atteindre des valeurs égales ou supérieures, pour des raisons particulières. Des exemples sont présentés dans le tableau 3. La moyenne se situe autour de valeurs de l'ordre de 0.10 µg/l.

Pays	Lac ou réservoir	Teneur en Se en µg/l
Belgique	Lac du Campus	0.23
	Etang Het Broek	0.14
Canada, Quebec	Lac Duffault	<0.10
	Lac Duparquet	<0.10
Allemagne	Lac de Constance	0.12
Suède	Lac Erken	0.06
	Lac Kinneret	0.20
Etats Unis	Californie, Reservoir Kesterson	65.6-398
	Kentucky, Lac Kentucky	1.2-3.9
	Michigan, Lac Erié	1.0-5.0
	Caroline du Nord, Lac Catfish	0.72
	Caroline du Nord, Réservoir Hyco	6.02
	Caroline du Sud, Robinson Impoundment	0.05

Tableau 3 - Concentrations en sélénium dans divers lacs ou réservoirs.

Au-delà, il s'agit en général de pollutions plus ou moins caractérisées :

Réservoir Kesterson	Exutoire d'un drainage agricole (San Luis)
Lac Erié	(Pollution notoire)
Lac Catfish	Centrale thermique à charbon
Réservoir Hyco	Centrale thermique à charbon

Ceci montre bien la très grande sensibilité des concentrations en sélénium, aux questions de pollution.

2.4.3 - Fleuves et rivières

Les concentrations en sélénium sont du même ordre de grandeur que dans les lacs ou les réservoirs (tab. 4). Les valeurs les plus fortes sont, là aussi, imputées à des pollutions. L'auteur (Cutter, 1989) dit simplement que la rivière Scheldt, en Belgique, est polluée mais sans plus de précisions. En revanche il s'étend davantage sur le cas de rivières ou de canaux en Californie. La rivière San Joaquin draine la partie sud de la vallée centrale de Californie, où l'activité agricole est importante. Le canal San Luis a été construit pour l'évacuation des eaux de ruissellement dans cette même zone ; il alimente le réservoir Kesterson (*cf.* tab.3).

Pays	Rivière ou fleuve	Teneur en Se en µg/l
Belgique	Diverses rivières polluées	<005 - 0.58
	Rivière Sheldt	0.2 - 1.78
Brésil	Amazone	0.21
Canada, Quebec	St-Laurent	0.16 - 0.18
Allemagne	Rhin	0.16
France	Rhône	0.15
Japon	Ishikari	0.04
	Yoshii	0.23
Royaume-Uni	Hambel	0.39
	Itchen	0.25
	Beaulieu	0.08
Etats-Unis <i>Californie</i>	Rivière Sacramento	0.05 - 0.06
	Rivière San Joaquin	0.44 - 0.72
	Canal San Luis	203 - 277
<i>Maryland</i>	Rivière Susquehanna	0.21
<i>Virginie</i>	Rivière James	0.07 - 0.15

Tableau 4 - Concentrations en sélénium dans différents cours d'eau dans le monde

Il apparaît donc que les pollutions, en particulier agricoles, sont susceptibles d'augmenter considérablement les concentrations en sélénium dissous. Ce dernier peut se fixer sur les particules fines en suspension : c'est probablement pour ce motif que les sédiments des rivières ou de certains réservoirs peuvent atteindre 10 - 20 mg/kg, contre 1 à 4 mg/kg en règle générale.

2.4.4 - Pluie et neige

Quelques données commencent à être disponibles sur le sélénium dans les précipitations. Les concentrations seraient de l'ordre de 0.1 µg/l, mais pourraient être augmentées en cas de pollution atmosphérique : une corrélation très nette aurait été démontrée entre les teneurs totales, et l'acidité des pluies.

3 - L'ORIGINE DU SELENIUM DANS LES POLLUTIONS

3.1 - LE SELENIUM DANS LES AMENDEMENTS

La concentration pourrait atteindre 55 mg/kg dans certaines roches phosphatées, mais les superphosphates employés aux Etats-Unis n'en contiendraient que 0.4 à 4 mg/kg. Pour des roches ce ne sont pas des teneurs extraordinaires mais le sélénium contenu est susceptible d'être libéré par la dissolution des engrais. La quantité paraît toutefois insuffisante, quelques dixièmes de gramme pour 100 kg/ha d'engrais, pour affecter de façon sensible les concentrations dans les nappes phréatiques.

