



DÉTERMINATION DU FOND GÉOCHIMIQUE POUR LES MÉTAUX DISSOUS DANS LES EAUX DE SURFACE DU BASSIN SEINE-NORMANDIE

Auteur : Antoine QUENTIN (AESN)

Relecteurs : Audrey PELLET (AESN)

André CHANDESRI (IRSTEA)

Juillet 2018

Résumé :

Dans le cadre de l'état des lieux 2019, l'Agence de l'eau Seine-Normandie a lancé une étude pour déterminer le fond géochimique des huit métaux pris en compte dans la directive cadre sur l'eau. L'objectif est d'éviter le déclassement injustifié de certaines stations en raison d'une concentration naturelle en métaux dissous trop élevée au regard des normes de qualité environnementale. La nature géologique et l'imprégnation des eaux par l'altération sont les principaux facteurs à l'origine de la variabilité spatiale naturelle.

Ce document présente la méthode et les résultats menés pour l'identification des fonds géochimiques des huit métaux dissous : cuivre, arsenic, zinc, chrome, nickel, mercure, cadmium, plomb.

La méthode consiste à utiliser les analyses en métaux dissous des stations pas ou peu impactées par les activités anthropiques pour étendre leurs valeurs à l'ensemble du bassin. Un premier travail de recueil de données en interne avec une étude sur leur qualité montre qu'elles sont aujourd'hui conformes aux exigences de la directive qui établit les spécifications techniques pour l'analyse chimique et la surveillance de l'état des eaux. Ces mesures permettent d'identifier de façon fiable les sites surveillés. La deuxième étape de travail a pour objectif de déterminer parmi ces sites, lesquels sont propices à l'étude des fonds géochimiques, là où les activités humaines et les pollutions n'interfèrent pas ou peu avec le signal naturel. Et enfin, par différents traitements spatiaux, recherches d'anomalies locales puis modélisation-interpolation, permettre l'attribution d'une valeur interpolée de fond géochimique métal dissous à chaque masse d'eau du bassin Seine-Normandie.

Un fond géochimique en microgramme par litre est proposé à la masse d'eau pour les huit métaux. Les résultats ont différents niveaux de confiances dues au nombre de stations disponibles et leurs répartitions plus ou moins homogène sur le bassin pour calibrer le modèle d'interpolation. Il est proposé dans ce rapport une incertitude associée au résultat prenant en compte la qualité de l'interpolation par métal.

Mots-clés : Fond Géochimique, Métaux dissous, Eaux de surface, Bassin Seine-Normandie, Directive Cadre sur l'Eau, Norme de qualité environnementale

Sommaire

Résumé :	1
1 Introduction	0
2 Définition du fond géochimique	0
3 La méthode	2
4 Sélection des données compatibles pour l'étude	4
5 Définition d'une liste de masse d'eau peu ou pas impactée	9
5.1 Étape 1 : L'exclusion des masses d'eau par pourcentage d'occupation du sol : sans territoires artificiels	9
5.2 Étape 2 : Exclusion des masses d'eau par présence site RSDE par métal	10
5.3 Résultat : liste masses d'eau naturelles	11
6 L'interpolation des données par station	12
6.1 Une interpolation libre dans l'espace	12
6.2 Recherche d'anomalie locales par stations	12
6.2.1 BASOL/BASIAS	13
6.2.2 Pollutions métalliques d'origine agricoles et retombées atmosphériques	13
6.2.3 Recherche automatique	15
6.3 Le Kriging	18
6.4 Interpolation sur une grille de 1 km ² puis moyenne par masse d'eau	19
7 Note utilisation des valeurs de concentration du fond géochimique	20
8 Résultats et discussion	20
8.1 Cartes fonds géochimiques sédiments	21
8.2 Cartes fonds géochimiques eaux souterraines	21
8.3 Arsenic	24
8.4 Cadmium	28
8.5 Chrome	32
8.6 Cuivre	36
8.7 Mercure	40
8.8 Nickel	44
8.9 Plomb	48
8.10 Zinc	52
9 IMPACT SUR LE CALCUL DE L'ETAT : 1ères SIMULATIONS	56
10 Conclusion	57

11	Synthèse	57
12	Référence :.....	59
13	Annexes	61

1 Introduction

Dans le cadre de l'état des lieux 2019 et suite aux changements de plusieurs valeurs réglementaires de normes de qualité environnementale (MEEDDM, 2015), il est recommandé aux Agences de l'eau de renseigner les valeurs de fonds géochimique lors du calcul de l'état afin d'éviter tout déclassement injustifié. En effet, des stations sans perturbation anthropique ayant des concentrations naturelles en métaux supérieures aux normes de qualité environnementale peuvent ainsi être reclassées en bon état. Les normes de qualité environnementale remplissent ainsi leurs rôles de témoins des activités humaines polluantes et permettent d'orienter les actions à mener pour la reconquête des milieux aquatiques.

D'après l'arrêté du 25 janvier 2010 (MEEDDM, 2010), quatre métaux sont classés comme substances prioritaires de l'état chimique nickel (Ni), chrome (Cr), plomb (Pb), mercure (Hg) et quatre autres métaux sont définis comme polluants spécifiques de l'état écologique arsenic (As), cadmium (Cd), cuivre (Cu), zinc (Zn). Les valeurs de fonds géochimiques sont soustraites aux concentrations mesurées dans les eaux dissoutes avant de les comparer aux normes de qualité environnementales pour déterminer l'état des masses d'eau. Ces concentrations pouvant parfois atteindre des niveaux élevés et supérieurs aux normes de qualité environnementale en particulier sur les couches géologiques les plus anciennes correspondant aux zones de socle du bassin (Protérozoïque). Les roches métamorphiques et magmatiques encaissantes y sont riches en inclusions métalliques formées par la circulation d'eau à haute pression et température qui concentrent les minéraux riches en métaux par lessivage.

2 Définition du fond géochimique

Extraits:

« Le fond géochimique est l'ensemble des teneurs mesurées dans un sol naturel en dehors de toute perturbation anthropique » (Laperche V., Mossmann J.R., 2004).

« Les métaux lourds sont des constituants naturels dans les roches. Ces éléments sont présents à de faibles teneurs dans les sols, les sédiments, et se retrouvent dans les eaux de surface puis les organismes vivants [...] Pour évaluer l'impact d'un métal lourd dans l'environnement, la seule présence n'est pas suffisante. Cet impact est potentiel si le métal donné se trouve à des niveaux des concentrations anormalement élevées par rapport au fond géochimique » (Alloway, Ayres, 1997).

« C'est pourquoi bien connaître le fond géochimique est essentiel pour déterminer la contamination en métaux lourds causée par l'activité humaine (Runnells et al., 1992). » (Salvarredy Aranguren, 2008).

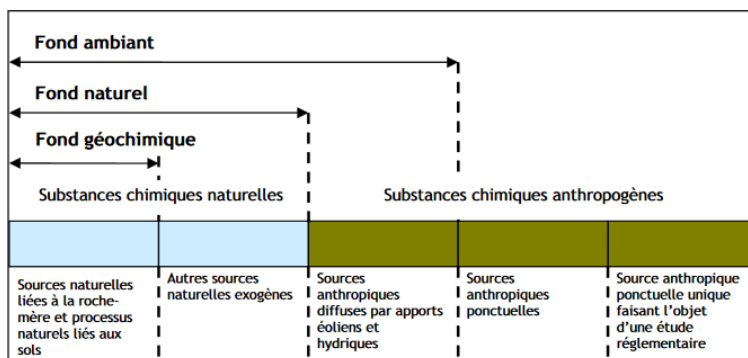


Figure 1. Principaux termes employés et rassemblés sous la notion de « fond géochimique » pour les sols, modifié d'après (Daniau et al. 2009) dans l'étude bibliographique Irstea (Canal et al, 2011).

Dans la première partie de l'étude bibliographique Irstea « *Revue des méthodes de détermination du fond géochimique pour les métaux dissous dans les eaux de surface continentales* » (Canal et al, 2011), plusieurs définitions du « fond géochimique » pour différents milieux ont été classées par ordre chronologique. Une des premières références européennes du fond géochimique est le rapport de l'AMPS¹ (2004). Ce rapport est le résultat d'une consultation et d'une discussion d'un groupe d'experts sur l'analyse et la surveillance des substances prioritaires définies dans la directive cadre sur l'eau. Ils définissent le fond géochimique comme :

« La concentration de fond des métaux ciblés (Pb, Cd, Ni, Hg) dans des écosystèmes aquatiques d'une zone de bassin versant, de sous bassin versant ou de gestion hydrographique est la concentration présente ou passée conforme à une faible pression anthropique. (AMPS, 2004) »

D'après l'arrêté du 25 janvier 2010 (MEEDDM, 2010), quatre métaux sont classés comme substances prioritaires de l'état chimique (Ni, Cr, Pb, Hg) et quatre autres métaux sont définis comme polluants spécifiques de l'état écologique (As, Cd, Cu, Zn). Ces huit métaux ont des concentrations de fond naturelles qui ne sont pas nulles et qui peuvent varier en fonction de la nature géologique du milieu et l'imprégnation des eaux par l'altération. Ces concentrations pouvant parfois atteindre des niveaux élevés, la directive cadre sur l'eau autorise leur prise en compte dans les eaux de surface. En effet, d'après la directive européenne du 16 décembre 2008 (EC, 2008) établissant les normes de qualité environnementale (NQE) :

« Les états membres peuvent, lors de l'évaluation des résultats obtenus au regard des NQE, tenir compte : des concentrations de fond naturelles pour les métaux et de leurs composés, si elles entravent la conformité avec la valeur fixée dans les NQE ; (...) ». (EC, 2008)

Cette prise en compte permet de soustraire les valeurs de concentration de fond naturelles ou « fonds géochimiques » aux concentrations mesurées dans les eaux avant de les comparer aux normes de qualité environnementales ; il serait ainsi possible de limiter les risques de déclassement non justifié des masses d'eau pour lesquelles un risque d'un fond géochimique élevé a été identifié pour un métal donné.

¹ AMPS : Analysis and Monitoring of Priority Substances

3 La méthode

Dans la seconde partie de l'étude bibliographique Irstea (Canal et al, 2011), il a été mis en évidence le faible nombre et la faible diversité des méthodes existantes pour déterminer un fond géochimique. Parmi l'ensemble des méthodes recensées, la plus utilisée consiste à extrapoler aux bassins versants voisins les mesures de métaux dissous effectuées sur un bassin versant ayant un signal naturel.

Cette méthode a ensuite été appliquée dans l'étude Irstea « Détermination du fond géochimique pour les métaux dissous dans les eaux continentales » (Chandesris et al. 2013), définissant un fond géochimique à l'échelle nationale, mais contrairement à celle-ci, dans ce rapport, au lieu d'attribuer un fond géochimique par ensemble géologique, les moyennes (de l'intervalle Q_0 - Q_{75}) définies par station peu ou pas impactée ont été extrapolées à l'ensemble du bassin par Kriging. Cette différence de méthodologie est permise par une échelle de travail plus précise (le bassin Seine Normandie) et des données disponibles en plus grand nombre.

Ce travail est divisé en quatre étapes :

1. Validation et traitement des données disponibles par station.
2. Sélection un jeu de masse d'eau représentant peu ou pas de risque de pollution anthropique. Cette interprétation se fait par l'analyse croisée du Corine Land Cover et du RSDE².
3. Correction d'anomalies locales des stations sur masses d'eau naturelles.
4. Interpolation par Kriging des concentrations en métaux dissous des stations sélectionnées.

² RSDE : Base de données des Rejets de Substances Dangereuses dans les Eaux

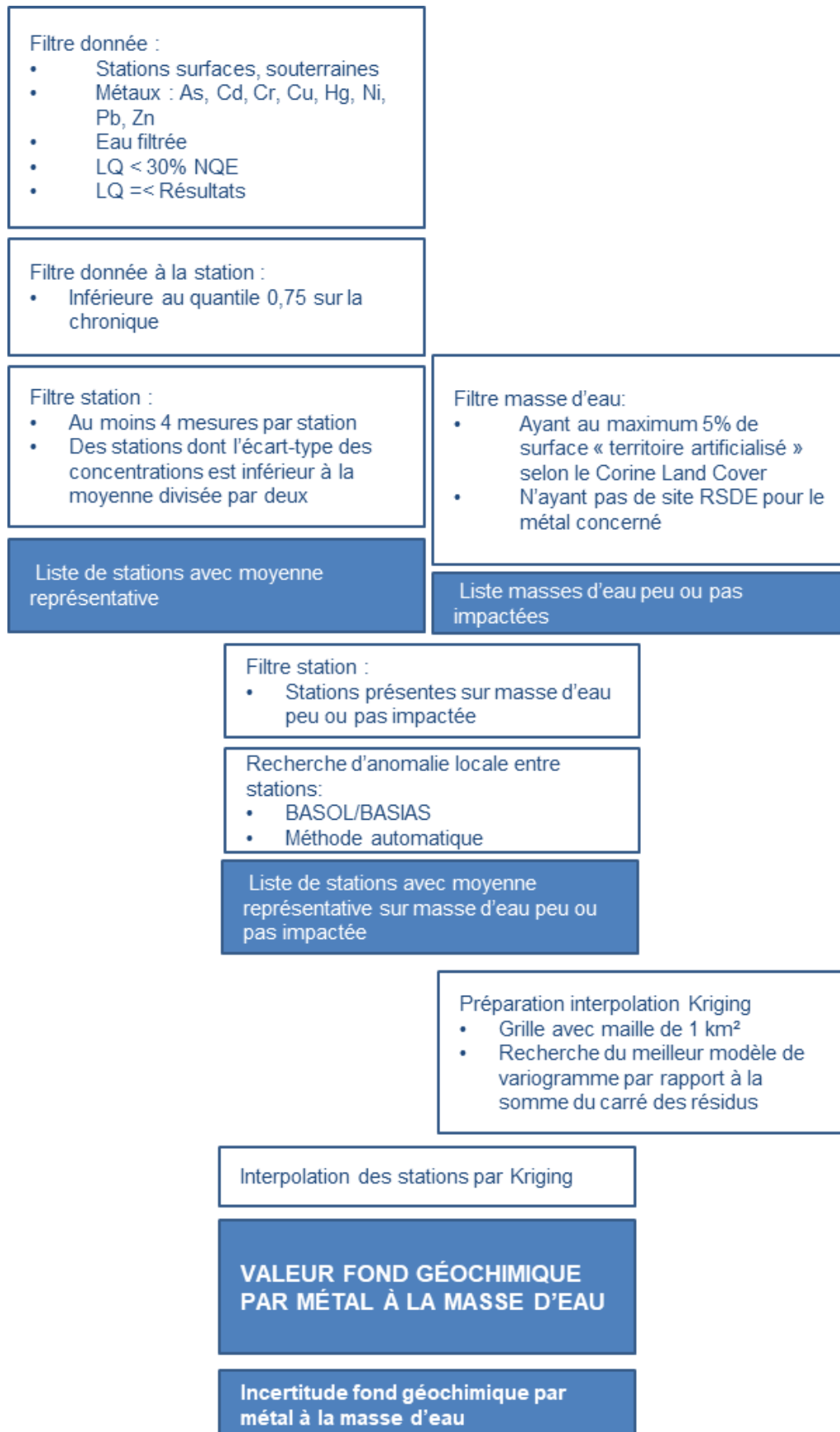


Figure 2 Schéma de la méthode appliquée à l'étude

4 Sélection des données compatibles pour l'étude

L'Agence de l'eau Seine Normandie possède une grosse volumétrie de donnée pour les huit métaux compris dans la directive-cadre sur l'eau, mais celles-ci ont des qualités d'acquisition variable. Au total 45679 mesures issues de 8 laboratoires d'analyse sont disponibles (Tableau 1).

Nom abrégé tiers laboratoire	Nombre d'analyse
CARSO LABO SANTE ENVIRON HYGIENE LYON	8796
CARSO LABO SANTE ENVIRON LYON	6397
CENTRE ANALYSES ET RECHERCHES	1642
Département de Côte d'Or Laboratoire D	4
EUROFINS IPL EST	26939
EUROFINS IPL NORD	1626
ASPECT SERVICE ENVIRONNEMENT	225
GIP LABEO	50
total	45679

Tableau 1 Nombre d'analyse par laboratoire

Les données retenues sont celles des stations eaux superficielles et eaux souterraines affleurantes, utilisées en appui pour augmenter la densité de station à interpoler (Tableau 2). Seules les mesures dont la limite de quantification est inférieure à 30% de la norme de qualité environnementale sont conservées, suivant ainsi la recommandation de la directive qui établit les spécifications techniques pour l'analyse chimique et la surveillance de l'état des eaux (EC, 2009). (Tableau 3)

Nombre d'analyse	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Stations souterraines	1710	735	1618	1587	5	1840	1197	1539
Stations de surface	7246	1541	4584	4600	15	7872	5955	6202
Proportion de souterraines	24%	48%	35%	35%	33%	23%	20%	25%

Tableau 2 : Les nombres d'analyses de résultat surface et souterrain affleurant

	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
NQE (µg/l) (Arrêté du 27/7/15)	0,83	0,08 to 0,25	3,4	1,6	0,07	4	1,2	3,1 to 7,8
Limite de quantification accepté	0,249	0,075	1,02	0,48	0,021	1,2	0,36	2,34

Tableau 3 NQE et LQ acceptées

Un second filtre intervient sur la fraction analysée, les eaux brutes ont été retirées, la directive-cadre sur l'eau établissant le calcul de l'état des métaux sur eau filtrée. Pour les mesures inférieures ou égales à la limite de quantification, la même règle que pour l'évaluation de l'état a été appliquée ; le résultat est remplacé par limite de quantification divisée par deux. La proportion de mesure inférieure ou égale à la limite de quantification est différente selon les métaux ; le cadmium, le mercure, le plomb y sont beaucoup plus sensibles dues aux difficultés pour mesurer ces éléments. (Tableau 4)

Nombre d'analyse	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Résultats > Limite de quantification	7339	855	4432	5190	2	5459	1915	4558
Résultats = Limite de quantification	1359	1421	1752	870	18	2258	5136	3115
Proportion	19%	166%	40%	17%	900%	41%	268%	68%

Tableau 4 Nombre de code remarque 1 et 10 par métal.

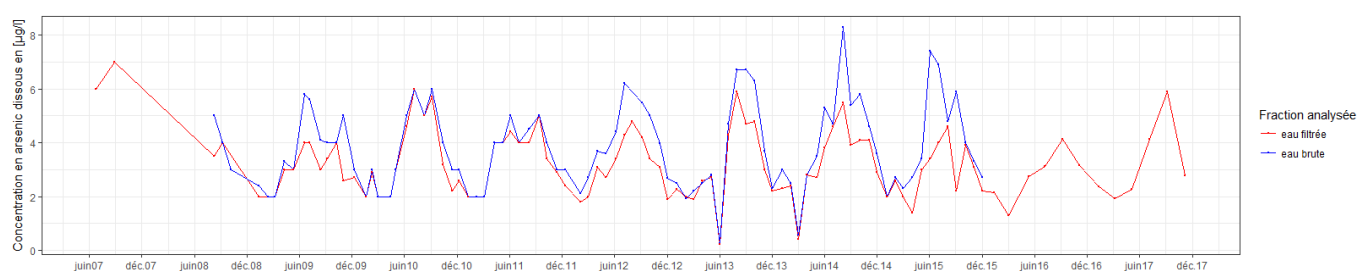


Figure 3 Chronique complète des concentrations d'arsenic dissous à la station : 03033240. Différence entre eau brute (code fraction 23) et eau filtrée (code fraction 3).

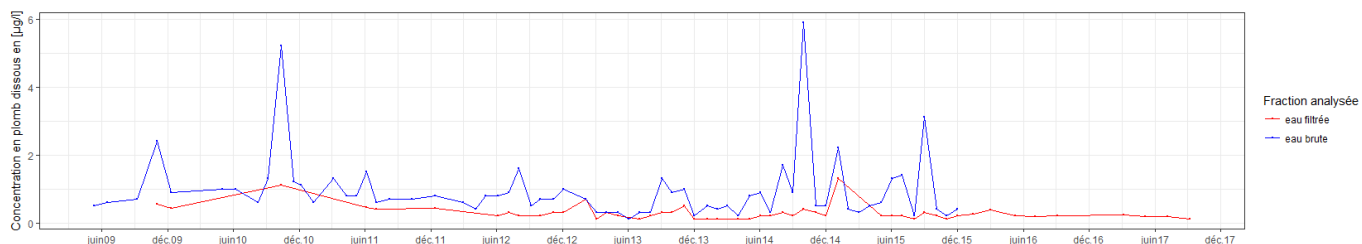


Figure 4 Chronique complète des concentrations du plomb dissous à la station : 03033240. Différence entre eau brute (code fraction 23) et eau filtrée (code fraction 3).

Des mesures respectant la recommandation de la directive européenne (EC, 2009) décrite ci-dessus ont pu être compilées jusqu'en 2005, mais l'essentiel des mesures ayant des limites de quantification conformes débute à partir de 2012.

Le premier filtre à la station est appliqué sur les valeurs extrêmes avec le retrait des valeurs supérieures au quantile 0,75 défini pour chaque station. Le quantile 0,75 a été déterminé par l'étude des distributions et variations par intervalles. Il a également été utilisé dans l'étude Irstea (2013).

« On constate une variation interannuelle des médianes et moyennes de concentrations dans un intervalle relativement limité ; en revanche, les quartiles [75 -100] sont relativement importants et variables d'une année sur l'autre. » (Chandesris et al. 2013)

À l'examen des chroniques de concentrations de nos stations Figure 6, on observe une variabilité intra-annuelle des fonds géochimiques, celle-ci est plus marquée pour certains métaux. Comme cela avait également été remarqué dans l'étude Irstea avec l'arsenic :

« L'examen attentif des données observées montre que la répartition intra-annuelle des prélèvements dans le jeu de données disponibles est déséquilibrée en faveur de la saison printanière et estivale (période d'épandage des produits phytosanitaire sur le vignoble), comme, par ailleurs, on constate l'existence d'une variation cyclique intra-annuelle des concentrations. » (Chandesris et al. 2013)

L'état des masses d'eau s'évalue sur trois ans sans distinction de saison, c'est pourquoi la moyenne de la chronique a été choisie comme valeur représentative à la station contrairement au minimum qui aurait pu être envisagé. En effet, à l'examen des chroniques des stations une variabilité intra-annuelle naturelle a été observée, plus marquée chez certains métaux comme l'arsenic, la valeur minimum d'une station correspond à un fond géochimique pour une saison donnée. D'autre part, seules les stations ayant au moins quatre mesures (2005-2018) sont conservées et dont l'écart-type des concentrations est inférieur à la moyenne divisée par deux. Pour obtenir ainsi des stations avec une distribution des données homogènes.

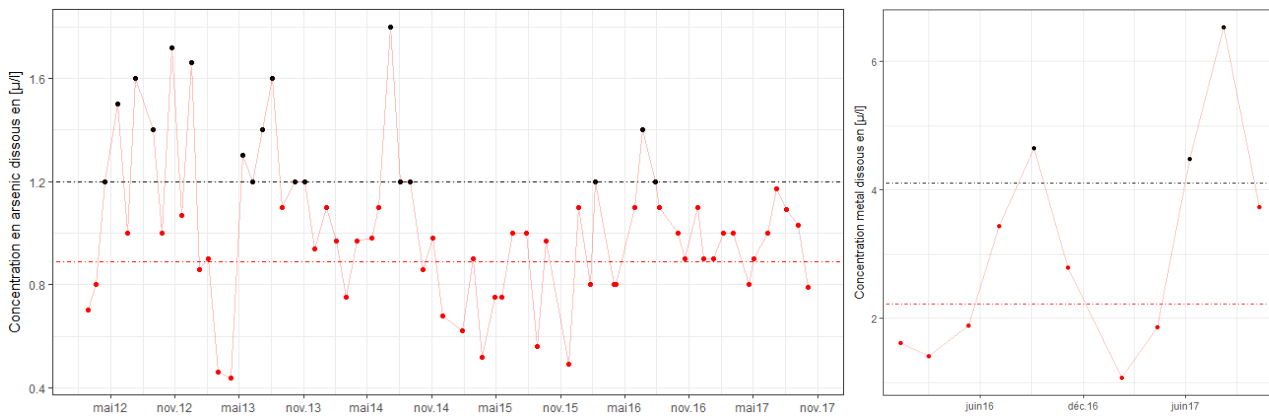


Figure 5 Chronique des concentrations d’arsenic dissous sur eau filtrée à la station : 03231490 à gauche et de la station 03024560 à droite. Les points en noir se trouvent au-dessus du quantile 75 (ligne tiret noir) et sont exclus. Les points en rouge sont comptabilisés pour la moyenne (ligne tiret rouge).