Des teneurs de quelques mg/kg ont également été signalées dans les boues de stations d'épuration, et dans les cendres volantes provenant de la combustion du charbon. Dans celui-ci les teneurs s'étagent de 0.1 à 10 mg/kg ; lors de la combustion, 0.3 % du sélénium originel se retrouverait dans les scories (cas du charbon), et la majorité soit 68 %, dans les cendres volantes.

3.2 - LES APPORTS ATMOSPHERIQUES

La combustion du charbon, des fuels, des ordures ménagères, expédie dans l'atmosphère une certaine quantité de sélénium. Celui-ci peut être sous forme de sélénium natif (comme le soufre), fixé sur des aérosols de l'ordre du micron, ou sous forme gazeuse. Il se produit donc des retombées "sèches" (dépôt de poussières), et un apport vers les sols par les pluies. Les concentrations dans ces dernières vont de 0.1 à 1 mg/l. D'une certaine manière, le sélénium participerait, de façon modeste, au phénomène dit des "pluies acides".

4 - DISCUSSION ET CONCLUSION

Les données les plus nombreuses recueillies sur les eaux concernent les eaux superficielles, c'est-à-dire indirectement le problème des eaux destinées à la consommation humaine. A l'échelle du globe, celles-ci proviennent en effet davantage d'eaux de surface, rivières, lacs, réservoirs, que des eaux souterraines. C'est sans doute pour ce motif que dans ce dernier cas, les données sur le sélénium sont rares.

Il semble que deux facteurs concourent à majorer les concentrations relevées dans les eaux :

- l'aridité du climat et l'évaporation ; il en résulte un phénomène naturel de concentration des eaux. Telle pourrait être l'origine des 27 $\mu\text{g/l}$ signalés dans des eaux souterraines d'Israël, ainsi que de toute évidence les fortes concentrations dans certaines eaux de surface de Californie.
- les pollutions par des pratiques agricoles ou par l'emploi de combustibles fossiles. Dans le premier cas toutefois, l'origine des fortes concentrations telles que celles du canal San Luis et du réservoir Kesterson n'est pas précisée. Est-elle liée aux engrais et si oui à quelle teneur ?

En conséquence, c'est probablement un suivi serré des évolutions de teneurs qui, joint à une caractérisation poussée des eaux et de leur chimie, permettra d'avancer dans la résolution de ce problème.

REFERENCES

Anonyme (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.

Berrow M. L., Ure A. M. (1989) - Geological Materials and Soils. *In* Ihnat M., Occurrence and Distribution of Selenium, pp. 213-242.

Cutter G. (1989) - Freshwater Systems. Ihnat M., Occurrence and Distribution of Selenium, pp. 243-262.

Ihnat M. (1989) - Occurrence and Distribution of Selenium. CRC Press inc., Boca Raton, Florida (USA), 354 p.

ANNEXE 2

LES FLUCTUATIONS DES CONCENTRATIONS EN SELENIUM

L'analyse de routine du sélénium est délicate, ce qui explique, en partie, que pendant longtemps la présence de sélénium a pu passer inaperçue. L'amélioration des techniques analytiques a contribué à l'amélioration des seuils de détection. Pour apprécier la qualité des mesures, on dispose :

- de quelques intercomparaisons entre laboratoires,
- de mesures faites à pas de temps très faible, ce qui permet d'écarter l'influence de dérives naturelles dans les concentrations.

Intercomparaison entre laboratoires

Les résultats suivants ont ainsi été obtenus, pour des échantillons pris le même jour (B.O.I.R.E., in DDASS 91, 1997, annexe 8 p. 16) :

	Mesures des Laboratoires A, B, C (en µg/l)		
	A	B	C
28/07/88	10,0	<5	---
3/03/89	13,0	---	15
4/03/89	12,0	---	15
5/03/89	12,0	---	15
6/03/89	12,0	---	15
7/03/89	13,0	---	15
8/03/89	10,5	---	15

On note globalement une discordance (sur une seule comparaison) entre les laboratoires A et B, ainsi qu'un niveau de mesure légèrement différent entre A et C (# 12 µg/l contre 15 µg/l). La reproductibilité des deux laboratoires est bonne, avec pour A un écart-type de 0,8 et un coefficient de variation (écart-type/moyenne) de 6,9 %.

Mesures répétitives sur un même site, avec forte fréquence

- des mesures faites tous les jours en régime de pompage ont donné sur un puits (DDASS 77, 1997, annexe 1 : Chatre 2) une moyenne de 18,6 µg/l (hors une mesure à 9,4 µg/l) avec un écart-type de 1,26 µg/l (coefficient de variation de 6,8 %).
- une semaine après sur le même puits, une série de 11 mesures faites sur des prélèvements toutes les 10 minutes (DDSSS 77, 1997, id.), en pompage, ont donné une moyenne de 21,7 µg/l avec un écart-type de 1,34 µg/l (coefficient de variation de 6,1 %).

Ces chiffres permettent probablement une bonne estimation de la variance due à l'échantillonnage, au conditionnement, et à l'analyse des prélèvements.

Mesures répétitives sur un même site, de longue durée : 1994-1996

A Nainville-les-Roches (Essonne), des mesures tous les 10 jours pendant 22 mois, ont révélé des fluctuations apparemment non aléatoires (fig. 1), avec un "creux" de mars à septembre 1995.

Mesures de 1996 sur plusieurs sites

La même opération a été étendue aux environs de Nainville, dans le secteur dit de Chamcueil. Les analyses, faites à un pas de temps mensuel, ont montré des pics plus ou moins nets, présentant la particularité de se présenter de façon simultanée, sur des ouvrages distants de quelques kilomètres. Les pics se situent à des périodes différentes de celles notées en 1995 : le premier s'est présenté en mai, le second début août (DDASS 91, 1997).

Sites	Dates							
	10/04	13/05	10/06	11/07	09/08	30/08	10/09	11/10
Bouligneau	16	20	18	17	23	20	16	16
Challois	12	18	13	15	19	16	14	13
Fleuriste	8	13	12	12	10	8	8	7
Nainville	13	17	14	13	17	15	13	13

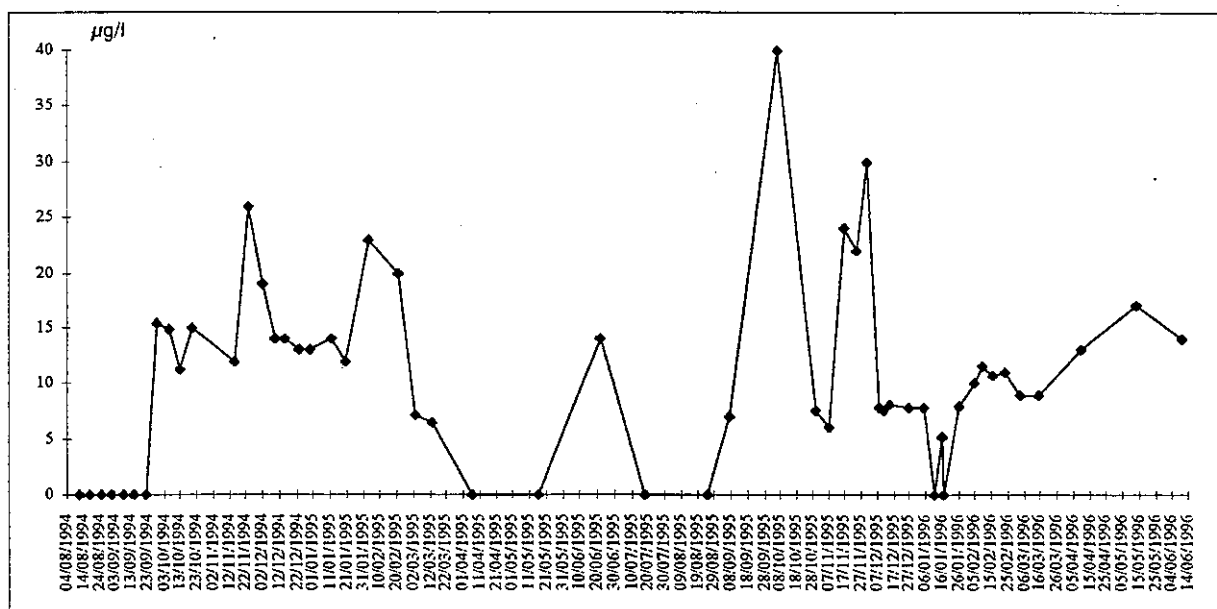


Figure 1 - Fluctuations des concentrations en sélénium en 1994-1996 à Nainville-les-Roches (Essonne) DDASS 91, 1997 b).