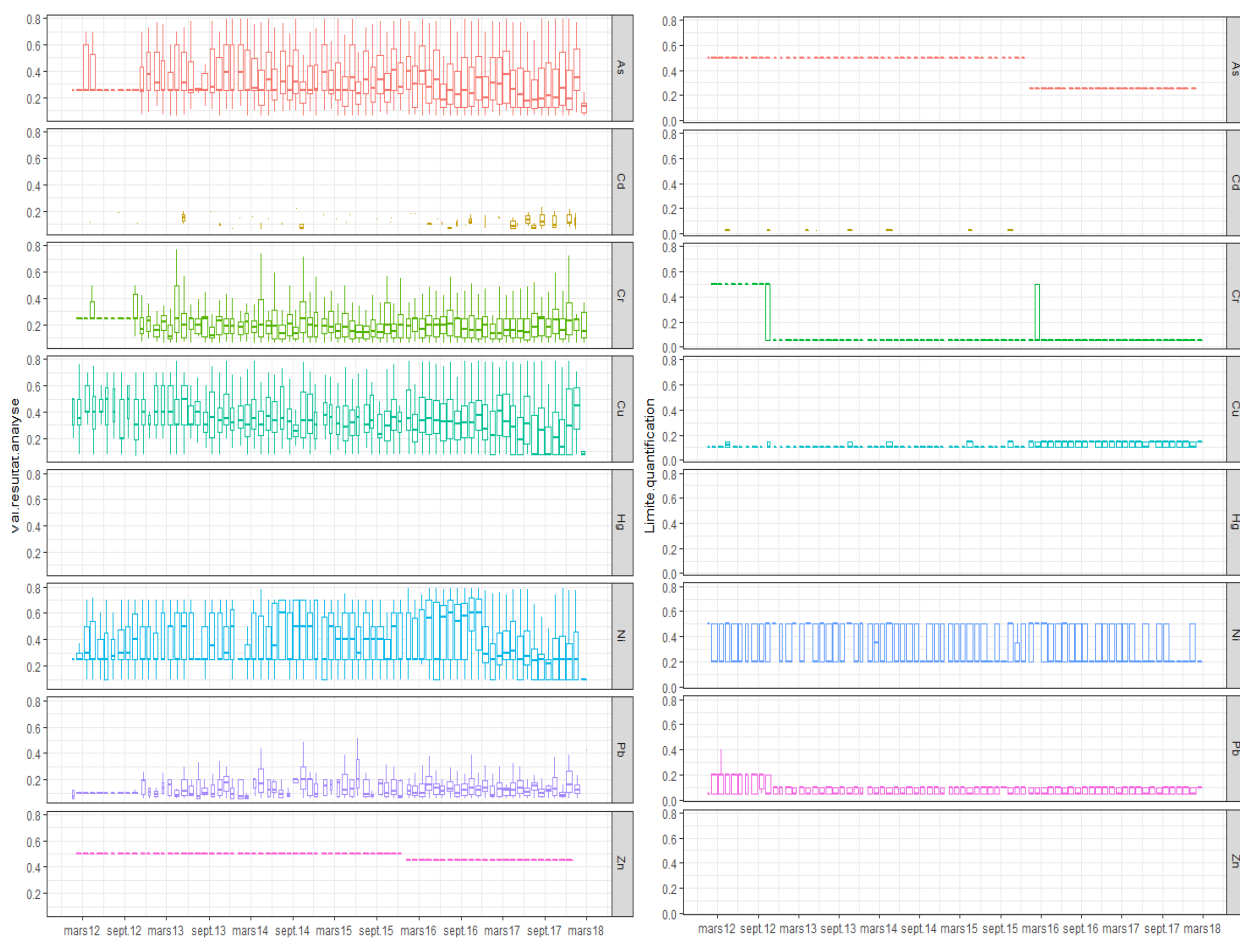


Figure 6 (gauche). Distribution des concentrations en moyenne mensuelle interannuelle sur l’ensemble des stations du bassin centré sur 2012-2018. On observe que l’arsenic et dans une moindre mesure, le nickel, le cuivre et le chrome ont une variabilité interannuelle notable. Pour le mercure et le cadmium les données sont insuffisantes. Le plomb et le zinc sont relativement constants sur l’année.

Figure 7 (droite). Distribution des limites de quantification en moyenne mensuelle interannuelle sur l’ensemble des stations du bassin centré sur 2012-2018.

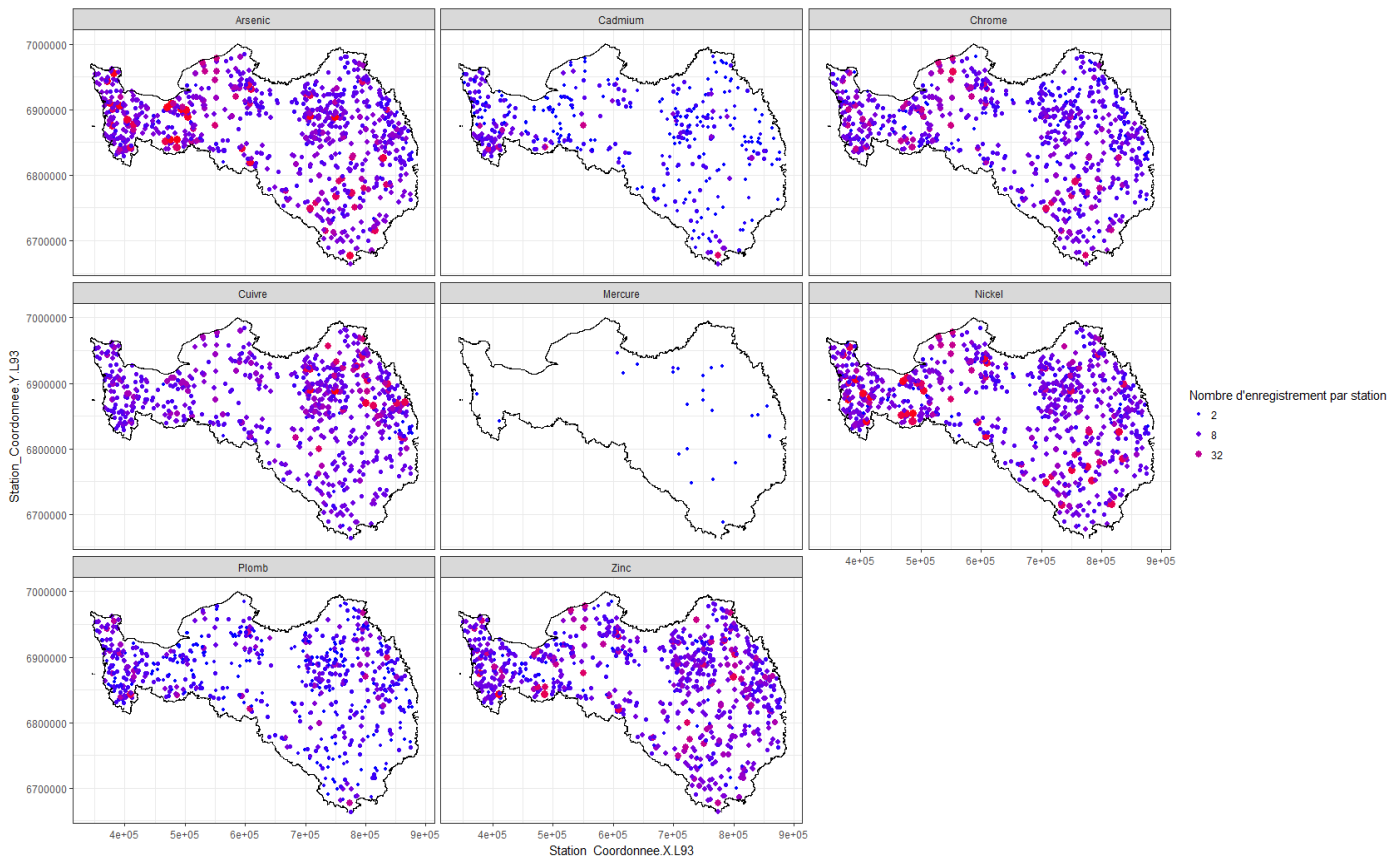


Figure 8 Illustration de l'hétérogénéité des données avant le filtre « nombre de mesures par station »

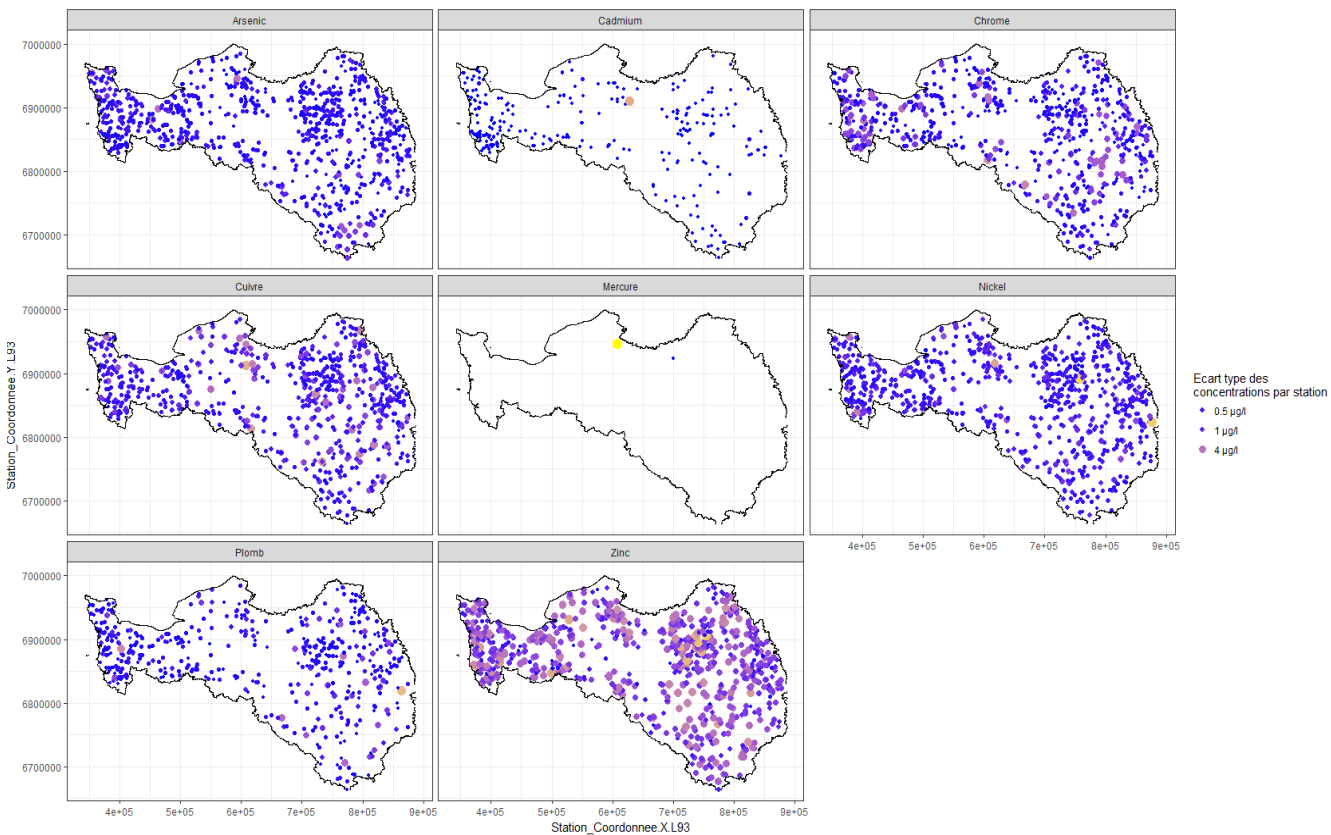


Figure 9 Illustration de l'hétérogénéité des données avant le filtre : écart type des concentrations inférieur à la moyenne divisée par deux. L'écart-type du zinc est très élevé par rapport au autre métaux.

5 Définition d'une liste de masse d'eau peu ou pas impactée

5.1 Étape 1 : L'exclusion des masses d'eau par pourcentage d'occupation du sol : sans territoires artificiels

Afin d'identifier des niveaux de concentration se rapprochant des niveaux du fond géochimique, il est important de s'affranchir des pressions anthropiques. La base de données géographique Corine Land Cover (CLC) est un inventaire biophysique de l'occupation des sols qui fournit une information géographique de référence.

Un pourcentage d'occupation du sol par classe Corine Land Cover a été calculé par bassin versant de masse d'eau. Puis les masses d'eau dont la classe « territoires artificiels » dépassait 5% d'occupation totale ont été exclues.

Cette classe, dans la nomenclature définie par Corine Land Cover, se décline en sous classes listées ci-dessous :

1. *Les territoires artificiels*
 - 1.1. *zones urbanisées*
 - 1.2. *zones industrielles ou commerciales et réseaux de communication*
 - 1.3. *mines, décharges et chantiers*

Il n'existe pas de bassin versant de masse d'eau ayant 0% d'occupation territoires artificiels sur le bassin Seine Normandie. Chacune d'entre elles est traversée à minima par une infrastructure routière. Une étude de distribution a été effectuée entre le pourcentage de territoire artificialisé et le nombre de masse disponible après exclusion, 5% offre un nombre de masses d'eau restant suffisant, au moins la moitié sont conservées pour un risque acceptable de pollution.

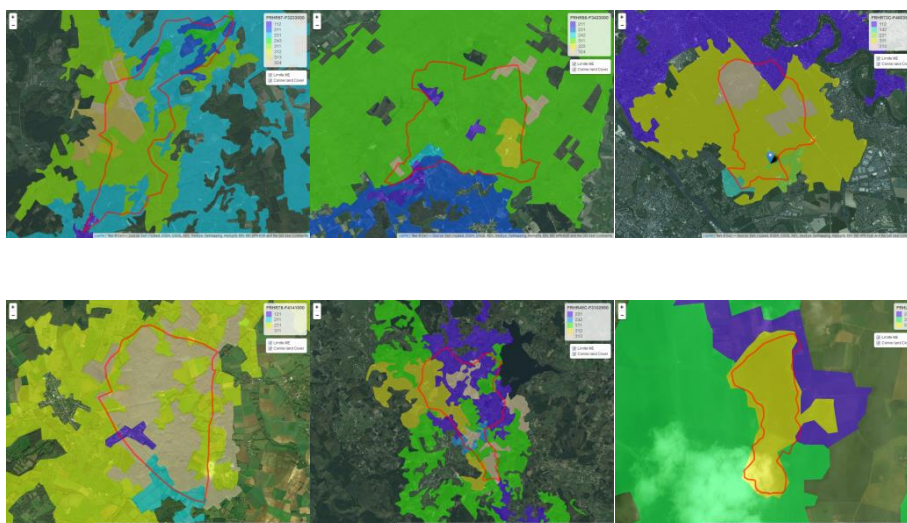


Figure 10 Illustration du croisement de la couche Corine Land Cover sur les masses d'eau du bassin. Chaque couleur correspond à une classe du Corine Land Cover.

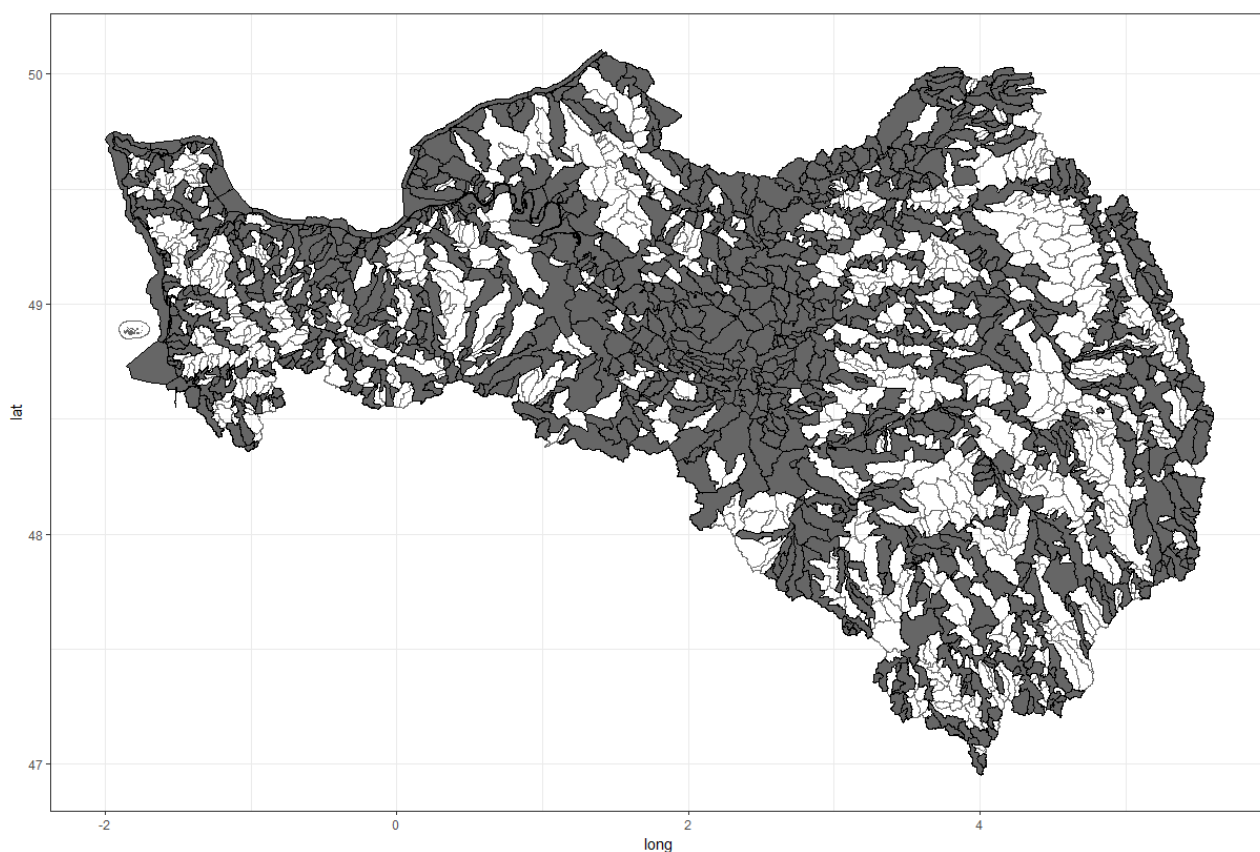


Figure 11 Carte des masses d'eau et masses d'eau avals ayant au moins 5% de territoires artificiels en gris, les masses d'eau retenues pour l'étude sont en blanc.

5.2 Étape 2 : Exclusion des masses d'eau par présence site RSDE par métal

La liste précédente basée sur le Corine Land Cover a néanmoins été complétée avec les masses sur lesquelles étaient recensées un site industriel dans la Base de données des Rejets de Substances Dangereuses dans les Eaux (RSDE), donnant pour chaque métal, les coordonnées des sites industriels.

Ainsi, pour chacun des huit métaux DCE, une liste de masses d'eau polluées a été constituée. Par principe de précaution, tous les types de rejet au milieu ont été pris en compte : Destination effluents : *direct*, *rejet zéro*, *non fourni*, *r*, *infiltration*, *épandager*

Et pour finir, toutes les masses d'eau en aval des masses d'eau précédemment exclues ont elles aussi été retirées pour éviter tout héritage de pollution venant de l'amont.

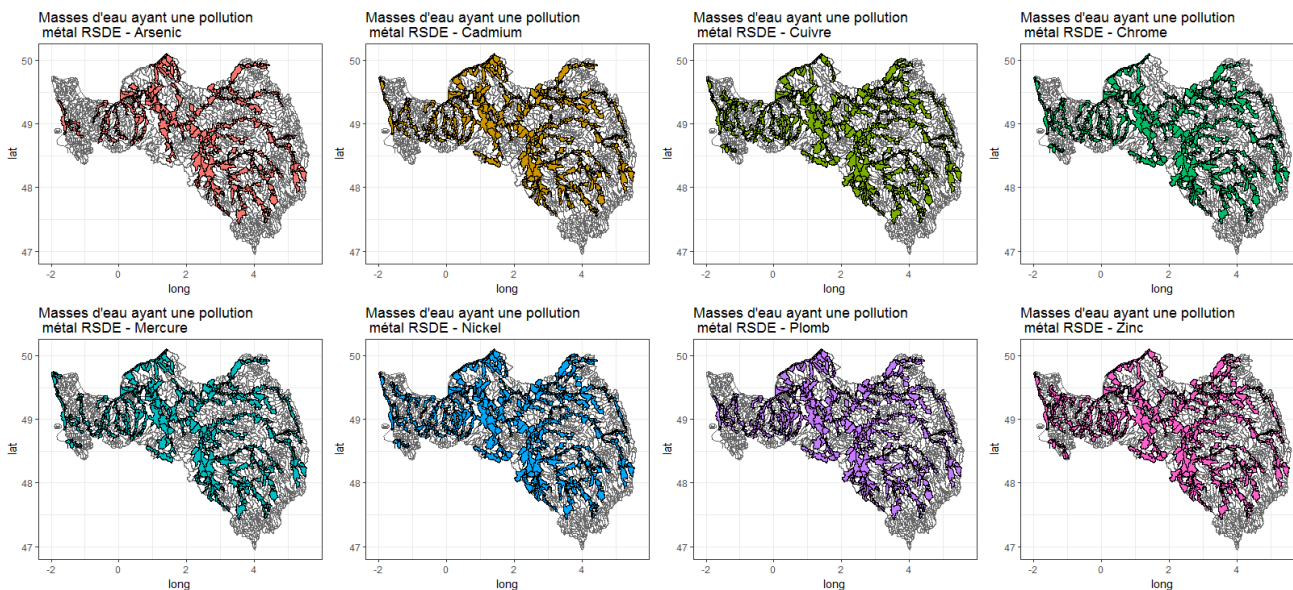


Figure 12 Carte des masses d'eau et masses d'eau aval ayant un rejet identifié RSDE par métal.

5.3 Résultat : liste masses d'eau naturelles

Voici les masses d'eau sélectionnées pour l'étude du fond géochimique. Le plus gros facteur d'exclusion vient des territoires artificiels, l'exclusion par la présence de sites RSDE a une contribution faible, elle vient en appui pour quelques masses d'eau par métal.

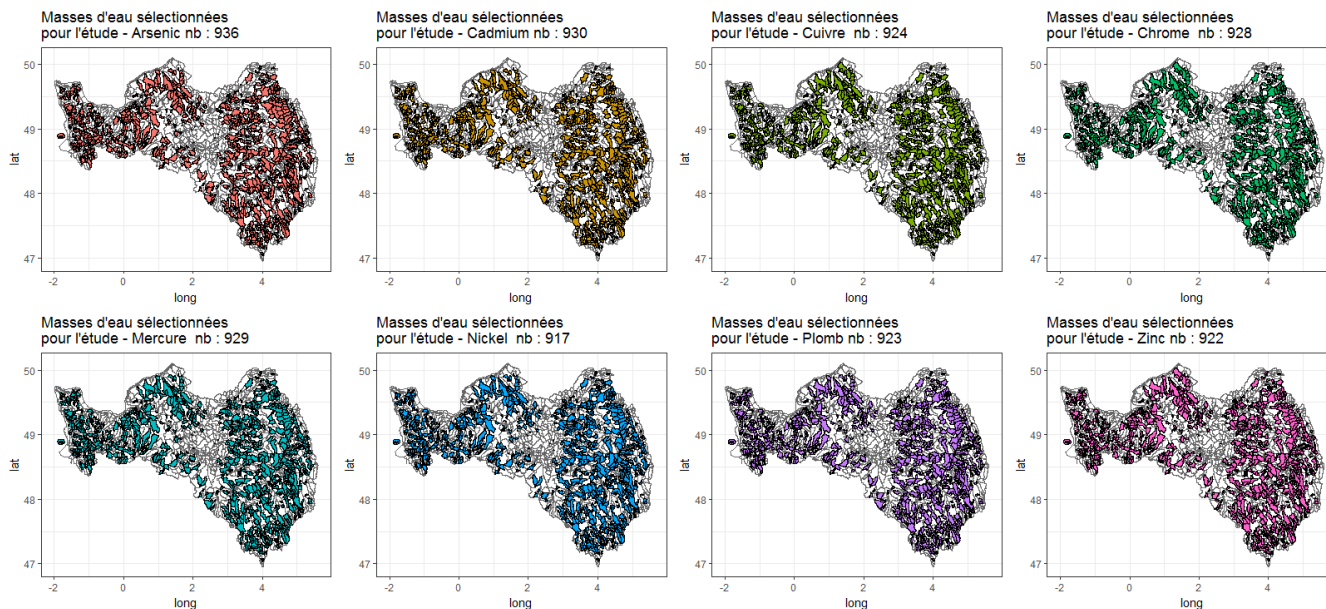


Figure 13 Carte des masses d'eau et masses d'eau aval ayant un site RSDE source de pollution par métal.

6 L'interpolation des données par station

6.1 Une interpolation libre dans l'espace

L'étude du fond géochimique est complexe dans le sens qu'elle croise deux délimitations spatiales distinctes, le bassin versant hydrologique et l'unité géologique. Le bassin sédimentaire parisien en forme de pile d'assiette croise quasiment tous les bassins versants principaux à la perpendiculaire. Restreindre l'interpolation dans l'une ou l'autre de ces emprises spatiales interdit des influences locales pourtant réelles. Des essais peu concluants ont été menés avec les Hydro-éco-région (Wasson, 2002), les grands bassins versants (unité hydrologique), les masses d'eaux souterraines affluentes. Il a donc été choisi de laisser libre l'interpolation sans emprise spatiale.

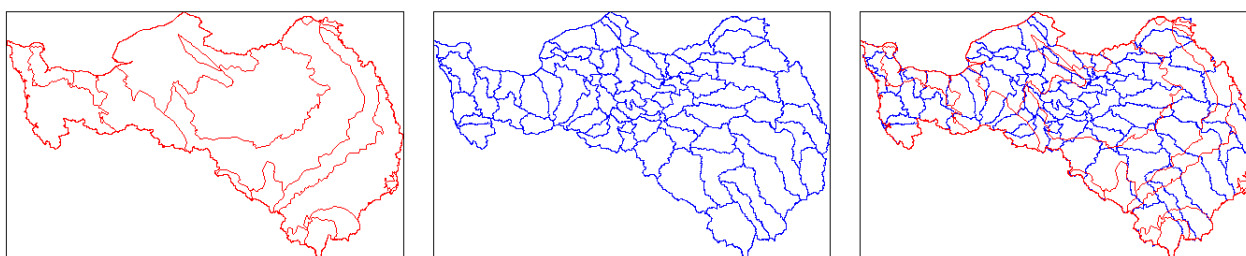


Figure 14 Croisement des couches Hydro-éco-région (rouge) et des grands bassins versants (bleu)

6.2 Recherche d'anomalie locales par stations

Après la sélection d'un jeu de masses d'eau naturelles et avoir intercepté les stations correspondantes, de forte hétérogénéités locales ont été détectées. L'étude de la distribution spatiale des moyennes représentatives par stations a indiqué qu'il existait des facteurs deux, trois à quatre sur des périmètres de moins de 40 km². Or la structure monolithologique du bassin synonyme de régularité géologique n'explique pas ces fortes variations.