Annexe II

L'amplitude est faible, mais semble néanmoins significative ; en effet, l'écart-type et le coefficient de variation des quatre séries sont les suivants :

	Ecart-type (en µg/l)	Coefficient de variation
<i>Ecart analytique</i>	0,8	6,9 %
-- <i>id.</i> --	1,26	6,8 %
-- <i>id.</i> --	1,34	6,1 %
Bouligneau	2,4	13,1 %
Challois	2,3	15,6 %
Fleuriste	2,2	22,8 %
Bois Carré	1,6	11,5 %

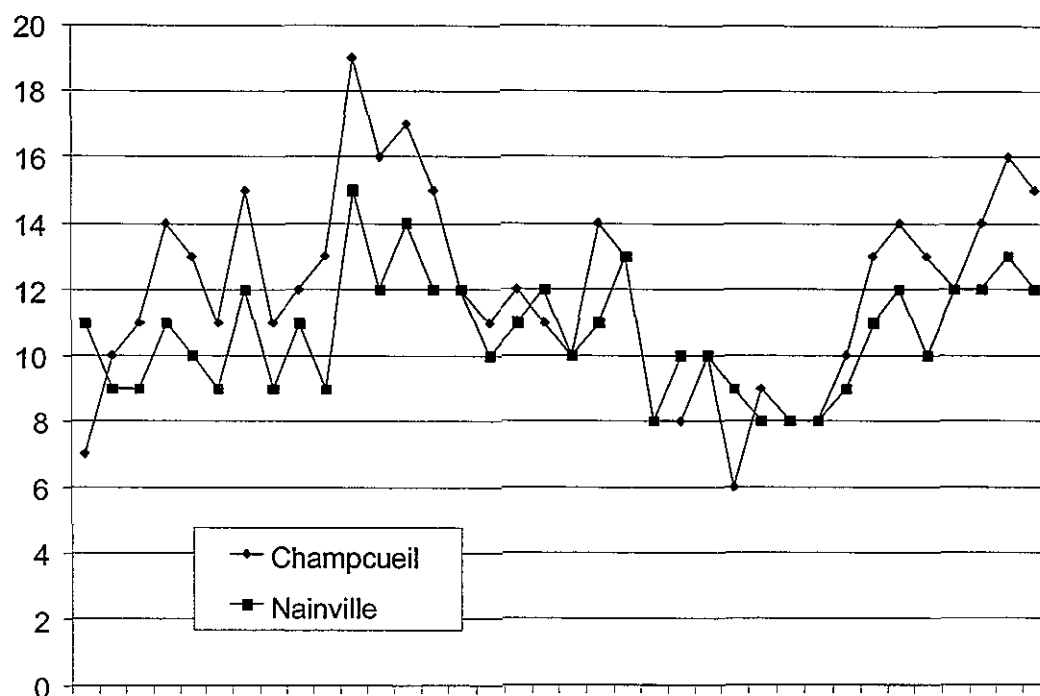
Ces coefficients de variation, mesurés sur les quatre séries, sont nettement supérieurs aux coefficients sur des séries courtes, représentant probablement les seules erreurs analytiques. Mais si l'on supprime les mesures de mai et de début août, ces résultats deviennent :

	Ecart-type	Coefficient de variation
<i>Ecart analytique</i>	0,8	6,9 %
-- <i>id.</i> --	1,26	6,8 %
-- <i>id.</i> --	1,34	6,1 %
Bouligneau	1,6	9,2 %
Challois	1,5	11,1 %
Fleuriste	2,2	23,8 %
Bois Carré	1,2	8,6 %

Bien qu'il soit difficile de se prononcer sur des séries aussi courtes, on voit que les variations enregistrées hors mois de mai et début août se rapprochent de simples fluctuations purement analytiques, alors que les pics des deux mois en question semblent excéder ces simples fluctuations.

Mesures de 1997

En 1997, une nouvelle série de mesure a été faite à un pas de temps plus serré, de l'ordre de la semaine ; les variations de concentrations de deux forages du secteur de Champcueil (Nainville Bois-Carré, et Champcueil 1) sont une nouvelle fois, nettement corrélées (fig. 2).

Sélénium ($\mu\text{g/l}$)

mars 1997 – septembre 1997

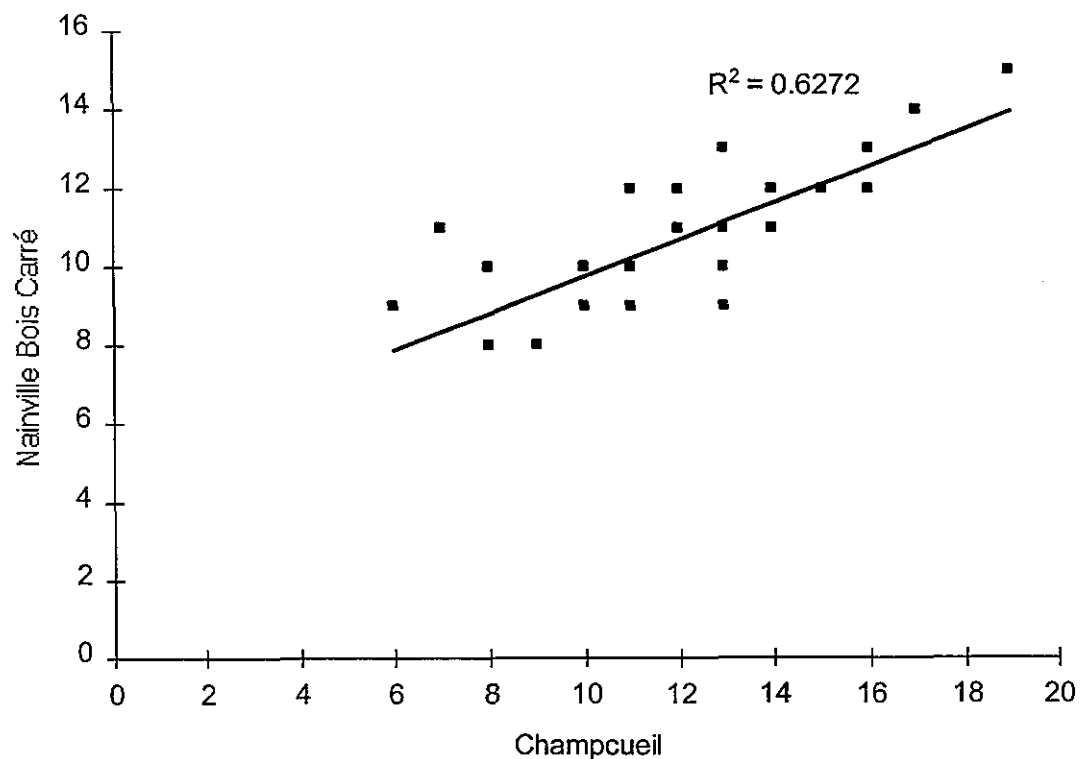


Figure 2 - Variations de concentrations hebdomadaires en sélénium sur les forages de Nainville-Bois-Carré et Champcueil 1 . En haut, a : mesures du 11/3/97 au 27/09/97, DDASS 1997 b), en bas b : corrélation des fluctuations .

Annexe II

La pente est nettement différente de 1, ce qui écarte pratiquement l'hypothèse de dérives analytiques (ou liées à l'échantillonnage : conditionnement par exemple). En effet, comme les concentrations mesurées sont du même ordre de grandeur sur les deux forages, on ne voit pas pourquoi une dérive analytique éventuelle serait plus importante sur l'un que sur l'autre. Les deux pics qui apparaissent sur la figure correspondent, l'un à la fin mai, l'autre à la fin septembre. Ils ne sont donc pas rigoureusement identiques à ceux notés en 1995 et soupçonnés pour 1996, mais en sont très proches.

En conclusion, les mesures répétitives faites à des intervalles inférieures à la semaine, montrent des variations de concentrations qui semblent essentiellement d'ordre analytique (en particulier, aucune dérive n'a pu être mise en évidence au début des pompages). Les mesures faites en Essonne au pas de 10 jours à un mois, traduisent au contraire des variations réelles, dont la signification est à déterminer.