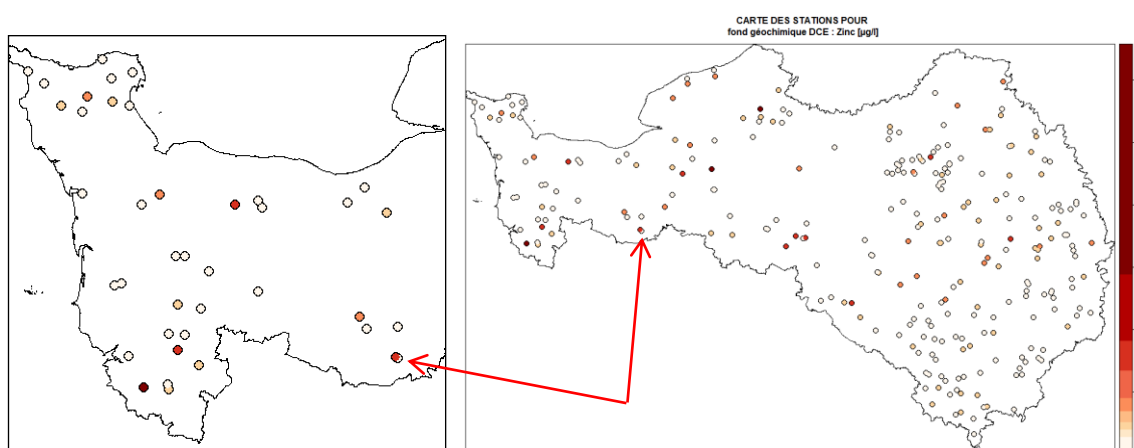


Figure 15 Illustration d'anomalie locales pour le zinc à la station 03233795 : moyenne à 5.39 µg/L et 03233740 : moyenne à 1.7 µg/L distante de 2 km à droite pointé par la flèche rouge.

Ces stations à forte concentration ne reflètent probablement pas le fond géochimique mais une pollution. De ce fait, d'autres critères ont été utilisés pour discriminer les stations ayant de fortes valeurs.

6.2.1 BASOL/BASIAS

Ces bases de données notent la présence de sites industriels potentiellement contaminants du sol. La présence d'un site industriel BASIAS/BASOL n'ayant pas de lien direct avec la présence la pollution métal dans les cours d'eau et pour garder une densité de stations suffisantes sur le bassin avant l'interpolation, une exclusion des stations en anomalie au cas par cas a été effectuée en les confortant aux sites BASIAS/BASOL à proximités.

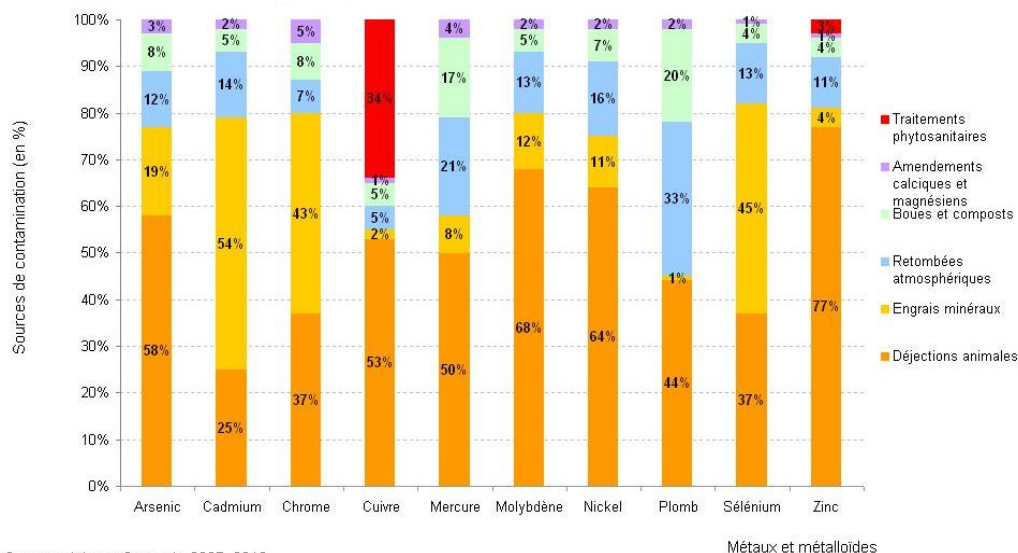
Pour BASOL : il est possible de filtrer directement dans cette base sur les polluants induits par l'activité industrielle. Ainsi, nous avons créé huit fichiers géo-référencés des sites industriels pour chaque métal.

Pour BASIAS : Pour identifier les polluants susceptibles d'être stockés, manipulés ou produits sur ces sites, nous avons croisé la base de données avec la matrice « Activité/polluant », disponible sur le site <http://www.installationsclassees.developpement-durable.gouv.fr/Bases-de-Donnees.html#map>, à partir des codes activités (au format NAF).

6.2.2 Pollutions métalliques d'origine agricoles et retombées atmosphériques

Concernant les pollutions métalliques d'origine agricole, il a été expérimenté dans un premier temps d'exclure certaines classes du Corine Land Cover pouvant être sources de pollution pour un métal donné.

2. *Territoires agricoles*
 - 2.1. *Terres arables*
 - 2.1.1. *Terres arables hors périmètres d'irrigation*
 - 2.1.2. *Périmètres irrigués en permanence*
 - 2.1.3. *Rizières*
 - 2.2. *Cultures permanentes*
 - 2.2.1. *Vignobles*
 - 2.2.2. *Vergers et petits fruits*
 - 2.2.3. *Oliveraies*
 - 2.3. *Prairies*
 - 2.3.1. *Prairies*
 - 2.4. *Zones agricoles hétérogènes*
 - 2.4.1. *Cultures annuelles associées aux cultures permanentes*
 - 2.4.2. *Systèmes culturaux et parcellaires complexes*
 - 2.4.3. *Surfaces essentiellement agricoles, interrompues par des espaces naturels importants*
 - 2.4.4. *Territoires agro-forestiers*



Source : Ademe-Sogreah, 2007, 2012.

Figure 16 Part des différentes sources de contamination dans l'estimation des quantités totales de métaux et métalloïdes entrant sur les sols agricoles, en % dans le rapport : « Bilan des flux de contaminants entrant sur les sols agricoles de France métropolitaine » (ADEME-SOGRH 2007-2012)

Tableau 6 Moyenne des ETM ajoutés aux sols par les dépôts atmosphériques et les engrais utilisés.

	Apport des ETM (g/ha/an) aux sols par											
	Les dépôts atmosphériques ^a						Les engrais ^c					
	As	Cd	Cr	Ni	Pb	Zn	As	Cd	Cr	Ni	Pb	Zn
France	0,5	0,2	2,4	2,9	7,7	55,7	1,3	2,5	28,6	5,7	2,3	83,5
Royaume-Uni ^b	3,1	1,9	7,5	16	54	221	1,2	2,1	46,6	28,6	11,4	89,7
Chine ^d	28	4,0	61	58	202	647	6,7	0,9	28,3	4,12	12,8	64,5
Moyenne Européenne	2,0	1,9	9,3	10	38	227	2,3	1,6	20,7	3,6	1,0	43,1
Californie ^e	-	-	-	-	-	-	4	6	20	5	125	40

^a Résultats obtenus par une compilation des données faite par Belon et al. (2012) sauf pour la moyenne des 12 pays Européens évalués par Nziguheba and Smolders (2008) pour l'apport d'ETM par les dépôts atmosphériques et les engrais.
^b Etude menée pour les deux contributions par Nicholson et al. (2003) au Royaume-Uni et aux pays du Wales.
^c L'apport des ETM en France et dans la moyenne des pays Européens est évalué par rapport à l'ajout d'engrais phosphaté seulement (Nziguheba and Smolders 2008).
^d Valeurs obtenues par Belon et al. (2012) pour l'apport par les dépôts atmosphériques et par Luo et al. (2009) pour l'apport d'ETM par les engrais inorganiques.

Figure 17 Moyenne des ETM ajoutés aux sols par les dépôts atmosphériques et les engrais (Azzi 2016).

Par exemple pour le zinc, après exclusion des classes CLC : 2.1.1 ; 2.1.2 ; 2.4.1 ; 2.4.2, nous arrivions à un jeu de station trop faible (une trentaine) mais surtout mal réparti sur le bassin. Le résultat de l'interpolation n'était plus exploitable car il y avait trop d'incertitude sur certaines zones du bassin. D'autres sources de données géo-référencées plus précises ont également été testé comme la « Banque nationale des ventes de produits phytosanitaires » croisée avec le « Guide pour l'inventaire des émissions, rejets et pertes de micropolluants vers les eaux de surface », mais le résultat était le même : des filtres trop restrictifs et peu précis.

C'est-à-dire que des stations avec de faibles concentrations moyennes étaient exclues (elles mesuraient sans doute le fond géochimique) et d'autres avec des valeurs élevées étaient toujours présentes. On perdait des informations utiles et on gagnait en incertitude.

De plus avec la difficile quantification locale des apports atmosphériques, il a été conclu que supprimer toutes les surfaces potentiellement contaminées en métaux rend impossible la réalisation du travail et que le lien entre base de données « pollution » et plus forte concentration locale, n'est pas linéaire. Les classes CLC agricoles sont donc conservées dans notre liste de masse d'eau. Pour pallier à ces anomalies locales, un « fond de vallée » de concentration a été investiguée par des études localisées et automatisées.

6.2.3 Recherche automatique

L'arsenic, n'étant quasiment plus utilisé dans l'agriculture, ni l'industrie et a des retombées atmosphériques faibles, 35 stations en anomalie locale ont pu être retirées de l'interpolation « à la main ». Plusieurs explications peuvent être avancées comme la présence de sites BASIAS et BASOL avérés en lien avec le métal, ou des stations en avals du site de bataille militaire : le chemin des dames en 1917. L'arsenic était utilisé comme détonateurs des obus³.

En revanche pour les autres métaux, avec des retombées atmosphériques pouvant être importantes (cf. zinc Figure 17) et des usages dans l'industrie et l'agriculture toujours d'actualité, le trop grand nombre d'anomalies locales ont imposé un traitement automatique du processus d'exclusion. Le risque de proposer un fond pas représentatif de la réalité étant trop élevé.

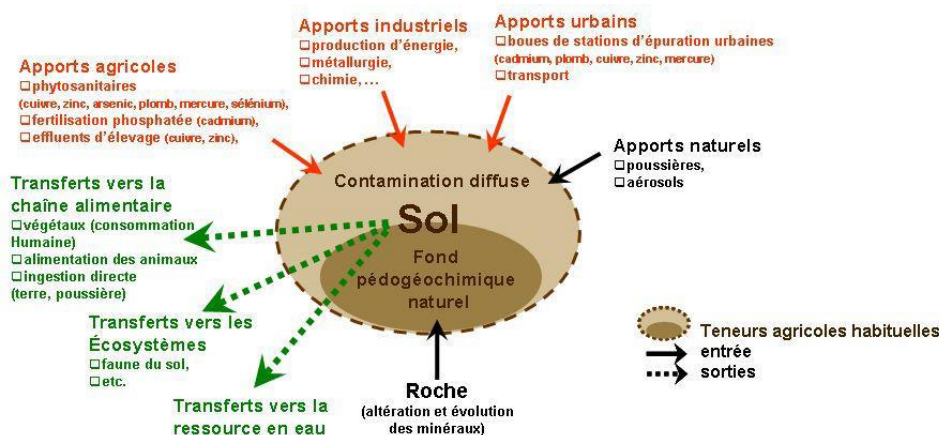


Figure 18 Schéma résumé des différents apports des métaux dans l'environnement : <http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/essentiel/ar/272/1122/contamination-sols-metaux-metalloides.html>

Cette automatisation se fait en 4 scans successifs qui station par station étudient les écarts de concentrations locales. Des périmètres de diamètre 50 km, 20 km, 10 km et 2 km sont dessinés autour de la station étudiée

³ http://www.lemonde.fr/a-la-une/article/2014/01/20/le-poison-de-la-guerre-coulev-toujours-a-verdun_4348426_3208.html

et toutes les stations interceptant ces périmètres et qui ont des valeurs supérieures de 130%, 125%, 110% et 105% de la station minimale locale sont rejetées. Ces diamètres et taux ont été obtenus après une étude d'optimisation de la somme des carrés des résidus du modèle contre les données observées.

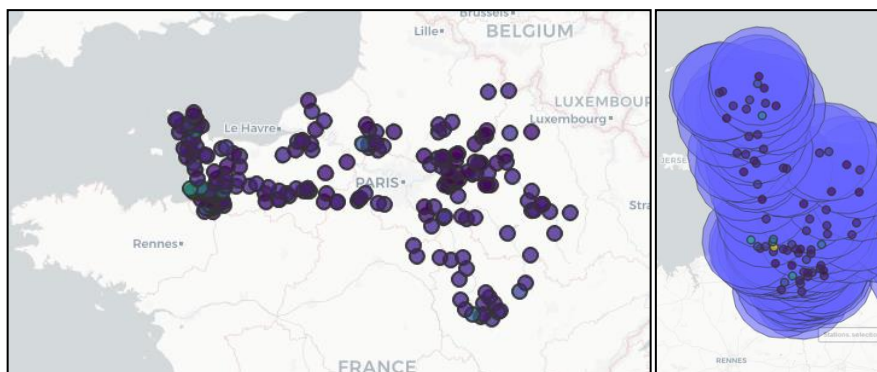


Figure 19 Illustration des « buffer » autour des stations sur le cadmium pour la recherche d'anomalies locales à 50 km de diamètre en excluant les stations dont la moyenne représentative est supérieure à de 130% de la concentration minimum locale.

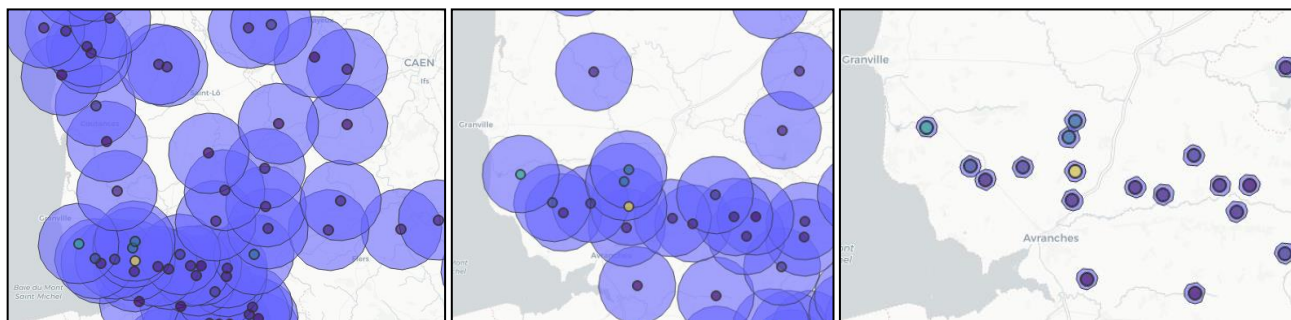


Figure 20 Suite des recherches d'anomalies locales à 20km/10km/2km de diamètre en excluant les stations dont la moyenne représentative est supérieure respectivement à 125%, 110%, 105% de la concentration minimum locale.

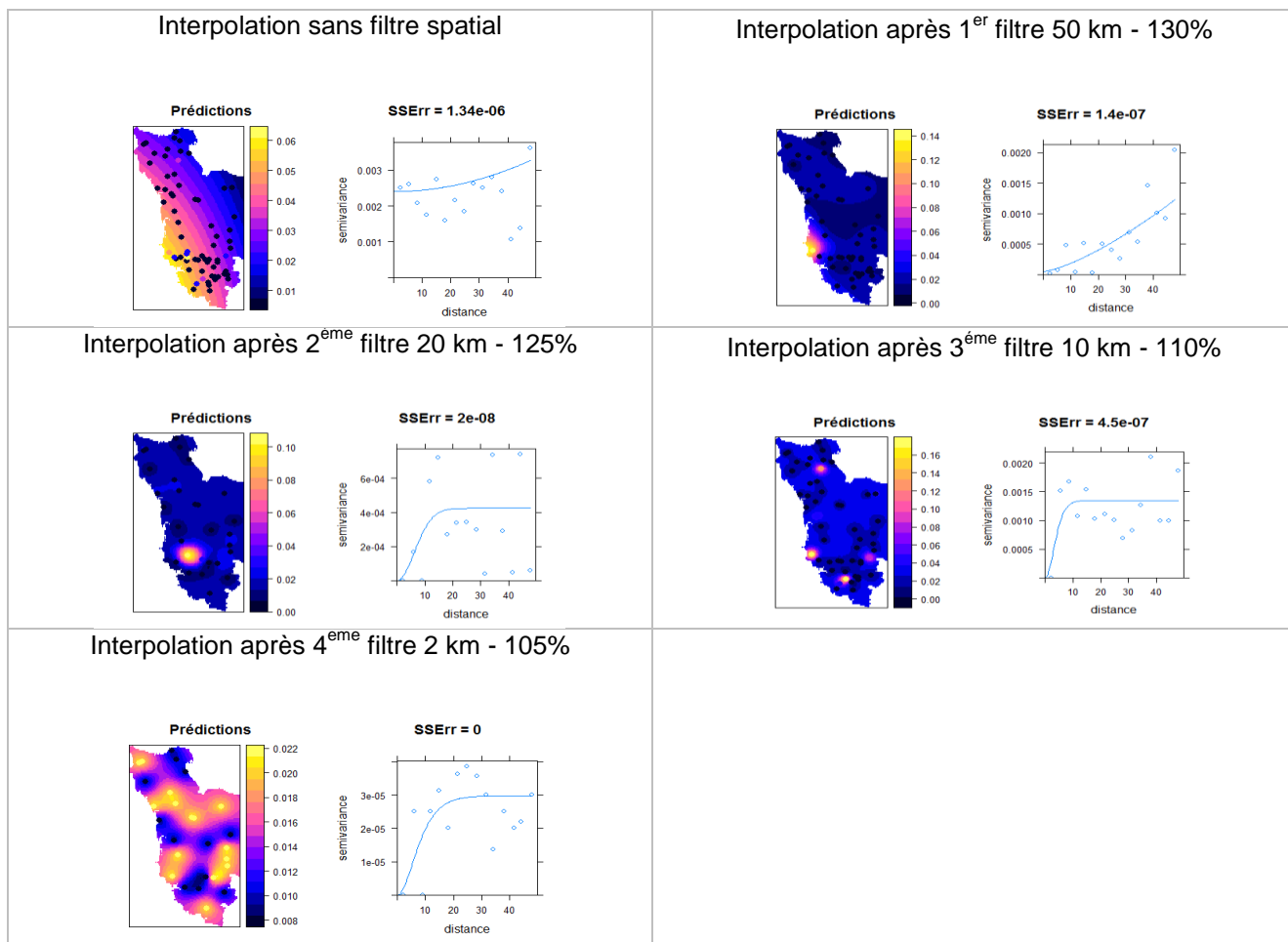


Figure 21 Illustration du processus itératif de sélection des sites, visualisation des interpolations sur la pointe du Cotentin après l'application successive des filtres de 50 km à 2km respectivement de 130% à 105% de la concentration minimum locale de cadmium.

Cette solution reste encore très perfectible mais à l'avantage de sortir de l'interpolation des valeurs potentiellement hors fond géochimique et propose un lissage spatial vers le bas tout en gardant une densité de station suffisante. Le risque de passer à côté d'une hétérogénéité locale réelle (fruit du contexte géologique : le Morvan, le Cotentin) est faible au vue des diamètres et filtres respectifs.

Métal	Nombre de stations anomalies retirées	Nombre de masses d'eau	Nombre de stations utilisées pour le Kriging	Nombre de mesures utilisées pour le Kriging	Modèle de variogramme	SSR
Arsenic	39	936	524	6248	Covariance de Matérn	0.00031722
Cadmium	76	876	137	1407	Covariance de Matérn	0
Chrome	97	878	232	2236	Covariance de Matérn	3e-08
Cuivre	327	882	352	3461	Covariance de Matérn	5.56e-05
Mercure	113	877	5	10	Covariance de Matérn	0
Nickel	387	889	261	3093	Covariance de Matérn	8.134e-05
Plomb	180	883	249	3239	Covariance de Matérn	1e-0
Zinc	204	884	148	1333	Covariance de Matérn	0.08847818

Tableau 5 résumé avant le Kriging

6.3 Le Kriging

Extrait de Wikipédia:

« Le krigeage réalise l'interpolation spatiale d'une variable régionalisée par calcul de l'espérance mathématique d'une variable aléatoire, utilisant l'interprétation et la modélisation du variogramme expérimental. Il tient compte de la distance entre les données et le point d'estimation, mais également des distances entre les données deux-à-deux. »

Plusieurs modèles de Kriging ont été testés : sphérique, exponentiel, gaussienne, covariance de Matérn. Le plus performant vis-à-vis de la somme des carrés des résidus SSR est utilisé pour le variogramme. Plus la somme des carrés des résidus (SSR) est proche de zéro, plus le modèle décrit la variance en fonction de la distance. Un SSR à zéro ou inférieur à 10^{-5} signifie que la convergence du modèle n'a pas été atteinte. Une autre méthode d'interpolation a été testée, l>IDW, mais celle-ci souligne encore plus les hétérogénéités locales.

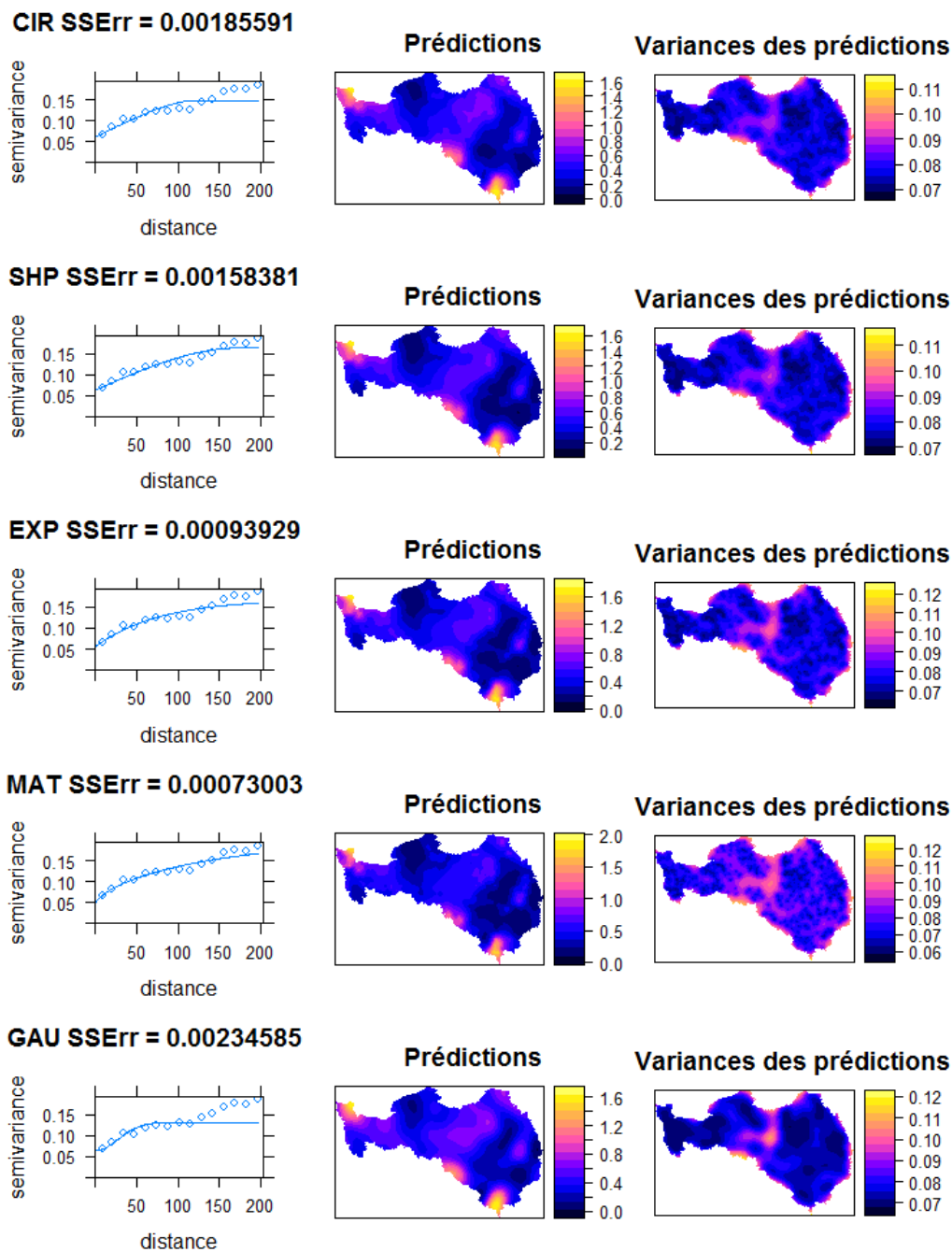


Figure 22 Comparaison de différents modèles de variogramme : Circulaire, Sphérique, Exponentiel, Matérn et Gaussienne. Ici pour l'arsenic, la Covariance de Matérn donne les meilleurs résultats car le SSErr est le plus faible.