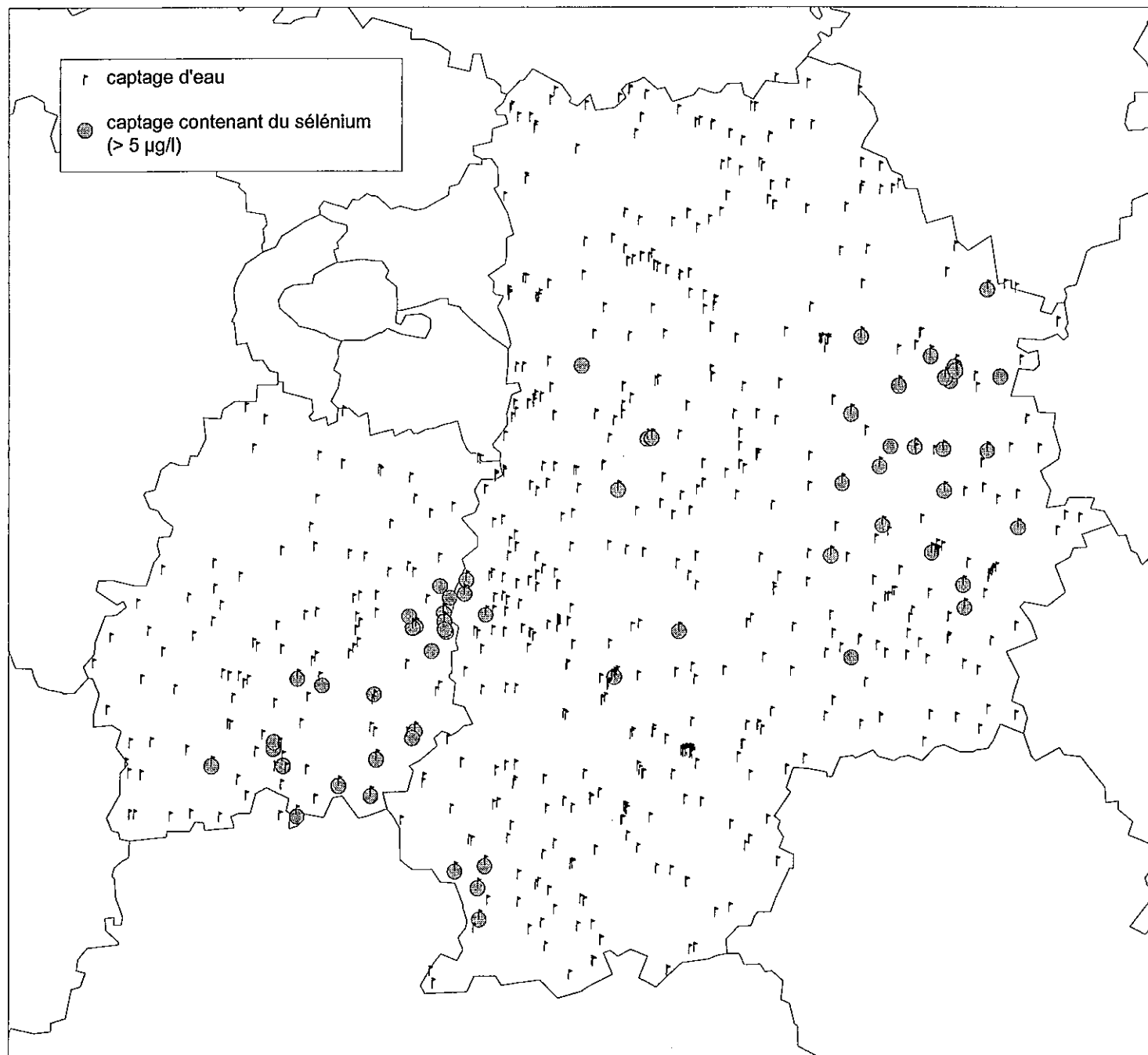
REFERENCES

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

DDASS 91 (1997) - Rapport d'étape sur les teneurs en sélénium dans l'Essonne. DDASS de l'Essonne, Tome I.

ANNEXE III

SITUATION ET CARACTERISTIQUES DES CAPTAGES



liste des captages avec au moins une analyse de Se

Captages	Indice	XL1	YL1	Aquifère	DEPT	Analyse	Se > norme
AMILLIS 01	02213X0020	659300	1115680	St.Ouen	77	complete	> 10
AMILLIS 02	02213X0022	659310	1115650	St.Ouen	77	complete	> 10
BANNOST VILLEGAGNON 02	02218X0019	662700	1109370	Champigny(s.l.)+Lutétien	77	Se	= 5
BEAUCHERY St.MARTIN 01	02226X0009	679110	1102000	Champigny(s.l.)+Lutétien	77	Se	= 5
BETON BAZOCHES 02	02221X0035	666850	1111740	Champigny(s.l.)	77	Se	5 - 10
BOISSY LE CHATEL 01	01858X0008	660460	1124540	St.Ouen	77	Se	5 - 10
CERNEUX 02	02222X0019	675430	1111270	Yprésien	77	Se	5 - 10
CHALAUTRE LA PETITE 01	02601X0008	672830	1092360	Champigny(s.l.)	77	Se	> 10
CHAPELLES MOUTILS 01		676895	1119958	St.Ouen+Lutétien	77	complete	> 10
CHATEAUBLEAU 01	02593X0009	656970	1098590	Champigny(s.l.)	77	Se	5 - 10
CHATRES 01	02204X0001	635390	1112710	Champigny(s.l.)	77	Se	5 - 10
CHATRES 02	02204X0054	635900	1112800	Champigny(s.l.)	77	complete	> 10
CHENOISE 01	02218X0008	663060	1102290	Champigny(s.l.)+Lutétien+Yprésien	77	Se	5 - 10
CHOISY EN BRIE 01	02214X0006	664930	1118910	St.Ouen	77	Se	5 - 10
COURCHAMP 01	02225X0006	670350	1106480	Champigny(s.l.)	77	Se	5 - 10
COURTACON 02	02221X0032	670230	1111470	Champigny(s.l.)+Lutétien	77	Se	5 - 10
FRETOY	02214X0032	663980	1111800	St.Ouen	77	complete	> 10
FROMONT 01	02938X0004	612770	1061340	Brie+Champigny(s.l.)	77	Se	5 - 10
GARENTREVILLE 01	03291X0006	615500	1059370	Champigny(s.l.)	77	Se	5 - 10
GEURCHEVILLE 01	02945X0004	616320	1061950	Brie+Champigny(s.l.)	77	Se	5 - 10
GURCY LE CHATEL 01	02597X0096	659410	1086390	Yprésien	77	incomplete	> 10
ICHY 01	03291X0007	615680	1055700	Brie+Champigny(s.l.)	77	Se	= 5
JOUY LE CHATEL 01	02217X0028	658260	1107400	Champigny(s.l.)+Lutétien	77	incomplete	> 10
JOUY SUR MORIN 01	01865X0003	668690	1122290	Champigny(s.l.)	77	Se	5 - 10
LA FERTE GAUCHER 01	01865X0030	671500	1121080	Champigny(s.l.)+Lutétien	77	incomplete	> 10
LA FERTE GAUCHER 02	02221X0039	670400	1119850	St.Ouen+Lutétien	77	?	5 - 10
LA FERTE GAUCHER 03	02221X0038	671000	1119500	Lutétien	77	complete	> 10
LES ECRENNES 01	02588X0018	639160	1089480	Champigny(s.l.)	77	Se	> 10
OZOUER LE VOULGIS 02	02207X0029	631960	1106590	Champigny(s.l.)	77	Se	5 - 10
PONTCARRE 01		627650	1121220	Champigny(s.l.)	77	complete	> 10
PRINGY 01	02581X0007	616390	1091500	Champigny(s.l.)	77	Se	= 5
ROUILLY 05 (fontaine Rouillot)	02601X0128	668910	1098960	Lutétien	77	Se	= 5
SAINT FARGEAU PONTIERRY 03	02581X0077	614100	1095690	Champigny(s.l.)	77	Se	> 10
SAINT MARTIN DES CHAMPS 02	01865X0028	671630	1120600	St.Ouen	77	incomplete	> 10
SAINT-FARGEAU-PONTIERRY 01	02581X0064	613900	1094050	Champigny(s.l.)	77	Se+métaux	> 10
SAMOIS SUR SEINE 05	02587X0093	631570	1084080	Alluvions	77	Se	5 - 10
SOURDUN 02	02601X0045	672640	1095120	Yprésien	77	?	> 10
VERDELOT 02	01866X0015	675360	1130100	Lutétien	77	?	5 - 10
VERDELOT 03	01866X0016	675350	1130110	Lutétien	77	?	5 - 10

liste des captages avec au moins une analyse de Se

Captages	Indice	XL1	YL1	Aquifère	DEPT	Analyse	Se > norme
AUVERNAUX (Coopérative Agricole)	02574X0082	611430	1091750	Champigny(s.l.)	91	Se+SO4	> 10
BLANDY (LES OUCHES)	02936X5009	594170	1067800	Champigny(s.l.)	91	Se	> 10
BOIGNEVILLE	02933X0006	602840	1070160	Brie+Champigny(s.l.)	91	Se+métaux	5 - 10
BOIS HERPIN F3	02931X0028	592520	1073650	Brie	91	Se	< 10
BOIS HERPIN H2	02931X0021	592540	1073640	Champigny(s.l.)	91	complète	< 5
CHAMPCUEIL (Ferme de M. Bonlieu)	02574X0029	607375	1091360	S. de Fontainebleau	91	Se+SO4	> 10
CHAMPCUEIL (verger des Challos)	02578X0039	609970	1087150	Champigny(s.l.)	91	Se+SO4	> 10
CHAMPCUEIL 1 (TROU ROUGE)	02574X0012	608120	1090095	Champigny(s.l.)	91	complète	> 10
CHAMPCUEIL 2 (TROIS CROIX)	02578X0042	607750	1089910	Champigny(s.l.)	91	Se	5 - 10
CHAMPCUEIL 3 (BOIS CARRE)	02574X0084	611500	1090720	Champigny(s.l.)	91	complete	> 10
CHAMPMOTTEUX	02932X0009	599050	1071360	Brie	91	complète	5 - 10
COUDRAY MONTCEAUX (golf)	02574X0089	611000	1095000	Champigny(s.l.)	91	Se	5 - 10
FORET STE CROIX 1	02931X0020	591400	1075580	Brie	91	Se	> 10
FORET STE CROIX 5 (l'argentière)	02931X0027	591470	1076350	Brie	91	Se	> 10
MESNIL RACOIN	02576X0016	594180	1083880	Champigny(s.l.)	91	Se	= 5
MILLY 2	02934X0038	608050	1077550	Brie	91	Se+métaux+nitrates	= 5
MILLY 3	02934X0045	607740	1076780	Champigny(s.l.)	91	incomplète	< 5
NAIVILLE (Ferme de M. Mouret)	02578X0005	611530	1089730	Champigny(s.l.)	91	Se+SO4	> 10
NANVILLE (Fleuriste M. Liegghio)	02578X0007	611710	1089420	S. de Fontainebleau	91	Se+SO4	> 10
ORVEAU (nouveau captage)	02576X0047	597080	1083100	Brie	91	complète	5 - 10
SAINT-FARGEAU-PONTIERRY (Ferme de Boulineau)		612130	1093600	Champigny(s.l.)	91	Se+SO4	> 10
TTP BELESTAT	02577X0001	603240	1082030	Brie+Champigny(s.l.)	91	Se	> 10
TTP GIRONVILLE (station de pompage)	02933X0005	603500	1074360	Champigny(s.l.)	91	Se	5 - 10
TTP SACLAS (réservoir)	02924X0020	584080	1073630	S. de Fontainebleau	91	Se	> 10