6.4 Interpolation sur une grille de 1 km² puis moyenne par masse d'eau

L'interpolation se fait sur grille rectangulaire aux dimensions du bassin dont les mailles font environ 1 km². Pour une masse d'eau considérée, le résultat est représenté par la moyenne de l'ensemble des mailles interceptant ces limites.

Le fait de transposer à la masse d'eau permet d'avoir un fichier de sorti moins lourd et plus durable, dans le sens qu'il couvre l'ensemble du bassin et en cas de changement de station de référence, il permet une plus grande souplesse. De plus, le fait de moyenniser le résultat par surface diminue l'incertitude locale (phénomène

de biais connu des interpolations lors du « *downscaling* »). En effet, une station correspondrait à une maille de l'interpolation et ce modèle ne peut pas se permettre une précision d'un kilomètre carré.

D'autre part étant interpolée à 360°, celle-ci prend en compte l'hétérogénéité des masses d'eau (certaines se trouvant sur plusieurs hydro-éco-région (Wasson, 2002)). De plus, en choisissant une représentation, on respecte la logique de réseau, avec une orientation et des influences amont aval. Choisir des résultats au pixel aurait trouvé son intérêt surtout pour des interpolations de données dans le sol.

7 Note utilisation des valeurs de concentration du fond géochimique

Lors du calcul de l'état, celui-ci doit être croisé avec la ou les stations sur la masse d'eau correspondante, puis retranchée aux concentrations mesurées. Un indice de confiance sous la forme d'une incertitude pour chaque masse d'eau et chaque métal est fourni. Le niveau d'incertitude est proportionnel à la qualité du modèle (graphique semi-variance $f(x)$ distance).

- Incertitude forte : le modèle intercepte mal les points les plus distants, le fond géochimique proposé peut ne pas être représentatif de la réalité.
- Incertitude moyenne : le modèle intercepte avec difficulté les points les plus distants.
- Incertitude faible : le modèle intercepte bien les points les plus distants, le fond géochimique proposé se rapproche du bruit de fond naturel, en dehors de toute perturbation anthropique.

Une incertitude pour chaque masse d'eau et chaque métal est calculée en fonction de la densité locale des stations. Les valeurs attachées aux masses d'eau à forte incertitude (hors ME en périphérie) sont remplacées par la valeur minimale rencontrées sur le bassin pour chaque métal.

D'autre part, en choisissant de représenter les stations par leur moyenne, des valeurs ponctuelles peuvent être plus faibles que le fond géochimique proposé. Par exemple une mesure effectuée en hiver pour l'arsenic peut être plus faible que le fond géochimique moyen interannuel. Dans le cas où de multiples valeurs mesurées sur l'année s'avèrent inférieures au fond géochimique proposé, il conviendra de réajuster les valeurs du fond géochimique.

8 Résultats et discussion

Les cartes présentées par métaux sont les résultats bruts de la sortie de modèle, avec et sans prise en compte de l'incertitude.

Les résultats de fonds géochimiques des métaux dissous dans les eaux de surface sont comparés à des travaux sur les fonds géochimiques antérieurs effectués sur le bassin mais réalisés sur des supports et milieux différents :

- sur sédiments et matières en suspension (MES) (Baillet V, Meybeck, 2006).
- dans les eaux souterraines (Lions, Pinson, Pettenati 2013).

8.1 Cartes fonds géochimiques sédiments

Les cartes sédiments et MES (Baillet V, Meybeck, 2006) ont été établies à partir de mesures ponctuelles sur des échantillons représentatifs du bassin et ont été extrapolées par grand ensemble lithologique.

Les fonds géochimiques dépendent de la nature géologique et l'imprégnation des eaux par l'altération. Ce deuxième facteur n'est pas à sous-estimer comme le souligne les études Ander, Casper (1999) et Schneider Nilius (2017). Chaque métal a son propre degré de corrélation avec l'un ou l'autre des facteurs. Par exemple l'arsenic est fortement contrôlé par des facteurs géologiques, comme le montrent les résultats de l'ANOVA ci-dessous d'Ander, Casper (1999). Comme il a été retrouvé dans les résultats sur métaux dissous. La carte de l'arsenic interpolée se rapproche le plus avec les cartes des sédiments. En revanche pour d'autres métaux comme le plomb, la ressemblance est plus faible avec les cartes sur sédiments, et d'après Ander, Casper (1999), il semblerait que le pH soit un facteur de contrôle dominant.

Category	Al [#]	Al ^{##}	Fe	Mn	As	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Percentage variance explained										
Land use	9	10	5	2	12	1	1	9	5	1
WFD	13	22	20	3	29	2	<1	16	8	9
WFD _p	14	31	20	3	31	3	3	22	15	9
Solid (625k)	17	30	17	10	32	9	13	20	26	23
Solid (250k)	20	34	22	15	36	11	14	26	30	28
Solid (50k)	16	30	19	12	33	10	13	23	26	24
PM (250/625)	16	24	18	15	31	8	12	24	18	23
PM (50/50)	18	32	21	15	36	12	15	26	28	25
PM (625/50)	18	31	20	14	36	11	16	24	27	25
PM (250/50)	21	35	24	18	38	13	17	29	32	29
pH (category)	27	27	21	13	7	7	5	1	14	19
Conductivity (category)	20	18	8	12	33	5	9	34	7	15
Organic C (category)*	2	4	16	20	31	15	25	24	7	10

* Organic carbon data only available for a subset of Fe and Mn data (Figure 2.4). P-values are <0.01 in all ANOVA analyses shown in this table. # ICP-AES data ## ICP-MS data used (Figure 2.4).

Note on the derivation of categories in Table 3.1: Landuse is derived from the on-site record of landuse made when the BGS samples are collected. The categories between WFD and PM 250/50 relate to various scales of geological mapping. Those from WFD to Solid (50k) have a systematic increase in detail. Those that are prefixed by 'PM' indicate where solid geological units are overlain with superficial geological units (where they occur). The union of these datasets to give a combined image is named according to the scale of the solid to the drift. Thus, 'PM 50/50' takes the 1:50,000 data at both scales. WFD_p is derived by discriminating between low-lying (generally coastal) peat deposits, such as the Fens, and those that occur in upland areas (such as the Peak District); the other standard WFD typologies are in no way affected by this reclassification. Categorisation of the continuous variables of pH, conductivity and organic carbon were undertaken using the percentile class breaks at five, 10, 15, 25, 75, 90 and 95 per cent. Bicarbonate concentrations are not independent of pH, and thus were not included after a preliminary inspection of the data found pH to be the more useful (and widely measured) parameter. This method effectively normalises data measured on very different numerical scales to an internally consistent scale. The interquartile range is taken as one category, due to the small change in numerical values it encompasses in relation to the overall concentration range.

Figure 23 Analyse ANOVA des données géologiques et géochimiques sur les métaux dans l'étude Ander, Casper (1999)

8.2 Cartes fonds géochimiques eaux souterraines

Les cartes du fond géochimique eau souterraine ont été établies par une analyse statistique croisée à l'analyse de facteur de perturbation du signal naturel par les activités humaines.

Extrait note interne AESN post-étude BRGM (Lions, Pinson, Pettenati 2013) : « Détermination des valeurs seuil pour les paramètres liés au fond géochimique ».

« L'analyse porte sur les points déclassés par la Moyenne des Moyennes Annuelles (MMA) sur la période 2007 à 2013 et/ou la fréquence de dépassement de la norme (>20%). Une « nouvelle » valeur seuil (VS) a été définie en particulier pour les paramètres délassants la MESO. Lorsqu'ils n'étaient pas déclassants à cette échelle, une VS a été attribuée pour les points AESN.

Pour déterminer si le déclassement du point, et donc de la MESO, était d'origine naturelle, la lithologie a été étudiée.

Les chroniques sous ADES ont aussi été étudiées afin de déterminer l'existence d'une concentration élevée « de base » attestant d'un fond géochimique. Cette analyse a permis de constater la présence de nombreuses données aberrantes.

Lorsque l'origine naturelle a été vérifiée, une VS a été fixée, soit à l'échelle de la MESO, soit au secteur de qualité, soit au point. A la base, le percentile 90 statistique a été calculé sur la plus longue période (1997 à 2013), et sur la période prise en compte pour les calculs (2007 à 2013). Cependant, cette valeur statistique n'a de signification que si le nombre d'analyses est grand (> 10). Selon les cas, cette dernière valeur a été définie comme VS, ou c'est la valeur maximale qui a été prise en compte, ou bien les VS proposées par Lions, 2013. La valeur utilisée comme VS est précisée dans la colonne « Commentaires » du fichier. »

	Numéro CAS	Code SANDRE	Substance	Famille chimique	Déclassement (cocher si oui)	Concentration	Unité
HG401	7440-38-2	1369	Arsenic	Métalloïde		20	µg/L
HG501	7439-92-1	1382	Plomb	Métal		56	µg/L
HG501	7440-38-2	1369	Arsenic	Métalloïde		45	µg/L
HG506	7440-38-2	1369	Arsenic	Métalloïde		13	µg/L
HG507	7440-38-2	1369	Arsenic	Métalloïde	x	16	µg/L

Tableau 6 fond géochimique masses d'eaux souterraines

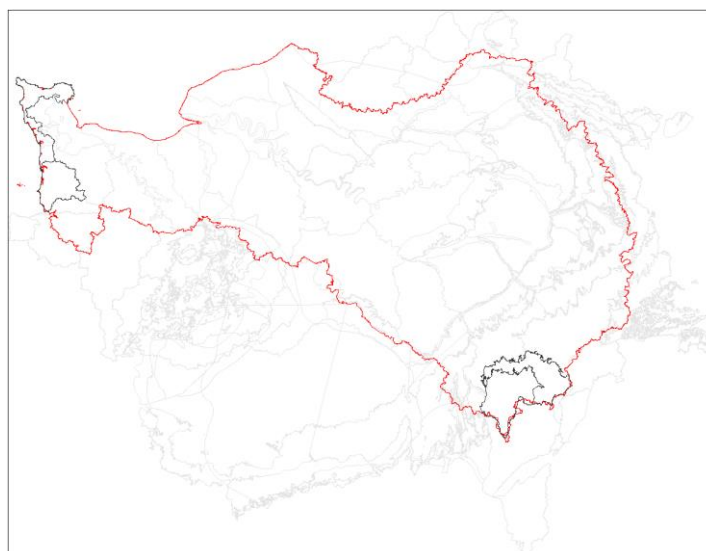


Figure 24 Carte masses d'eau souterraines pour croisement avec tableau fond géochimique masses d'eau souterraines (périmètre en gris foncé)

Comme pour les cartes sur sédiments, la recherche du mimétisme avec les fonds géochimiques souterrains n'est pas justifiée à l'échelle du bassin pour tous les métaux (Schneider 1,2, *, Nilus 2017). Concernant ces données fonds géochimique eaux souterraines, seul l'arsenic et le plomb sont disponibles pour quatre masses d'eau présentes sur les zones de socles Figure 24. Ce qui complique la comparaison en l'absence

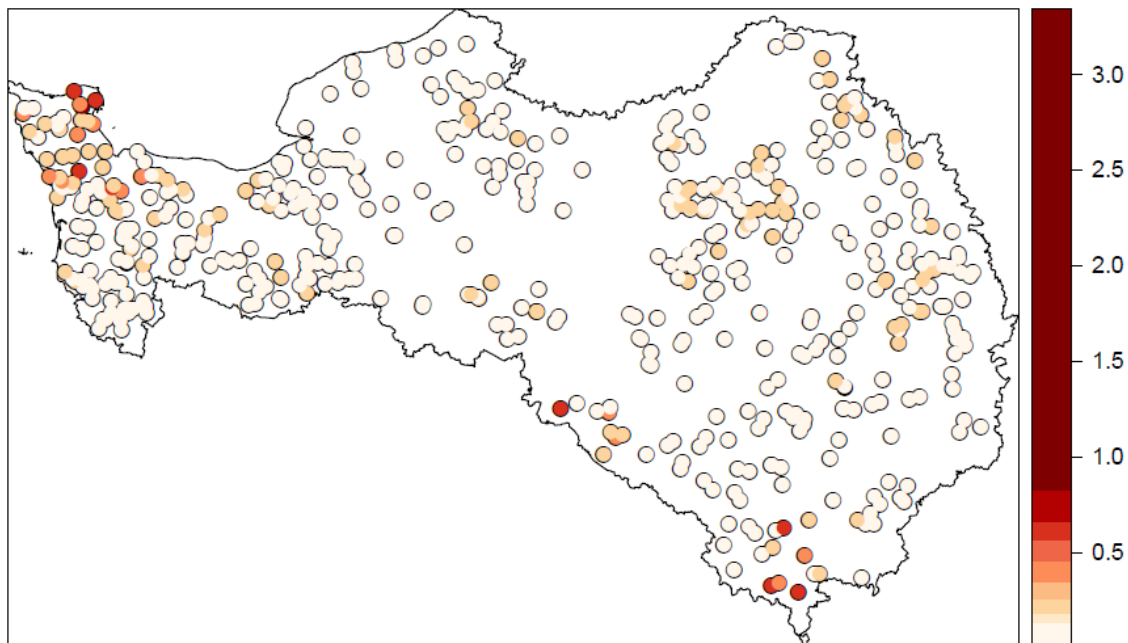
de valeur référence sur les zones sédimentaires, qui auraient permis de comparer les ordres de grandeur sur le bassin (les valeurs disponibles sur les zones de socle étant au moins dix fois supérieures à nos résultats).

Extrait de Schneider, Nilius (2017) «Determination of the Geogenic Metal Background in Surface Water: Benchmarking Methodology for the Rivers of Saxony-Anhalt, Germany »:

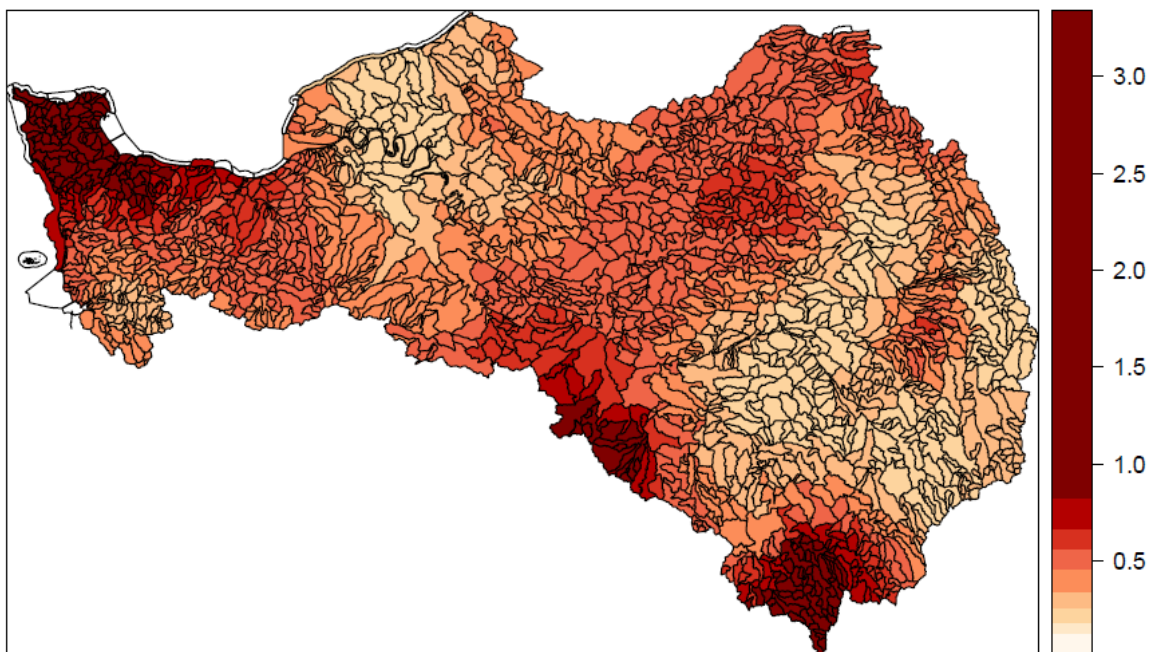
«Des approches méthodologiques pour déterminer le fond des concentrations de métaux ont été décrites dans la littérature pour les sédiments des eaux souterraines et des rivières, généralement divisées entre les zones en amont et en aval (Grützmacher, Kumar 2013), (Sims, Francis, 2010). En réalité, ces approches ne se réfèrent pas au fond naturel, mais à une concentration de fond locale, et ne sont pas applicables à l'échelle régionale. Cependant, les rivières sont soumises à des facteurs supplémentaires: les concentrations naturelles de fond géochimique dans les eaux sont influencées par le contexte géologique, la composition géochimique, l'adsorption sur les sédiments, l'utilisation des bassins versants et les dépôts atmosphériques indirects (Benoit, Rozan, T 1999), (Stallard, Edmond 1983). Dans le cadre de la mise en œuvre de la DCE le terme «fond géogénique» se réfère exclusivement à l'état de référence reflétant des processus naturels non influencés par les activités humaines (Reimann, Garrett, 2005), (Hawkes, Webb, J.S. 1962), et cette condition aux limites diffère des autres approches, comme l'évaluation des influences minières historiques ou la prise en compte de l'influence des pollutions diffuses. »

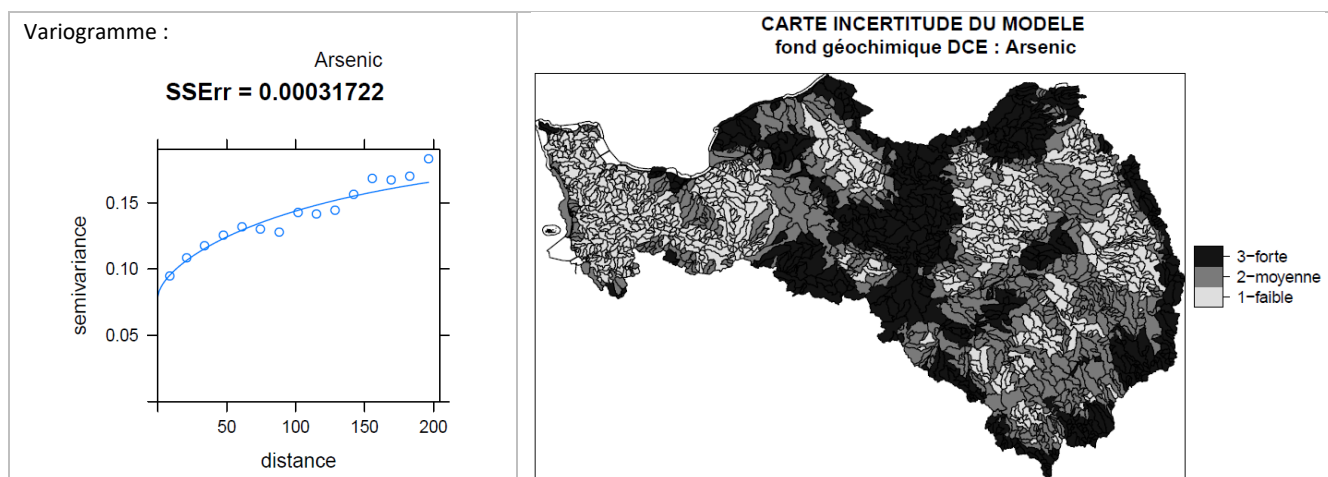
8.3 Arsenic

**CARTE DES STATIONS POUR
fond géochimique DCE : Arsenic [$\mu\text{g/l}$]**



**CARTE DES CONCENTRATIONS DISSOUS INTERPOLÉES
fond géochimique DCE : Arsenic [$\mu\text{g/l}$]**



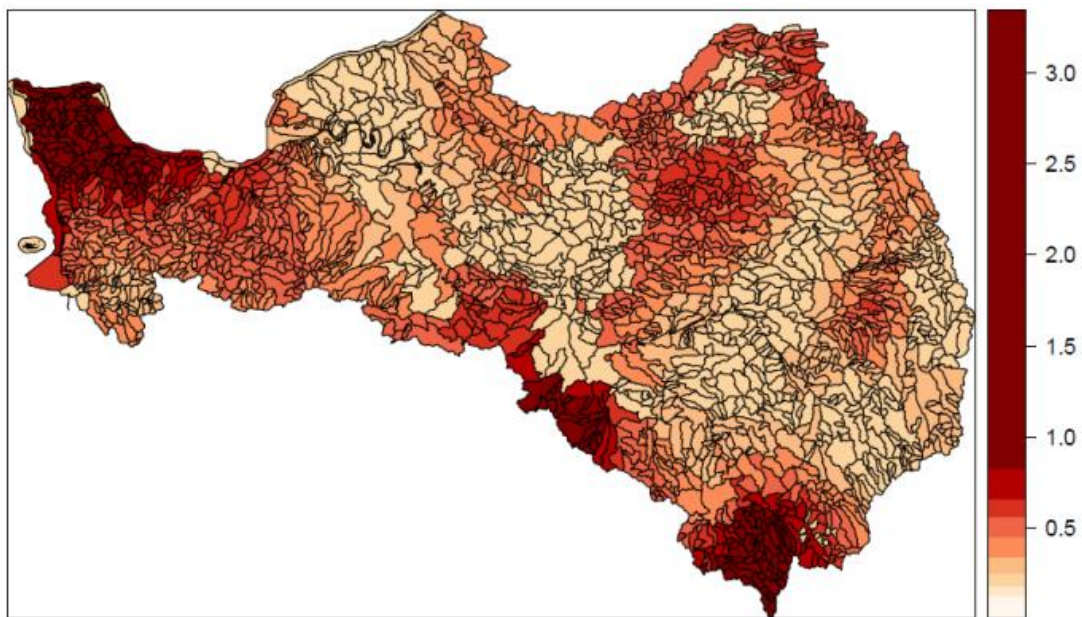


- L'interpolation a été réalisée sur 524 stations ayant 6248 observations sur eau filtrée.
- Au total 870 masses d'eau ont été exclues par traitement automatique, occupation des sols et présence d'un site RSDE
- 39 stations ont été exclues par étude au cas par cas
- Le modèle de variogramme est : Covariance de Matérn avec comme somme des carrés des résidus
SSR = 0.00031722
- NQE : 4,2 µg/L (*Arrêté 25/1/10*) puis 0,83 µg/L (*Arrêté du 27/7/15*)

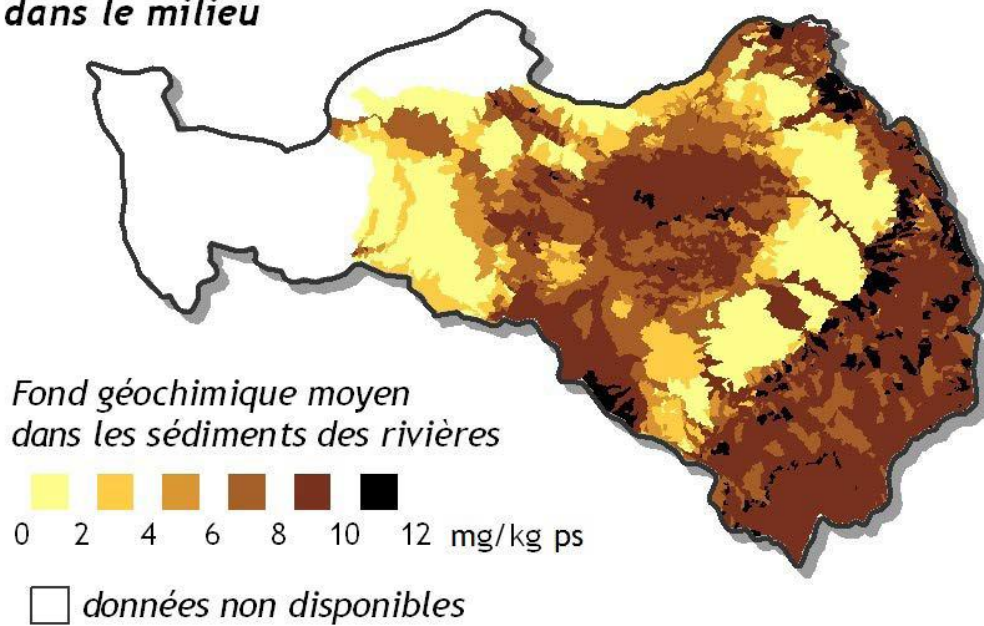
Pour l'arsenic, la très forte densité des stations réparties de façon homogène et avec des pressions facilement identifiables et peu d'anomalies locales ont permis une très bonne interception du modèle avec les données de variance en fonction de la distance. La carte d'arsenic interpolée est proche de la carte fond géochimique arsenic sur sédiment (Baillet V, Meybeck, 2006) notamment sur les zones de socle : la pointe nord du Cotentin, sur le Morvan, et sur les sédiments allochtones de la forêt d'Orléans. Les conclusions de l'étude Ander, Casper (1999) qui suggèrent que la géologie est le facteur de contrôle dominant de la présence d'arsenic dissous dans les eaux continentales sont retrouvées.

Quelques masses d'eau sont en incertitudes fortes dans le centre dû à une densité de stations plus faible, mais cette incertitude est à pondérer avec la qualité du modèle et la forte densité des stations. Les valeurs de fond géochimique d'arsenic proposé peuvent être utilisées avec un indice de confiance élevé.