ANNEXE IV

SUIVI DU CAPTAGE CHAMPCUEIL 3 (NAINVILLE-LES-ROCHES / BOIS CARRE)

	Q (m3/h)	niveau dyn. (m/sol)	Se µg/l	Al mg/l	Cu mg/l	Mn mg/l	HCO3mg/l	Cl mg/l	SO4 mg/l	NO2 mg/l	NO3 mg/l	PO4 mg/l	F mg/l	Ca mg/l	Mg mg/l	Na mg/l	K mg/l	NH4 mg/l	Fe mg/l	Zn mg/l	Cd µg/l
16/7/96 8:00	30																				
16/7/96 9:00	30	35.39																			
16/7/96 10:00	30	35.03																			
16/7/96 10:59	30	35.02																			
16/7/96 11:00	60		15.00	<0.02	<0.01	<8.00	305.0000	9.0000	11.0000	<0.01	14.0000	<0.10	<0.200	102.0000	5.8000	5.2000	0.9600	<0.10	<0.100	0.0600	<1.00
16/7/96 12:00	60	35.12																			
16/7/96 13:00	60	35.12																			
16/7/96 13:59	60	35.12																			
16/7/96 14:00	120		15.00	<0.02	<0.01	<8.00	305.0000	9.0000	11.0000	<0.01	14.0000	<0.10	<0.200	101.0000	5.8000	5.2000	0.9500	<0.10	<0.100	0.0500	<1.00
16/7/96 15:00	120	35.39																			
16/7/96 16:00	120	35.39																			
16/7/96 16:59	120	35.40																			
16/7/96 17:00	0		18.00	<0.02	<0.01	<8.00	293.0000	9.0000	11.0000	<0.01	14.0000	0.1000	<0.200	106.0000	5.8000	5.2000	0.9700	<0.10	<0.100	<0.05	<1.00
16/7/96 18:00	0	34.95																			
18/7/96 7:59	0																				
18/7/96 8:00	90		16.00	<0.02	<0.01	<8.00	293.0000	9.5000	11.0000	<0.01	14.0000	<0.10	<0.200	97.0000	5.6000	5.2000	1.0000	<0.10	<0.100	<0.05	<1.00
18/7/96 10:00	90	35.30																			
18/7/96 12:00	90	35.30																			
18/7/96 14:00	90	35.30																			
18/7/96 17:00	90	35.28																			
19/7/96 8:00	90	35.38																			
19/7/96 10:00	90	35.35																			
19/7/96 12:00	90	35.37																			
19/7/96 14:00	90	35.36																			
19/7/96 16:30	90	35.35																			
19/7/96 19:59	90	35.37																			
19/7/96 20:00	0		13.00	<0.02	<0.01	<8.00	305.0000	9.0000	11.5000	<0.01	13.0000	<0.10	0.2100	100.0000	5.2000	5.2000	1.9000	<0.10	<0.100	<0.05	<1.00

BRGM
Service géologique régional Ile-de-France
7 rue du Théâtre - 91884 Massy
Téléphone : 01.69.75.10.25 - Télécopieur : 01.60.11.73.57
<http://www.brgm.fr>