CARTE CROISEMENT DES RESULTATS BRUTS ET DE L'INCERTITUDE



Concentration naturelle de l'arsenic dans le milieu



Source : PIREN-Seine

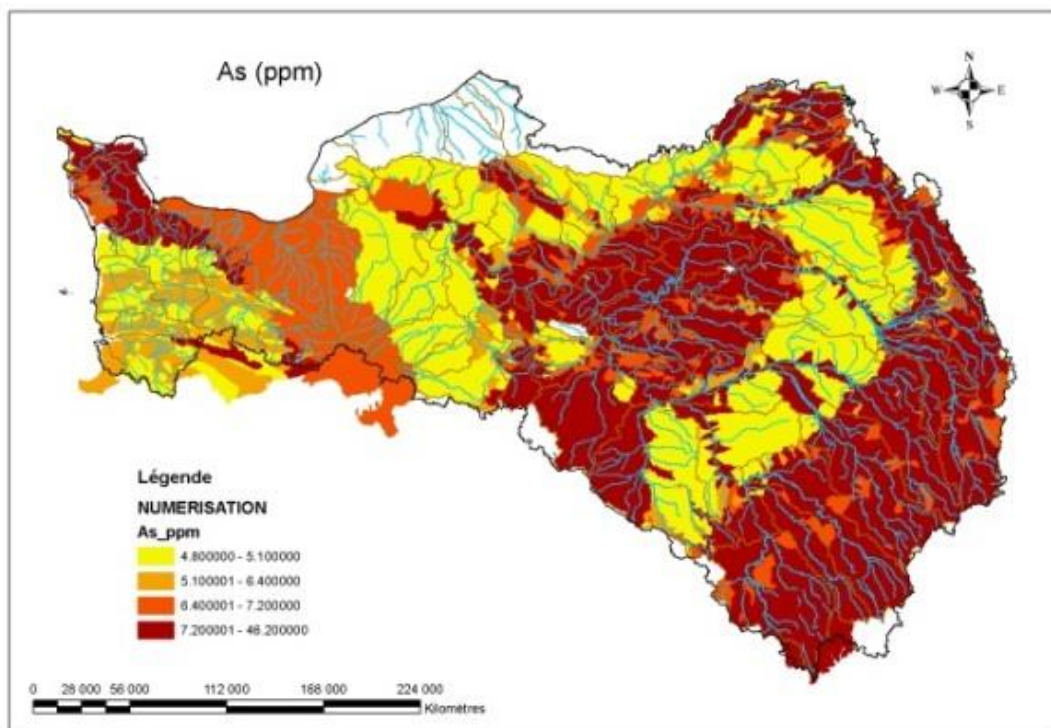
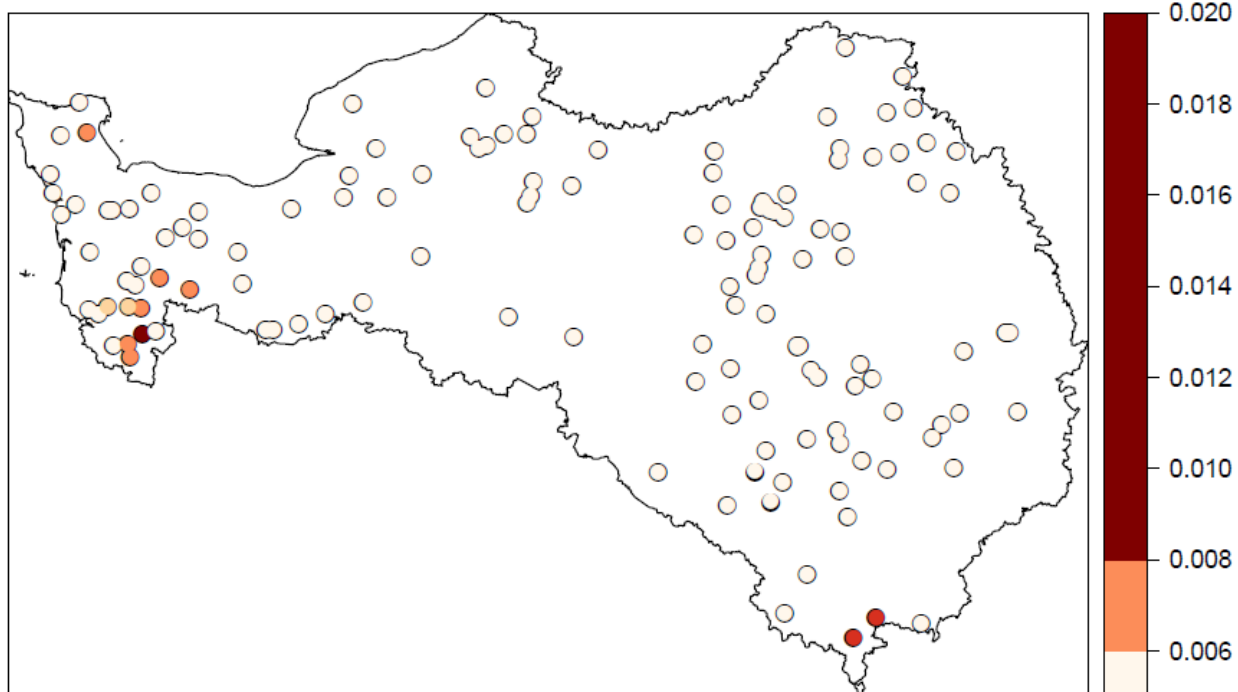


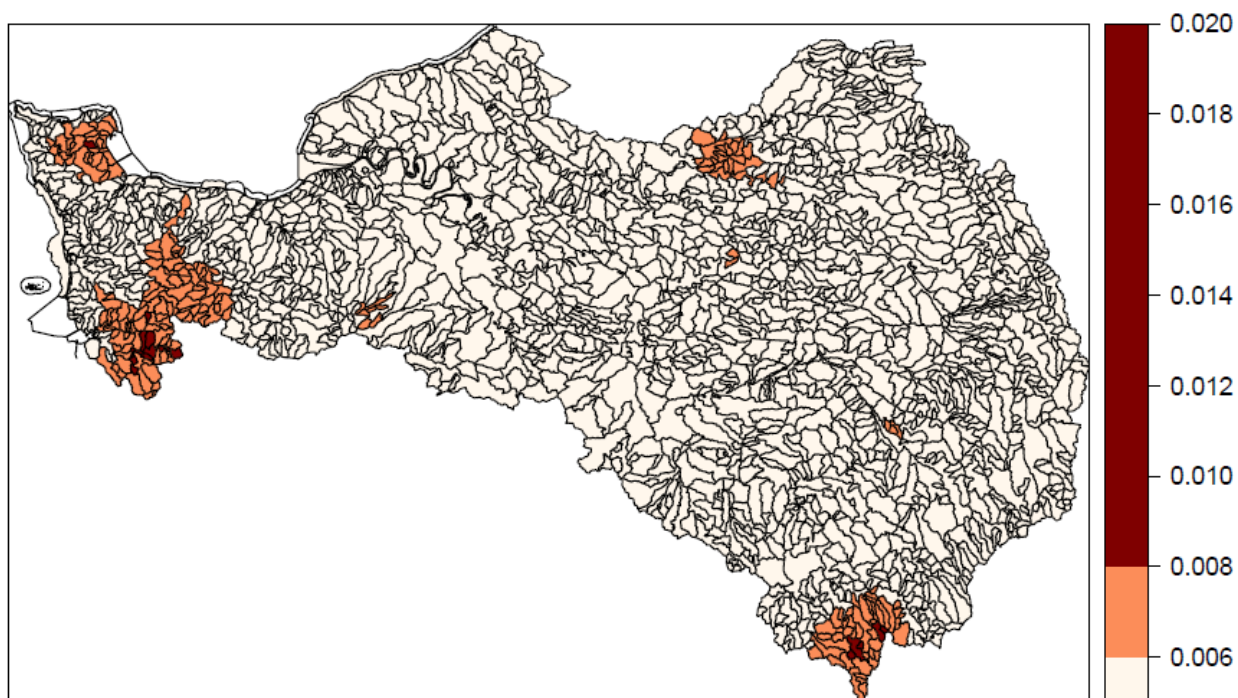
Figure 25 Cartes de l'Arsenic dans les sédiments PIREN-Seine à gauche BAILLET-SARRAZA 2006 à droite

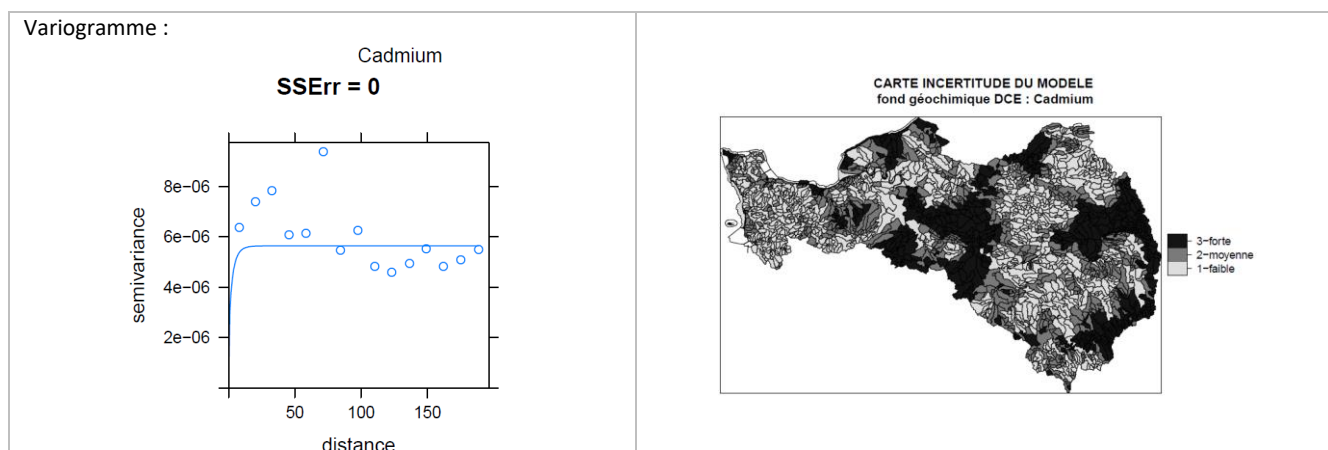
8.4 Cadmium

**CARTE DES STATIONS POUR
fond géochimique DCE : Cadmium [$\mu\text{g/l}$]**



**CARTE DES CONCENTRATIONS DISSOUES INTERPOLÉES
fond géochimique DCE : Cadmium [$\mu\text{g/l}$]**





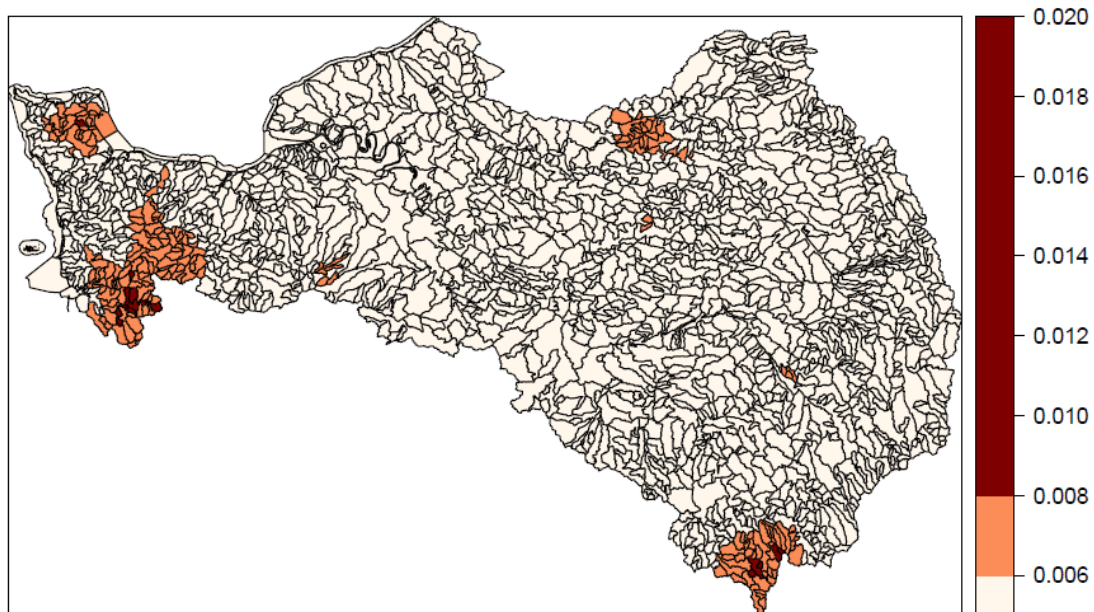
- L'interpolation a été réalisée sur 137 stations ayant 1407 observations sur eau filtrée.
- Au total 876 masses d'eau ont été exclues par traitement automatique, occupation des sols et présence d'un site RSDE
- 76 stations ont été exclues par étude au cas par cas
- Le modèle de variogramme est : Covariance de Matérn avec comme somme des carrés des résidus SSR = 0
- NQE selon la dureté de l'eau (*Arrêté du 27/7/15*)
 - de 0,08 µg/L à 0,45 µg/L CaCO₃
 - à 0,25 µg/L à 1,5 µg/L CaCO₃

Le cadmium fait partie métaux plus difficiles à mesurer, car il est présent à de très faibles concentrations dans les eaux et donc plus sensible aux risques de contamination lors du prélèvement et de l'analyse. De plus, avec des anomalies locales dues à des pressions mal identifiées et une répartition bien qu'homogène de station sur le bassin, mais avec une trop faible densité ont eu pour conséquence une mauvaise interception du modèle de variogramme calibré avec la variance des données.

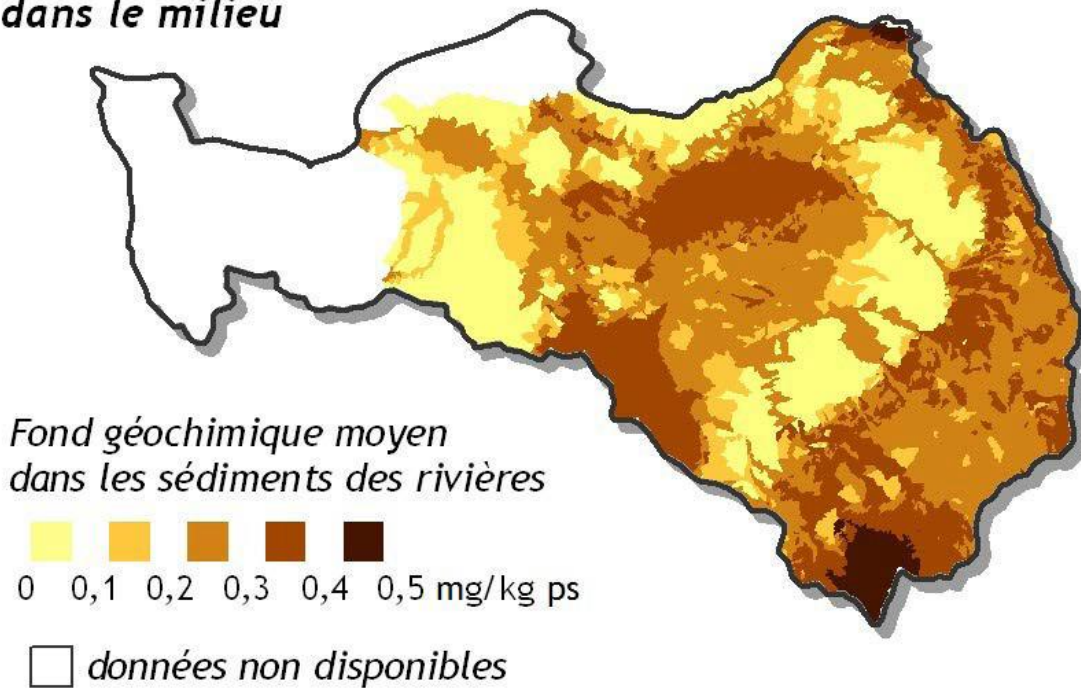
Le modèle peut sous-estimer la variance du fond géochimique pour les points les plus proches des stations et le surestimer les plus distantes. Néanmoins le Cotentin et le Morvan ressortent comme sur la carte fond géochimique cadmium sur sédiment (Baillet V, Meybeck, 2006).

Les masses d'eau à incertitudes fortes sont plus dispersées sur le bassin et globalement le fond géochimique a un indice de confiance faible au regard de la qualité du modèle et du jeu de station disponible.

CARTE CROISEMENT DES RESULTATS BRUTS ET DE L'INCERTITUDE



Concentration naturelle du cadmium dans le milieu



Source : PIREN-Seine

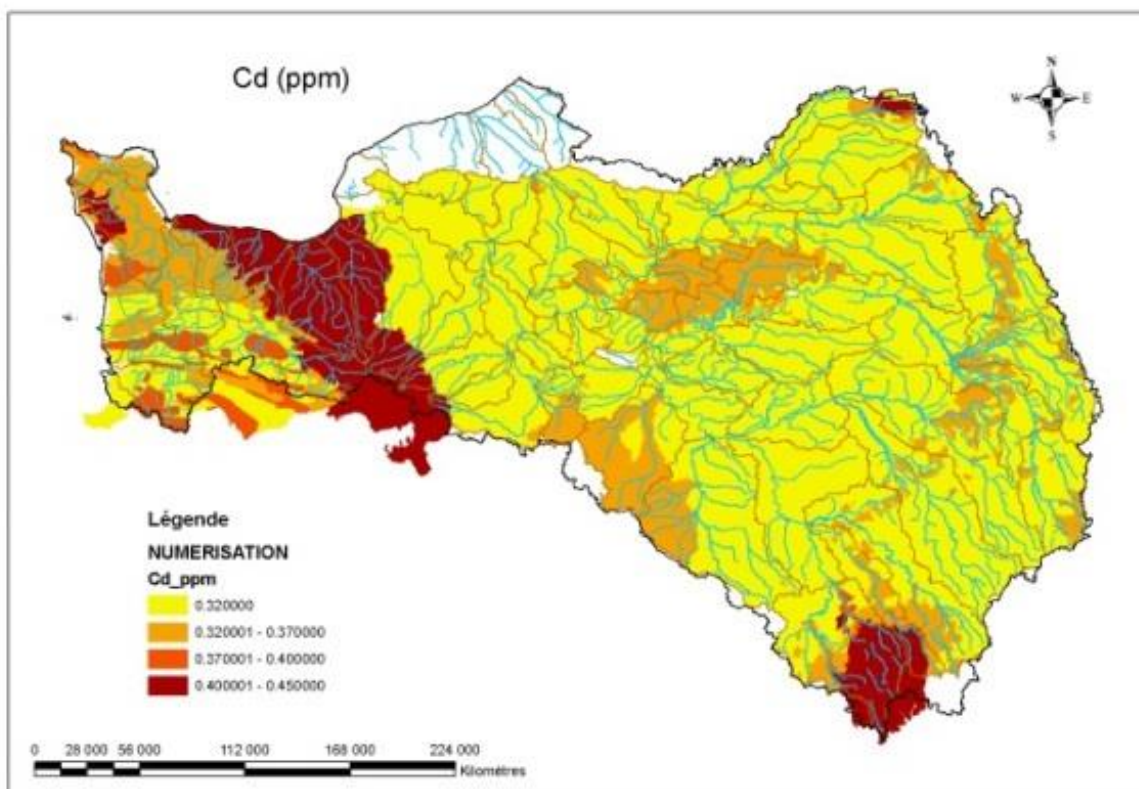
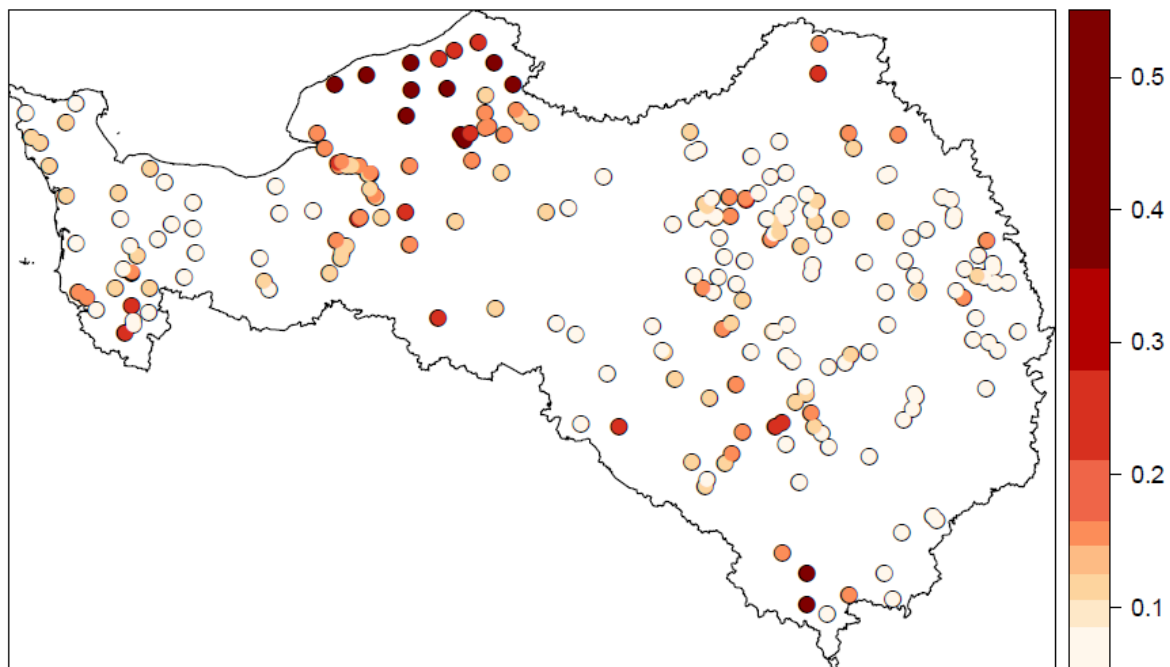


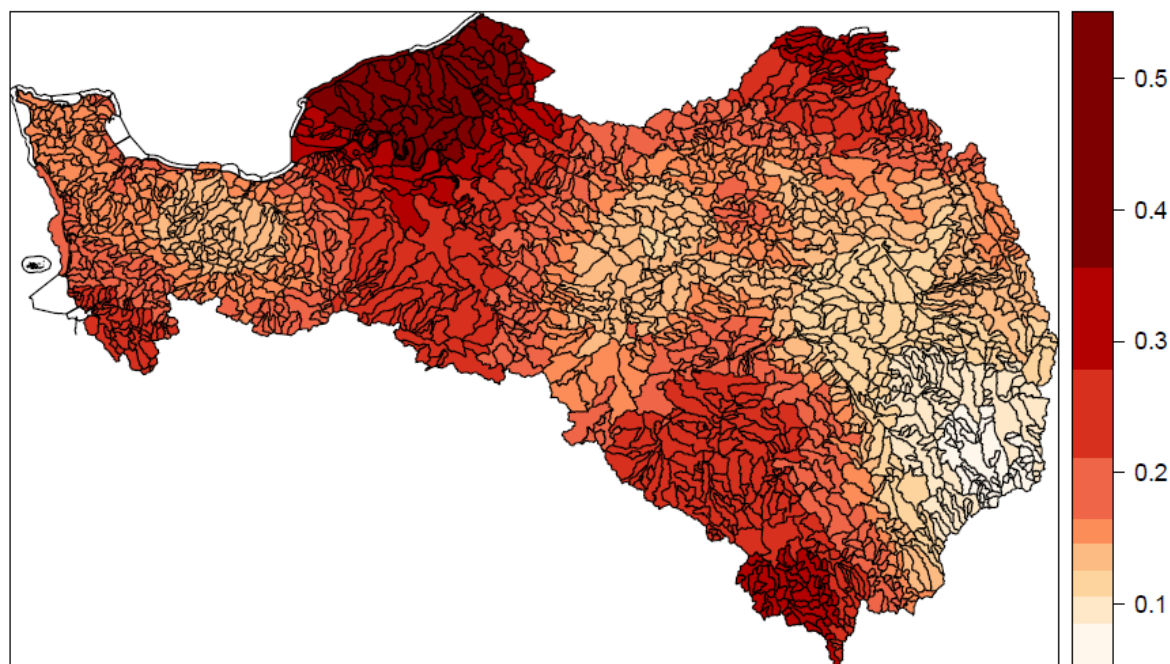
Figure 26 Cartes du Cadmium dans les sédiments : PIREN-Seine à gauche BAILLET-SARRAZA 2006 à droite

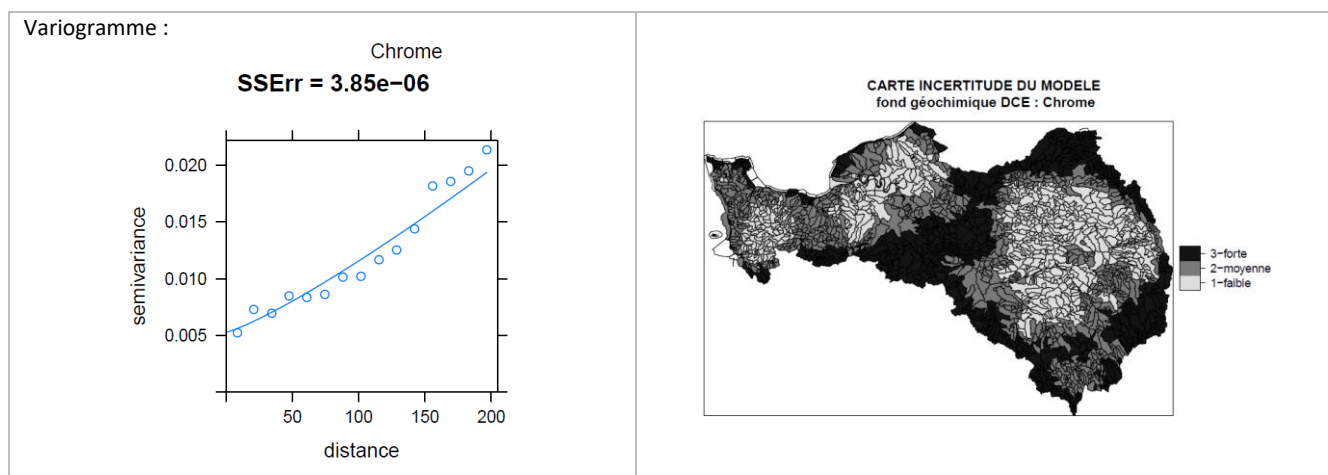
8.5 Chrome

**CARTE DES STATIONS POUR
fond géochimique DCE : Chrome [$\mu\text{g/l}$]**



**CARTE DES CONCENTRATIONS DISSOUS INTERPOLÉES
fond géochimique DCE : Chrome [$\mu\text{g/l}$]**





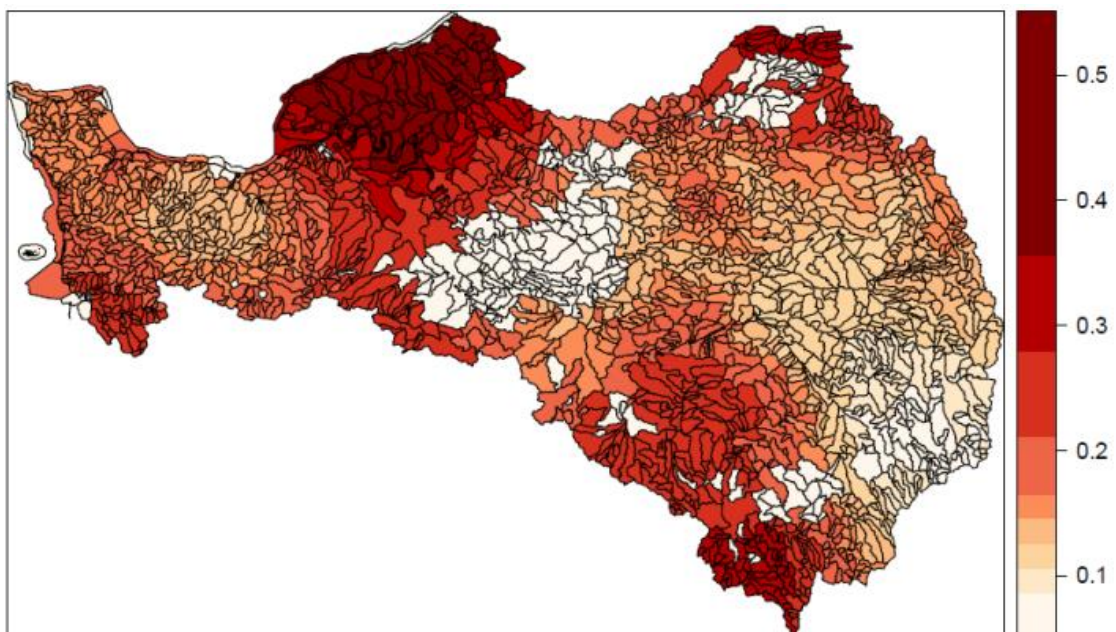
- L'interpolation a été réalisée sur 232 stations ayant 2236 observations sur eau filtrée.
- Au total 878 masses d'eau ont été exclues par traitement automatique, occupation des sols et présence d'un site RSDE
- 97 stations ont été exclues par étude au cas par cas
- Le modèle de variogramme est : Covariance de Matérn avec comme somme des carrés des résidus $SSR = 3e-08$
- NQE : 3,4 µg/L (*Arrêté 25/1/10 et Arrêté du 27/7/15*)

Pour le chrome, la forte densité de stations et répartie de façon homogène à l'échelle bassin ont conduit à une bonne représentation de la variance en fonction de la distance par le modèle.

Cependant, de nombreuses anomalies locales ont été détectées dues à des pressions difficilement identifiables, certainement provoquées par les retombées atmosphériques en chrome non négligeable 2,4 g/ha/an ([Azzi 2016](#)) et son usage comme engrais dans l'agriculture 28,6 g/ha/an ([Azzi 2016](#)). Ces résultats pourraient être surestimés notamment en Seine Maritime où un alignement de stations à forte concentration ressort, cependant il n'existe pas d'information venant de la carte du chrome sur sédiments ([Baillet V, Meybeck, 2006](#)) pour infirmer ces résultats.

L'indice de confiance du fond géochimique du chrome est bon, à pondérer localement en fonction de l'incertitude pour l'aval de la Seine et de Compiègne à Chartres.

CARTE CROISEMENT DES RESULTATS BRUTS ET DE L'INCERTITUDE



Concentration naturelle du chrome dans le milieu

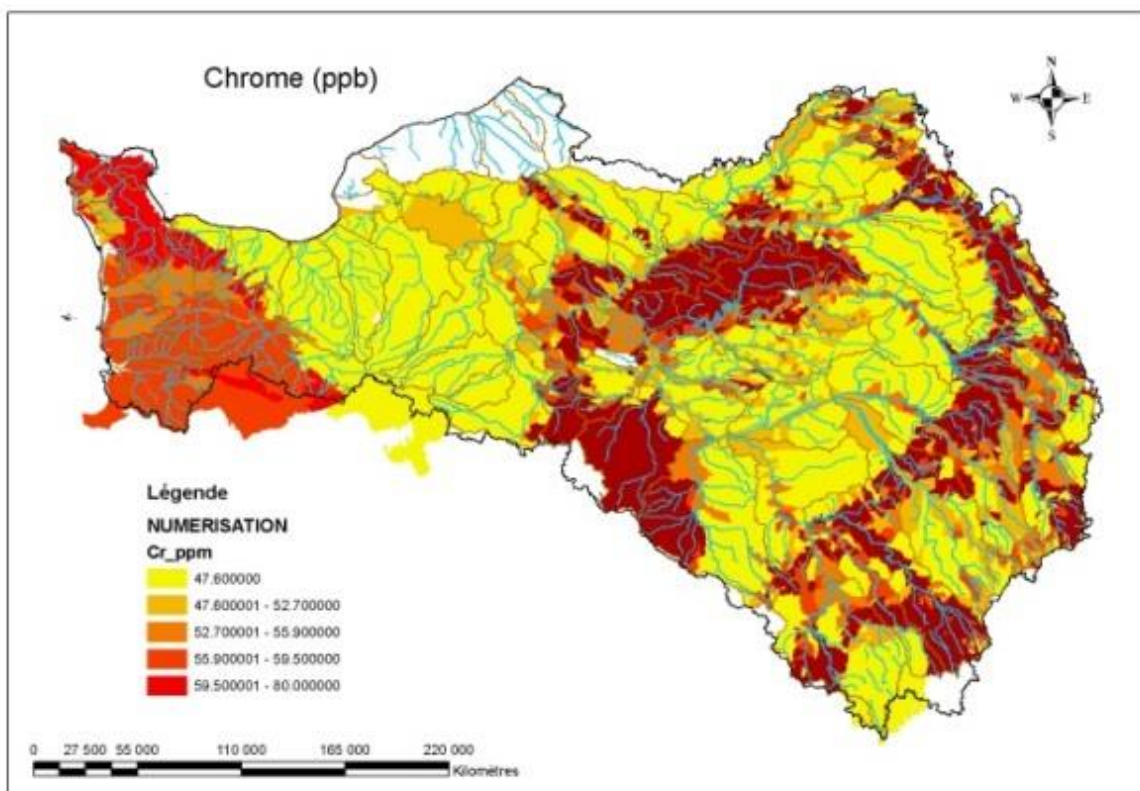
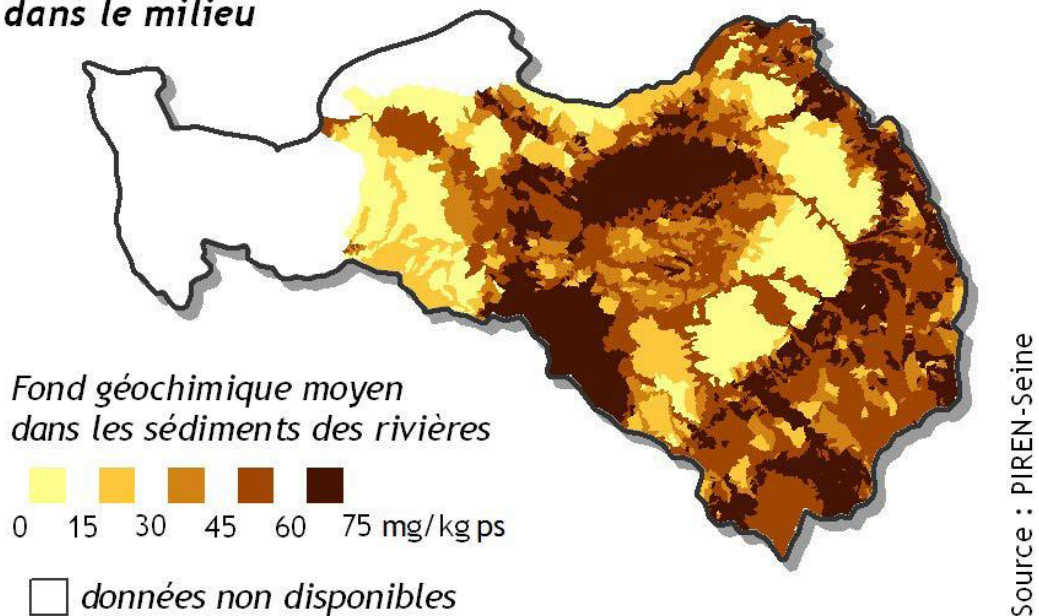
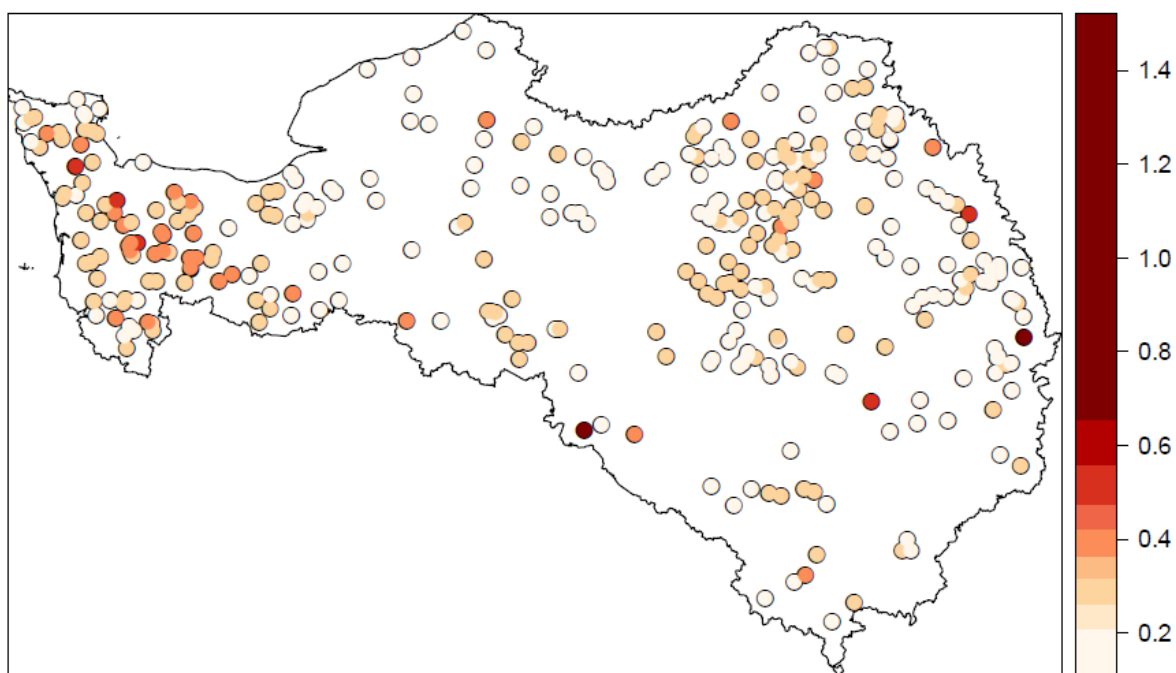


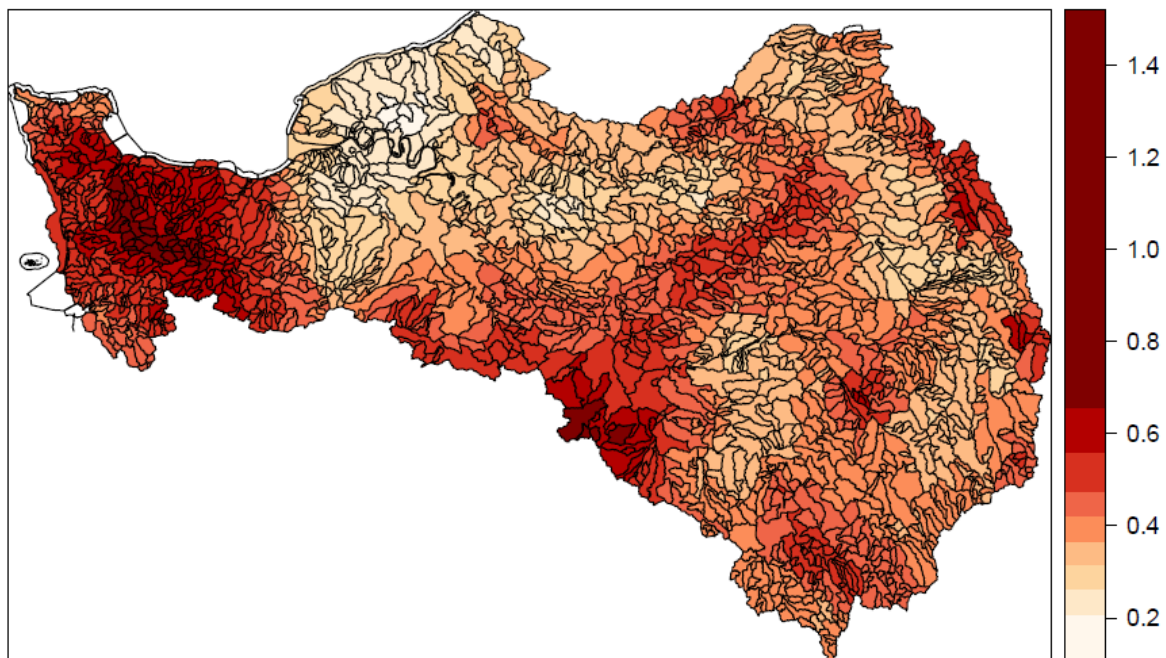
Figure 27 Cartes du Chrome dans les sédiments : PIREN-Seine à gauche BAILLET-SARRAZA 2006 à droite

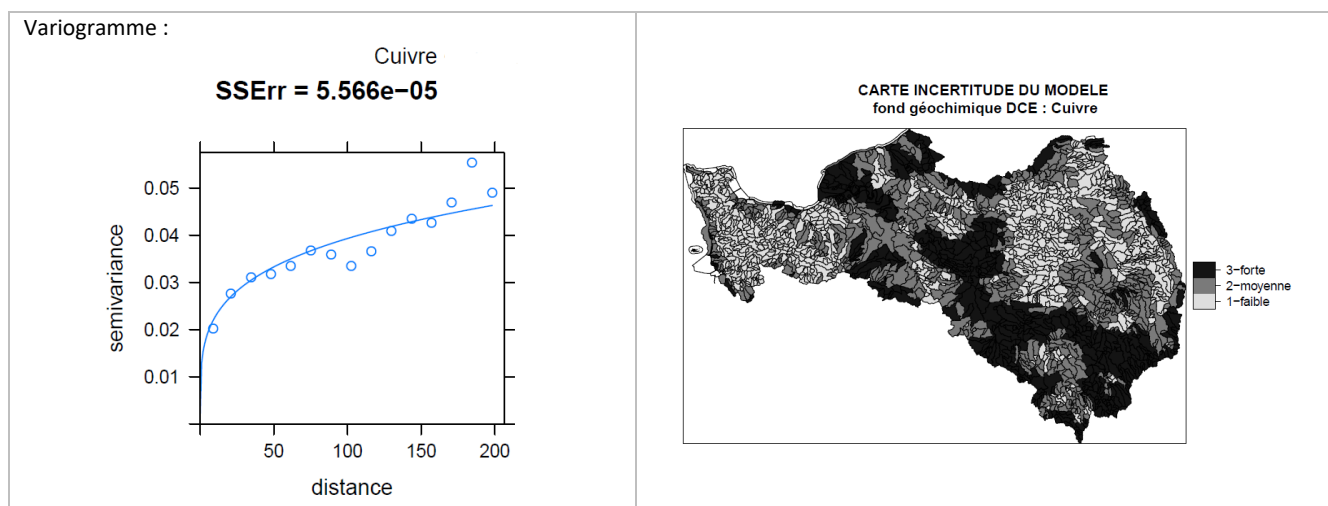
8.6 Cuivre

**CARTE DES STATIONS POUR
fond géochimique DCE : Cuivre [$\mu\text{g/l}$]**



**CARTE DES CONCENTRATIONS DISSOUS INTERPOLÉES
fond géochimique DCE : Cuivre [$\mu\text{g/l}$]**





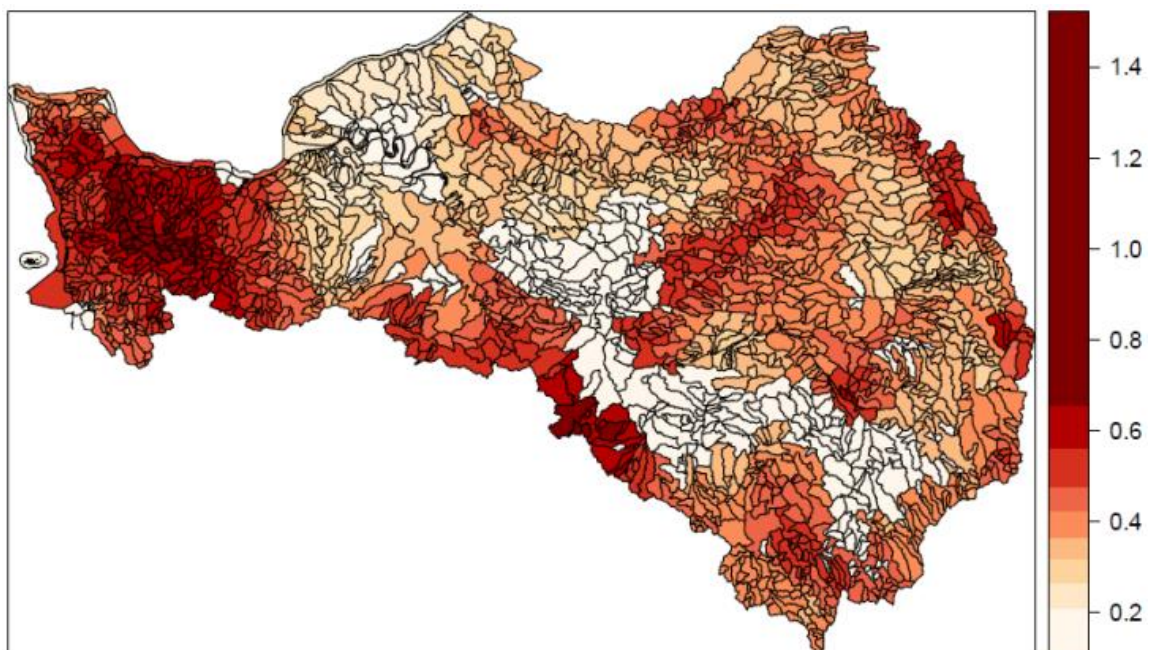
- L'interpolation a été réalisée sur 352 stations ayant 3461 observations sur eau filtrée.
- Au total 882 masses d'eau ont été exclues par traitement automatique, occupation des sols et présence d'un site RSDE
- 327 stations ont été exclues par étude au cas par cas
- Le modèle de variogramme est : Covariance de Matérn avec comme somme des carrés des résidus $SSR = 5.56e-05$
- NQE : 1,4 µg/L (*Arrêté 25/1/10*) puis 1,6 µg/L (*Arrêté du 27/7/15*)

Pour le cuivre, la densité des stations est forte et homogène sur le bassin à défaut de quelques zones en Seine-Maritime, en aval de la Seine et en Ile de France. Les pressions sont difficilement identifiables notamment dues à son usage important en agriculture comme phytosanitaire et des retombées atmosphériques non négligeables (BRAMM 2011).

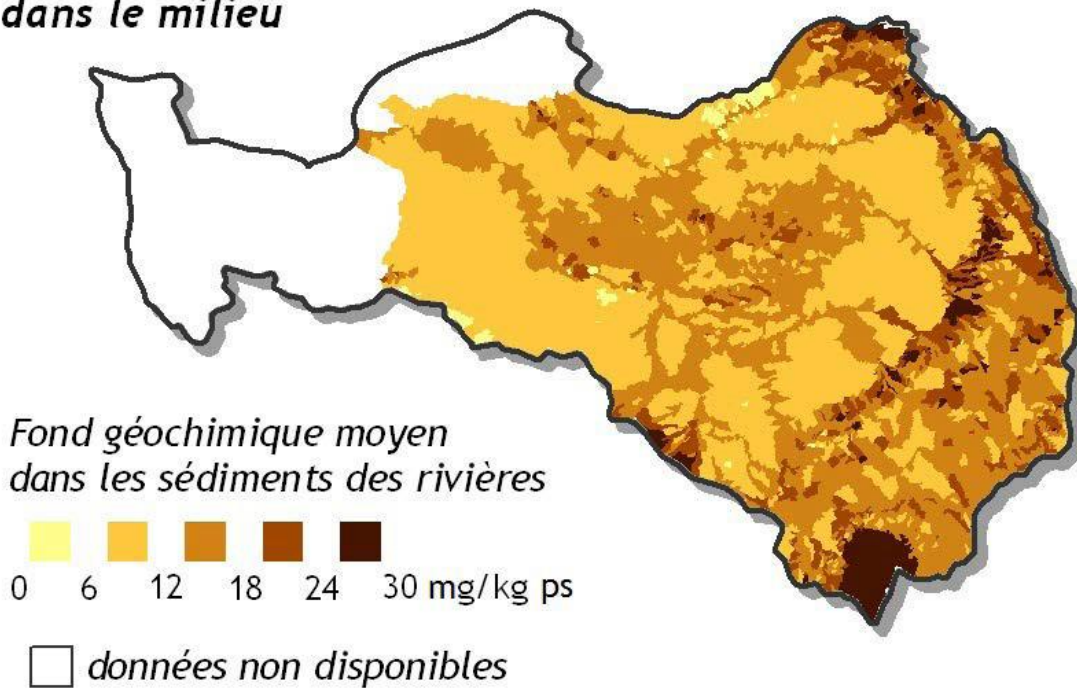
Cependant l'interception du modèle de variogramme avec la variance des données en fonction de la distance est correcte. Le Cotentin ressort bien comme sur la carte fond géochimique cuivre sur sédiment (Baillet V, Meybeck, 2006). Les masses d'eau à incertitudes fortes sont localisées en aval de la Seine et en Normandie. L'indice de confiance du fond géochimique du cuivre peut être qualifié de bon à pondérer localement en fonction de l'incertitude.

Il est intéressant de noter que deux Hydro-écorégions (Wasson, 2002) ressortent bien ; la cuesta du pays de Bray et la forêt d'Orléans.

CARTE CROISEMENT DES RESULTATS BRUTS ET DE L'INCERTITUDE



Concentration naturelle du cuivre dans le milieu



Source : PIREN-Seine

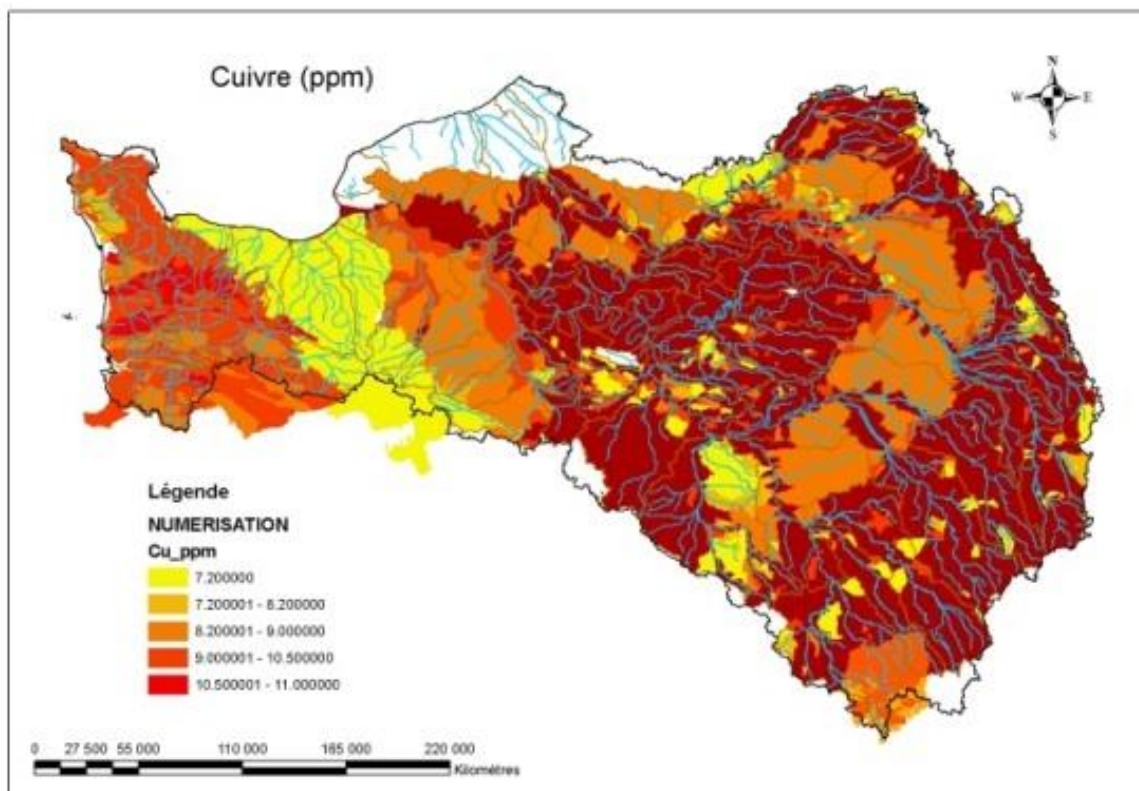
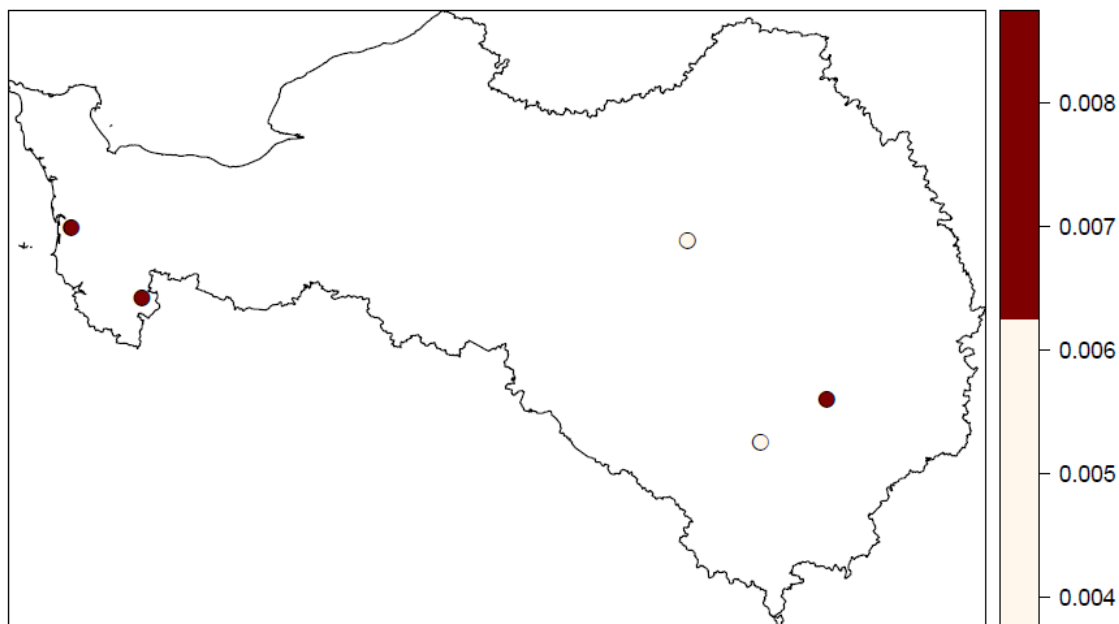


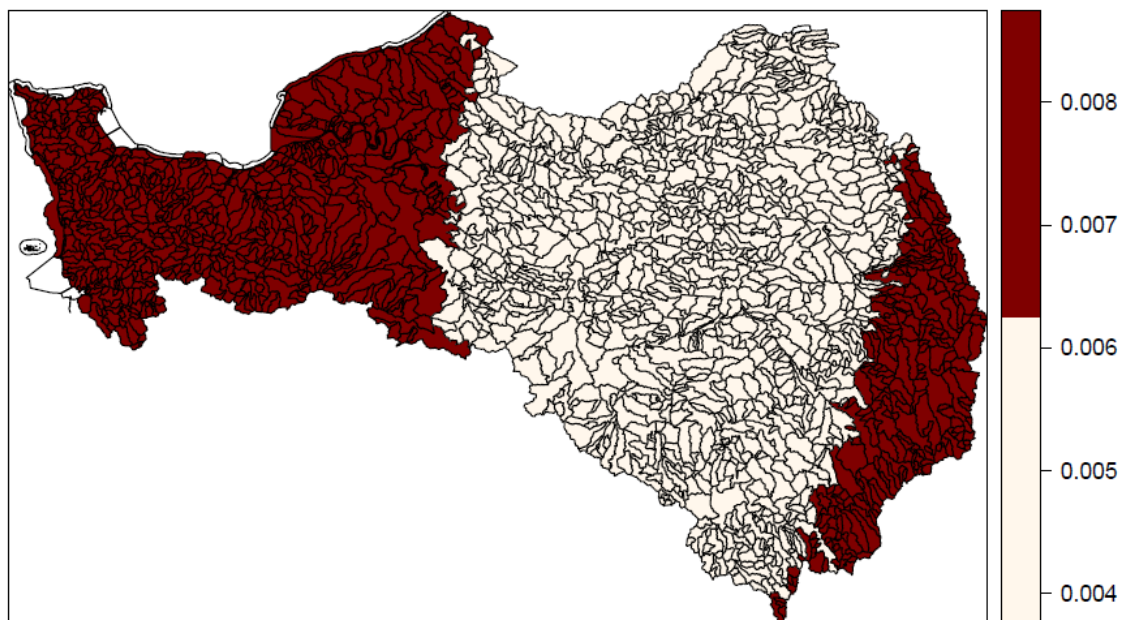
Figure 28 Cartes du Cuivre dans les sédiments : PIREN-Seine à gauche BAILLET-SARRAZA 2006 à droite

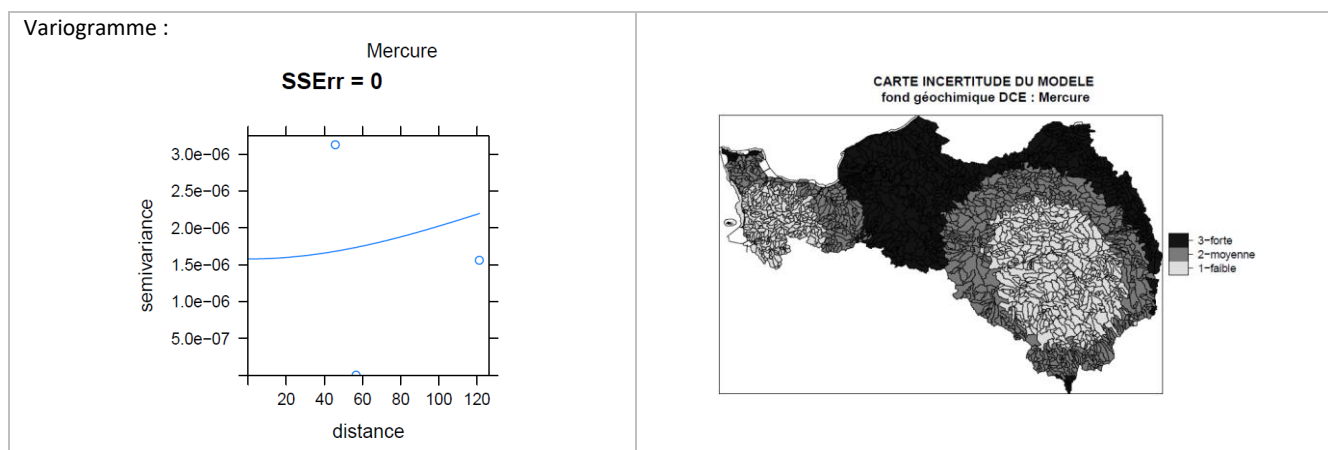
8.7 Mercure

**CARTE DES STATIONS POUR
fond géochimique DCE : Mercure [$\mu\text{g/l}$]**



**CARTE DES CONCENTRATIONS DISSOUS INTERPOLÉES
fond géochimique DCE : Mercure [$\mu\text{g/l}$]**



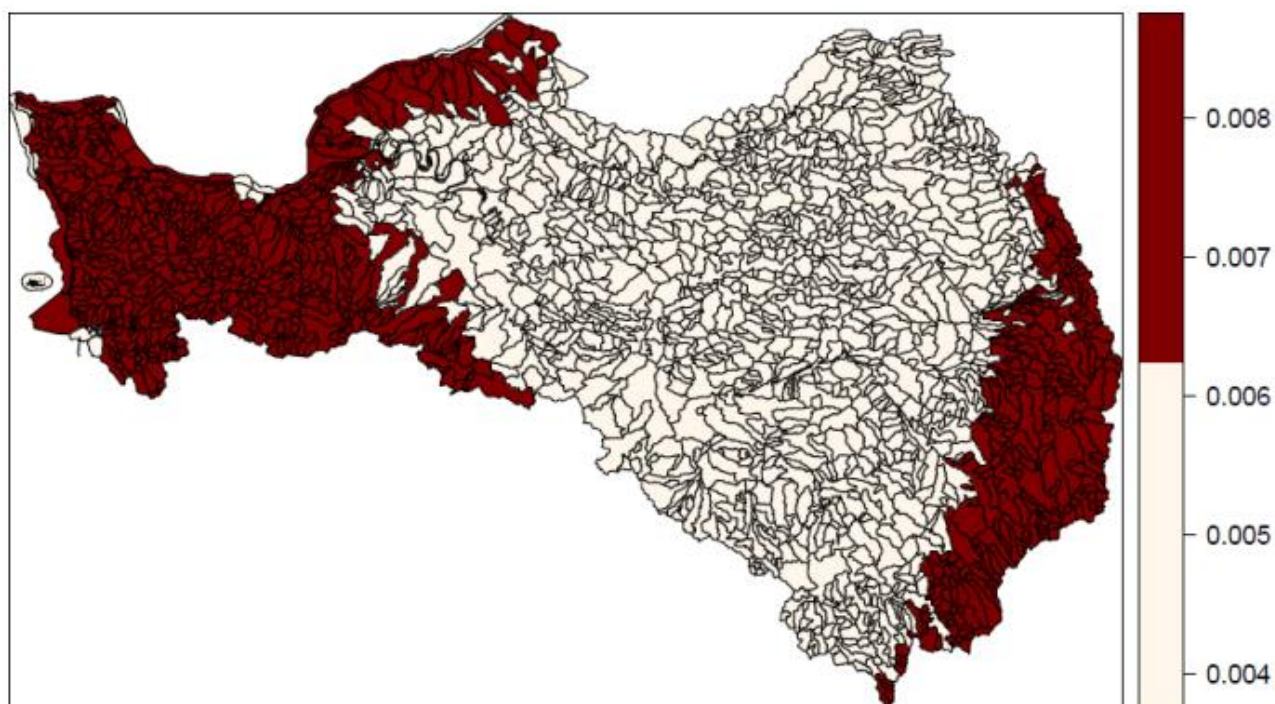


- L'interpolation a été réalisée sur 5 stations ayant 10 observations sur eau filtrée.
- Au total 877 masses d'eau ont été exclues par traitement automatique, occupation des sols et présence d'un site RSDE
- 113 stations ont été exclues par étude au cas par cas
- Le modèle de variogramme est : Covariance de Matérn avec comme somme des carrés des résidus SSR =0
- NQE : 0,05 µg/L (*Arrêté du 27/7/15*)

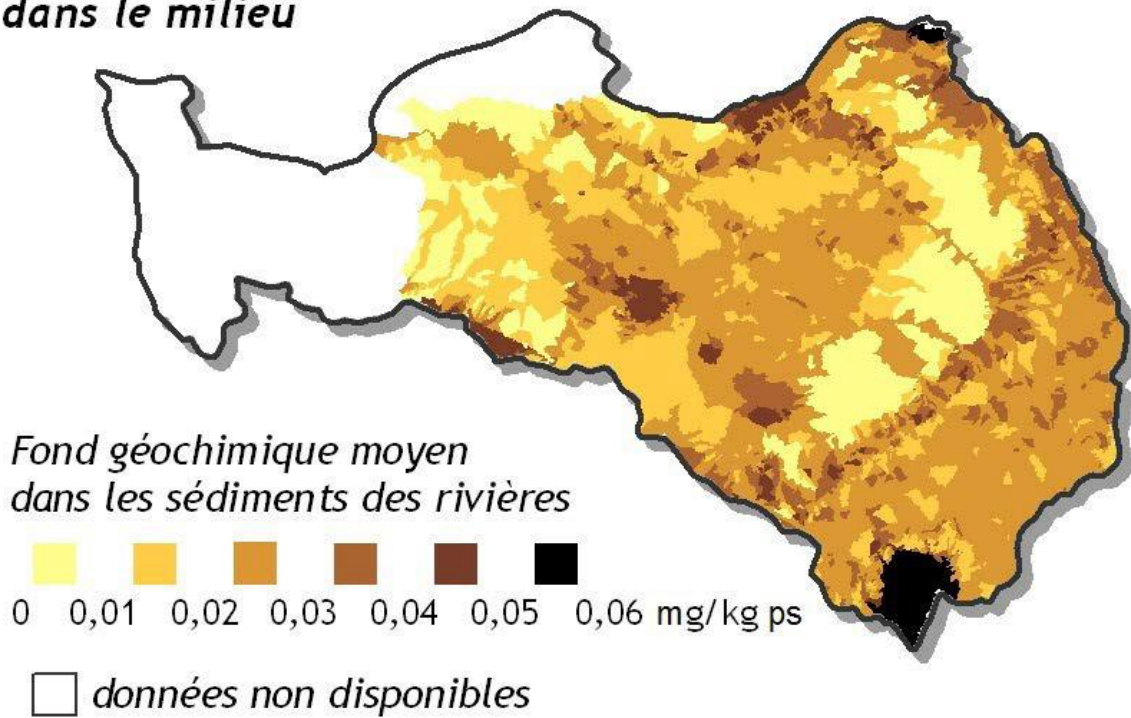
Le mercure est aussi un métal difficile à mesurer à cause de ces concentrations naturelles très faibles dans le milieu et donc plus sensible à de possibles contaminations lors des prélèvements et de l'analyse. Le fond géochimique réel en France à part quelque exception est de l'ordre du nanogramme par litre.

Nos filtres étant très restrictifs vis-à-vis des mesures de concentration du mercure, seules 5 stations sont disponibles à l'interpolation. Toutefois, la valeur de 0,004 µg/L semble être cohérente avec les valeurs trouvées dans la littérature. Des pics à 0,008 µg/L sur les zones de socle sont également envisageables.

CARTE CROISEMENT DES RESULTATS BRUTS ET DE L'INCERTITUDE



Concentration naturelle du mercure dans le milieu dans le milieu



Source : PIREN-Seine

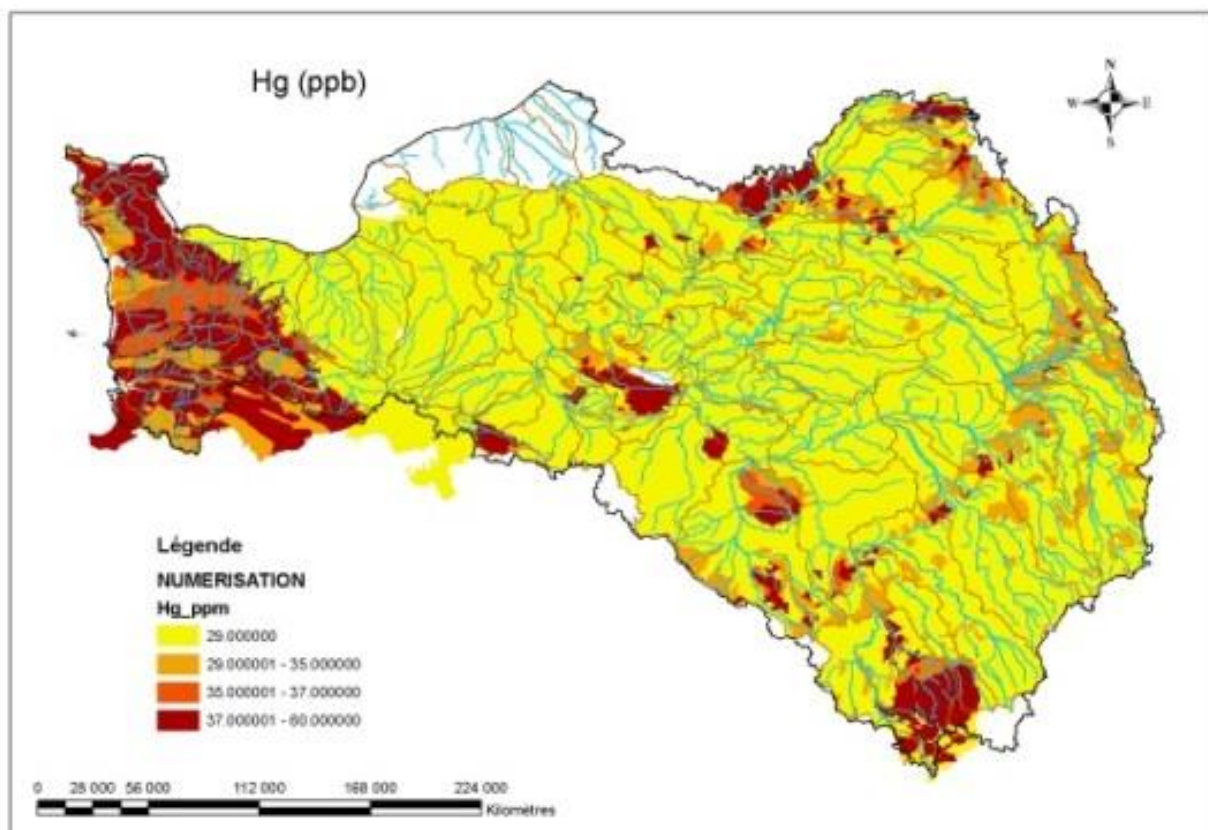
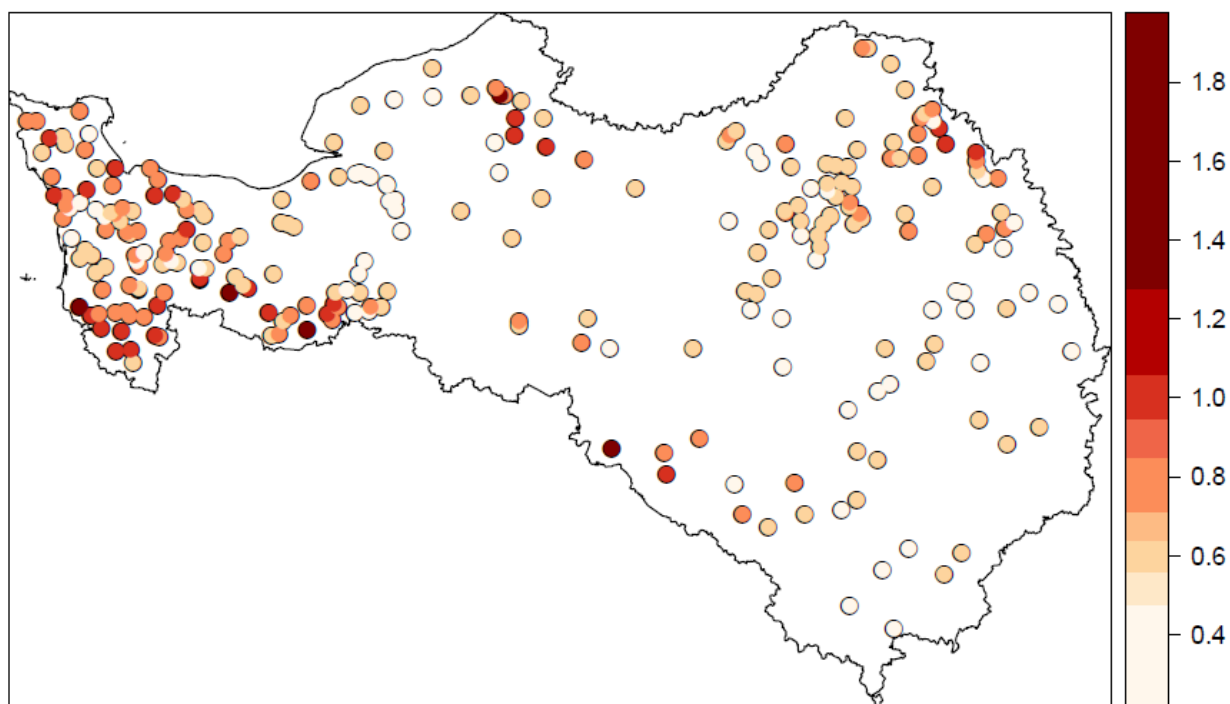


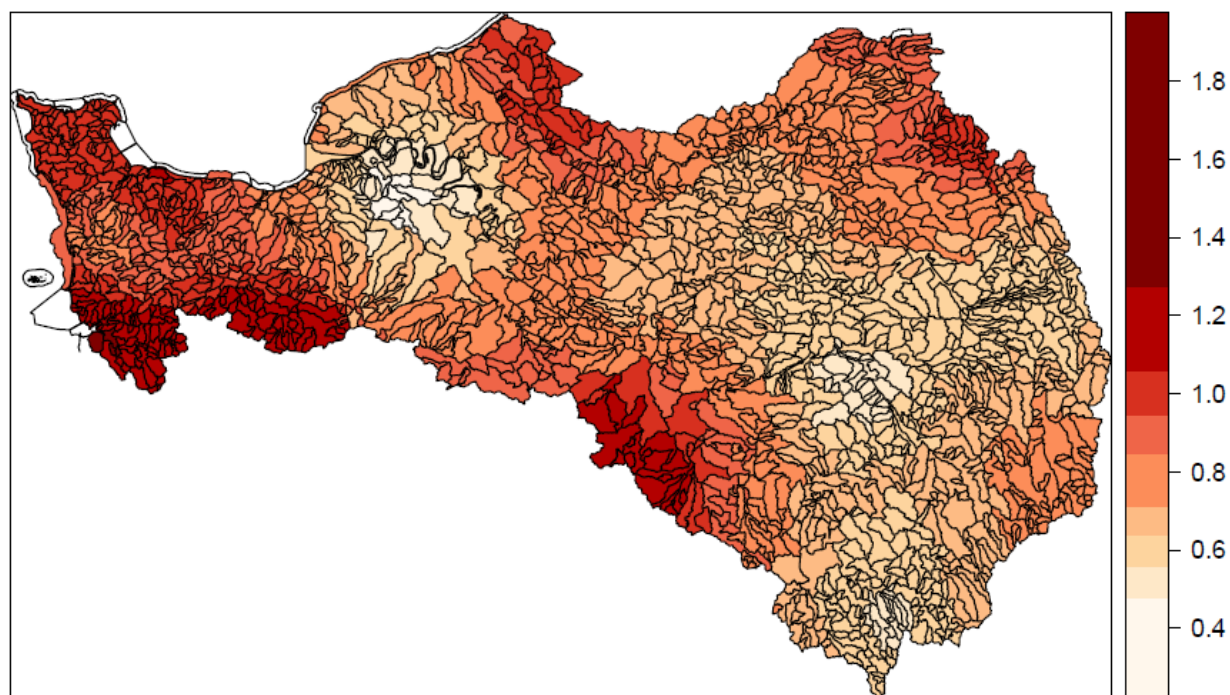
Figure 29 Cartes du Mercure dans les sédiments : PIREN-Seine à gauche BAILLET-SARRAZA 2006 à droite

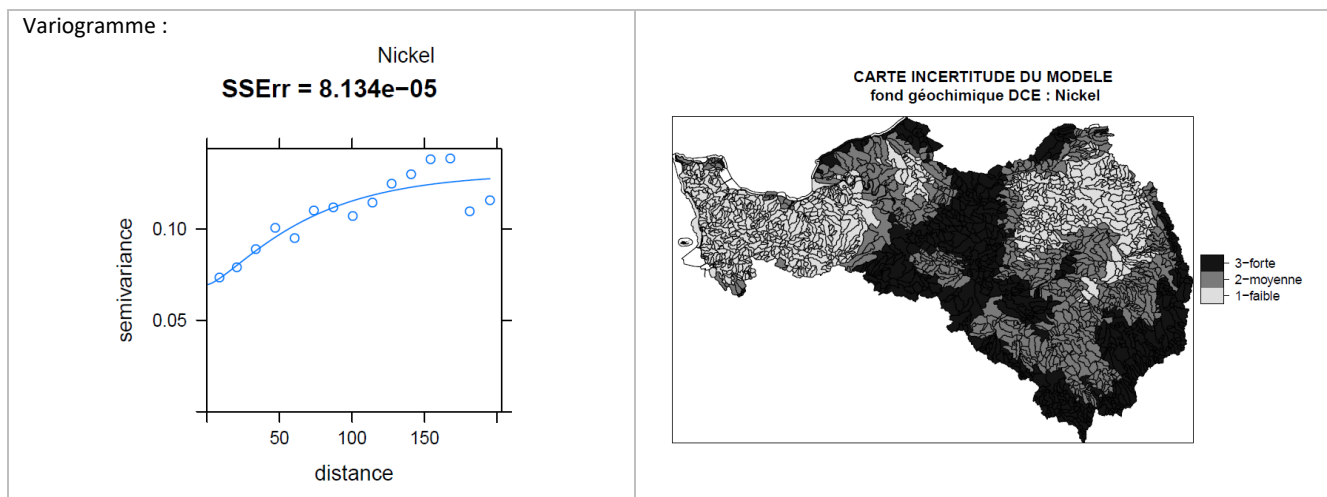
8.8 Nickel

**CARTE DES STATIONS POUR
fond géochimique DCE : Nickel [$\mu\text{g/l}$]**



**CARTE DES CONCENTRATIONS DISSOUES INTERPOLÉES
fond géochimique DCE : Nickel [$\mu\text{g/l}$]**

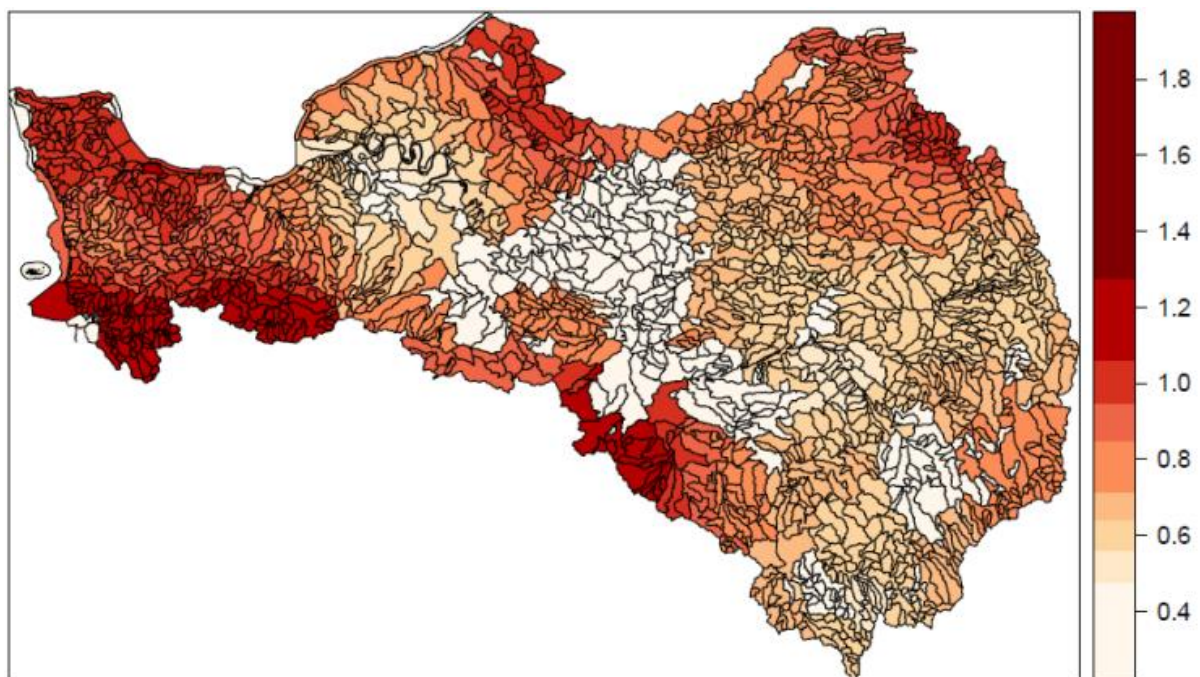




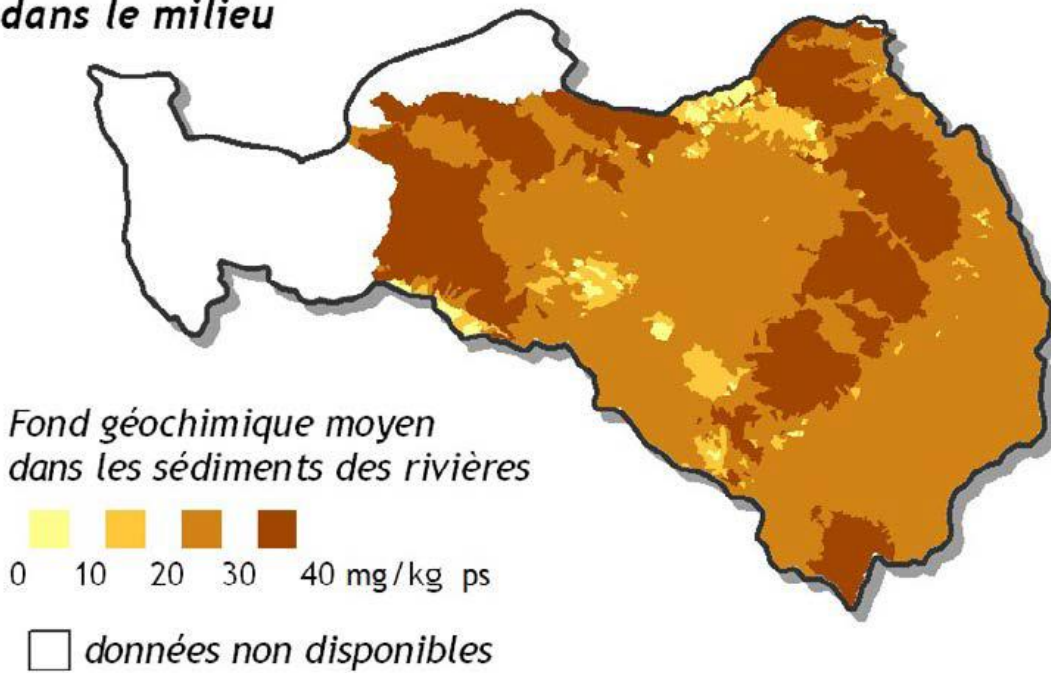
- L'interpolation a été réalisée sur 261 stations ayant 3093 observations sur eau filtrée.
- Au total 889 masses d'eau ont été exclues par traitement automatique, occupation des sols et présence d'un site RSDE
- 387 stations ont été exclues par étude au cas par cas
- Le modèle de variogramme est : Covariance de Matérn avec comme somme des carrés des résidus $SSR = 8.134e-05$
- NQE : 4 $\mu\text{g/L}$ (*Arrêté du 27/7/15*)

Le nickel a une forte densité de stations et globalement homogène sur le bassin à l'exception du centre du bassin autour de la Seine, mais bien que combiné à des pressions difficilement identifiables (retombées atmosphériques non négligeables 2,9 g/ha/an ([Azzi 2016](#)), le modèle de variogramme intercepte convenablement la variance des données en fonction de la distance, sauf quand celle-ci devient importante. La partie sud du Cotentin et de la Normandie ressort de l'interpolation comme sur la carte fond géochimique nickel sur sédiment ([Baillet V, Meybeck, 2006](#)), contrairement à la forêt d'Orléans et à la source de l'Oise. L'indice de confiance du fond géochimique du chrome est bon à pondérer localement en fonction de l'incertitude.

CARTE CROISEMENT DES RESULTATS BRUTS ET DE L'INCERTITUDE



Concentration naturelle du nickel dans le milieu



Source : PIREN-Seine

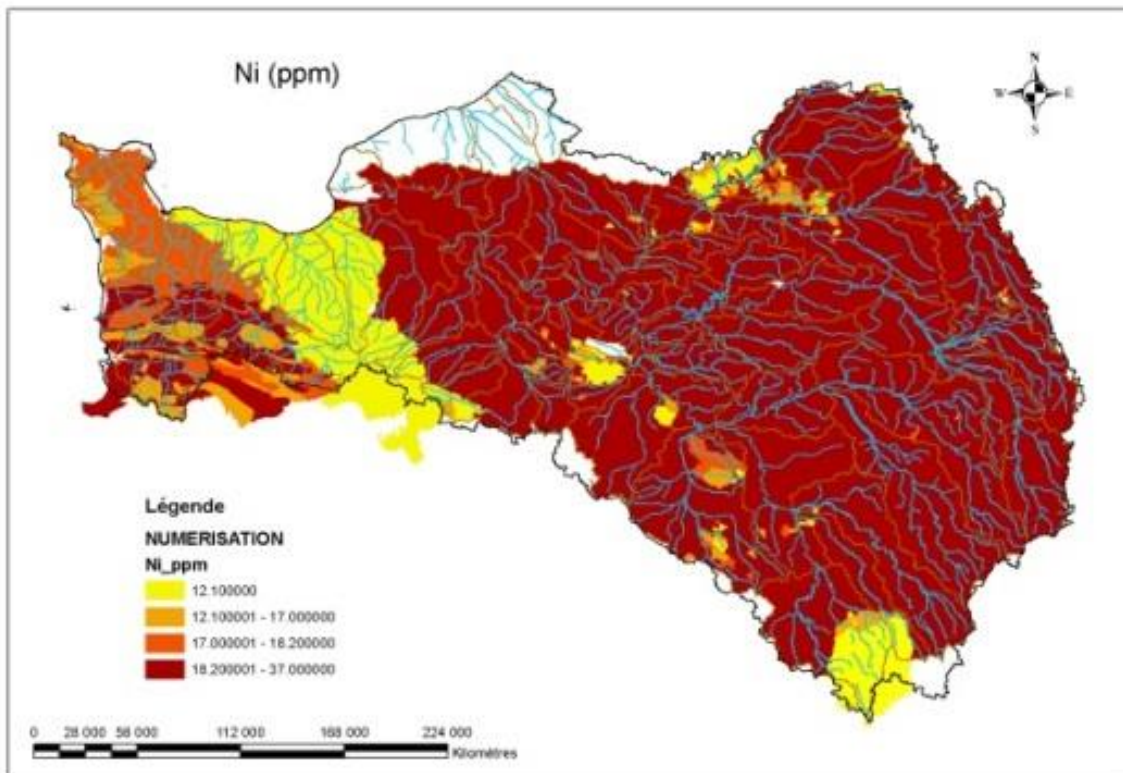
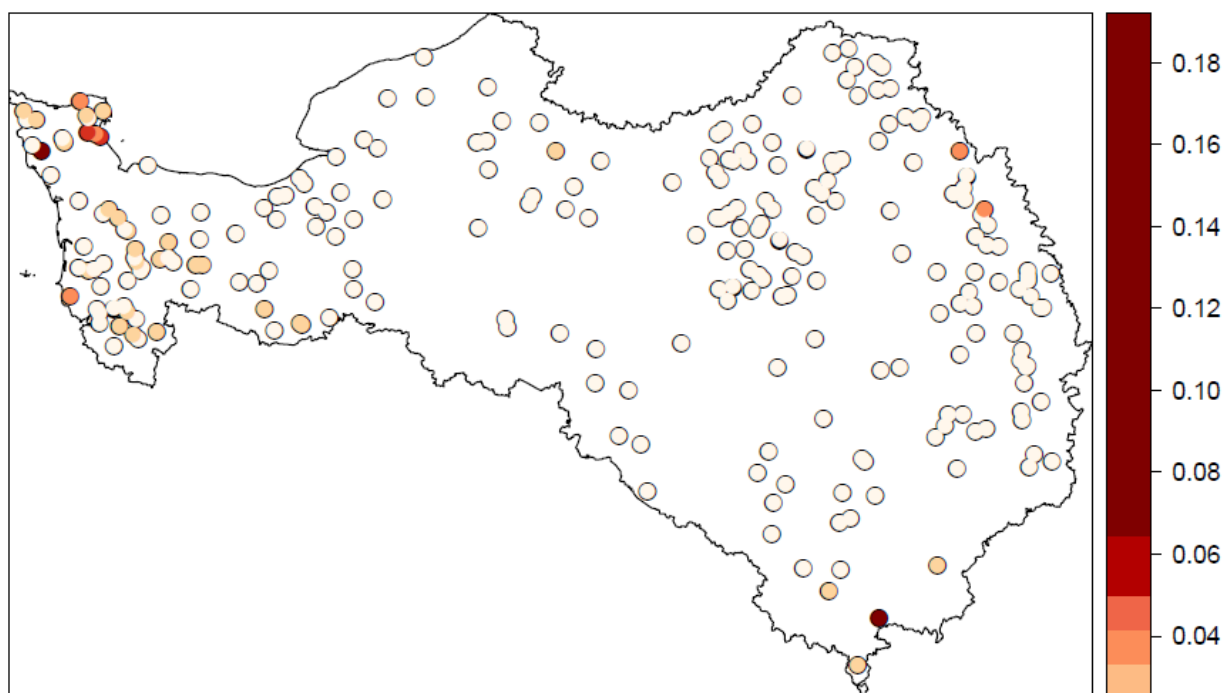


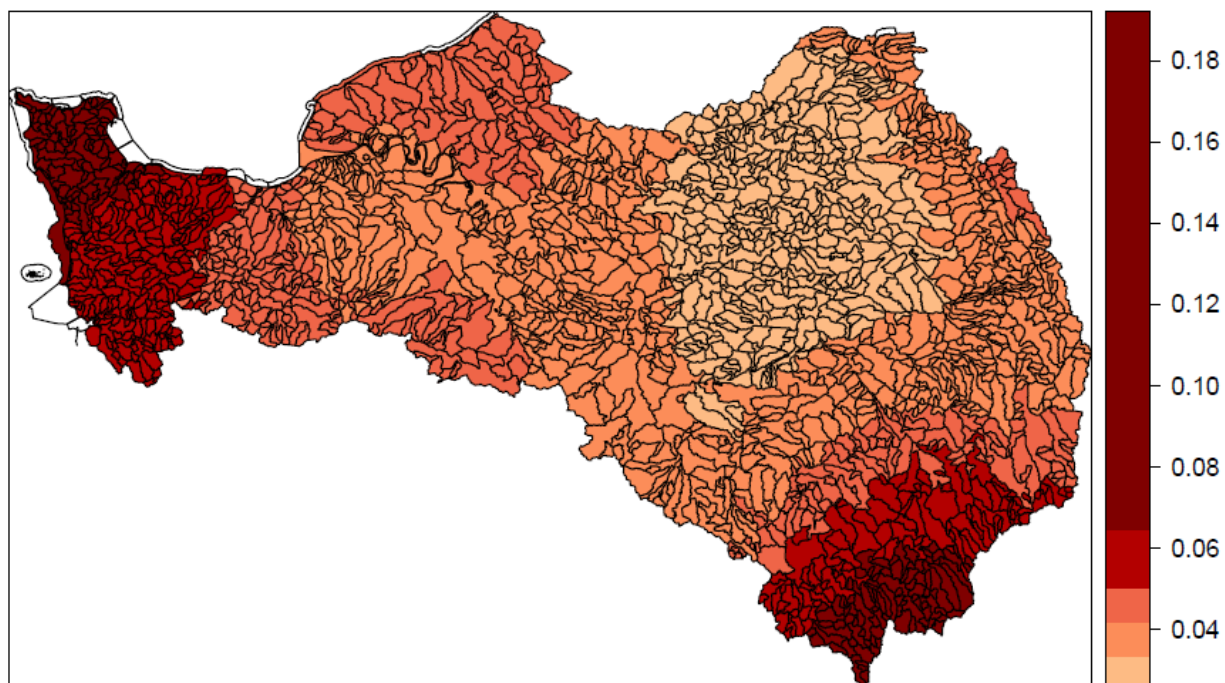
Figure 30 Cartes du Nickel dans les sédiments : PIREN-Seine à gauche BAILLET-SARRAZA 2006 à droite

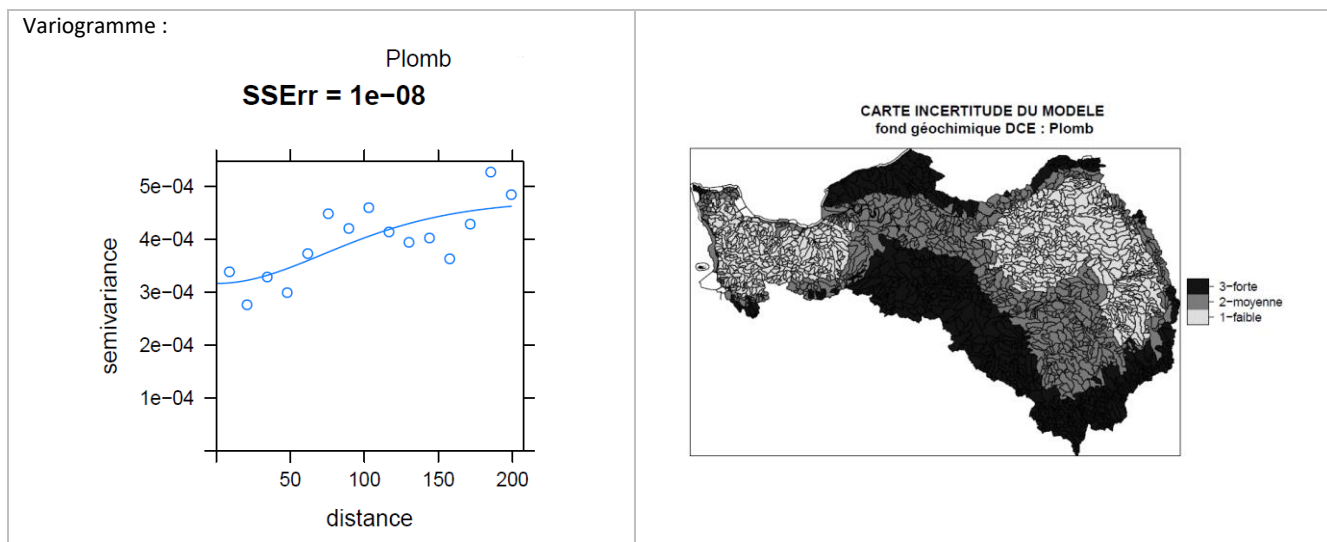
8.9 Plomb

**CARTE DES STATIONS POUR
fond géochimique DCE : Plomb [$\mu\text{g/l}$]**



**CARTE DES CONCENTRATIONS DISSOUS INTERPOLÉES
fond géochimique DCE : Plomb [$\mu\text{g/l}$]**



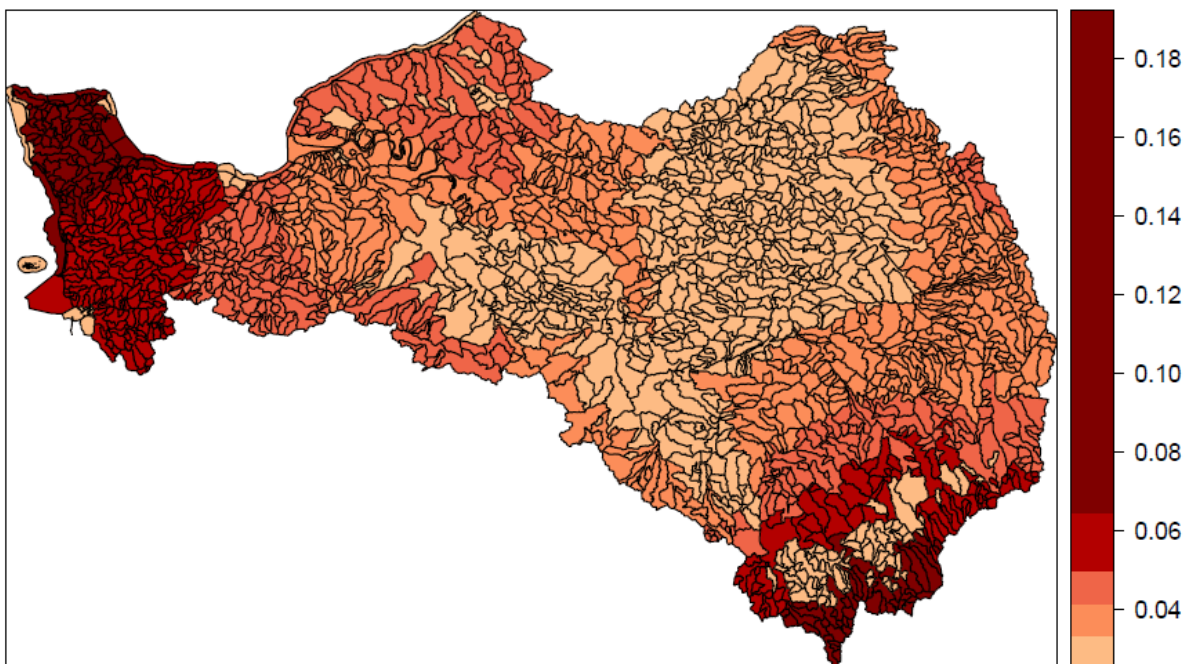


- L'interpolation a été réalisée sur 249 stations ayant 3239 observations sur eau filtrée.
- Au total 883 masses d'eau ont été exclues par traitement automatique, occupation des sols et présence d'un site RSDE
- 180 stations ont été exclues par étude au cas par cas
- Le modèle de variogramme est : Covariance de Matérn avec comme somme des carrés des résidus $SSR = 1e-0$
- NQE : 1,2 $\mu\text{g/L}$ (*Arrêté du 27/7/15*)

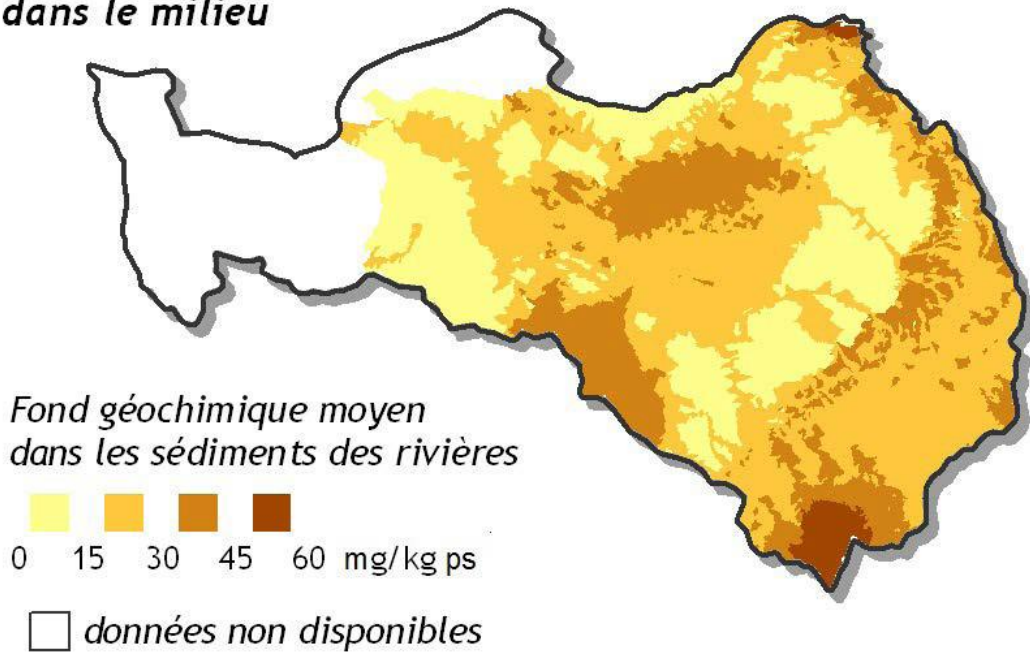
Pour le plomb, la répartition des stations est homogène sur le bassin à l'exception de quelques zones au Sud/Est en Normandie, mais avec une faible densité. Les pressions sont difficilement identifiables notamment dû à la persistance du plomb dans l'environnement et son fort passif dans l'industrie automobile ainsi qu'avec des retombés atmosphérique importantes 7,7 g/ha/an ([Azzi 2016](#)). De ce fait, le modèle intercepte mal la variance surtout pour les distances les plus fortes. Cependant les zones de socle : Morvan et Cotentin ressortent comme sur la carte fond géochimique du plomb sur sédiment ([Baillet V, Meybeck, 2006](#)).

Les incertitudes fortes sont à noter et globalement le niveau de confiance est moyen pour le fond géochimique du plomb.

CARTE CROISEMENT DES RESULTATS BRUTS ET DE L'INCERTITUDE



Concentration naturelle du plomb dans le milieu



Source : PIREN-Seine

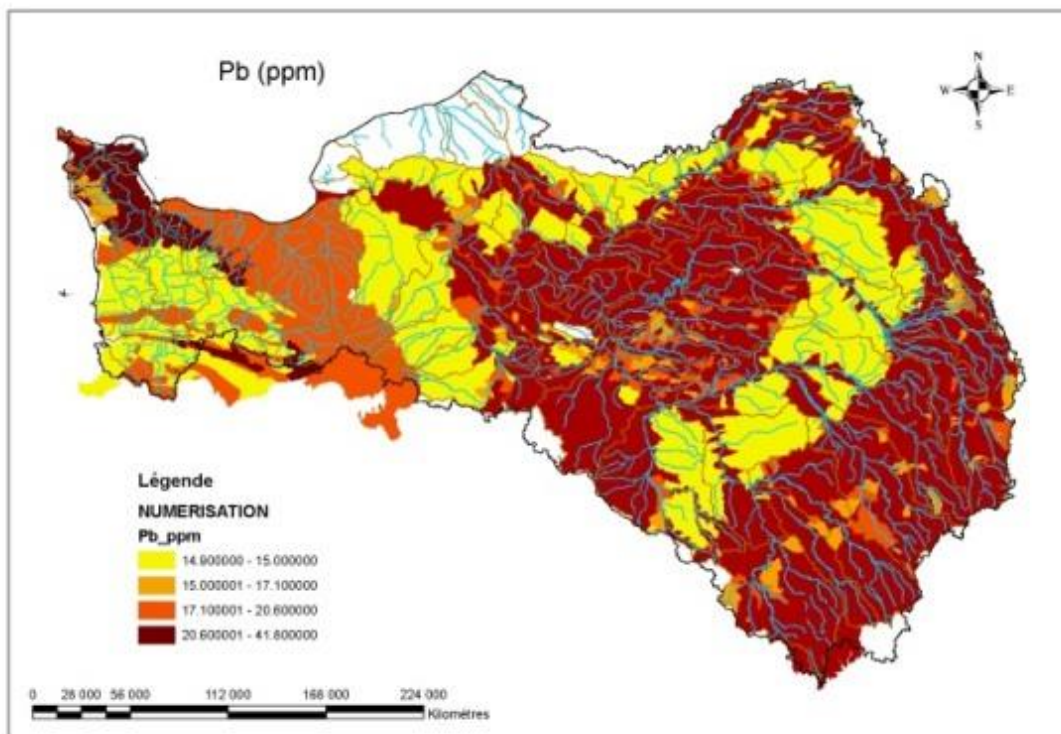
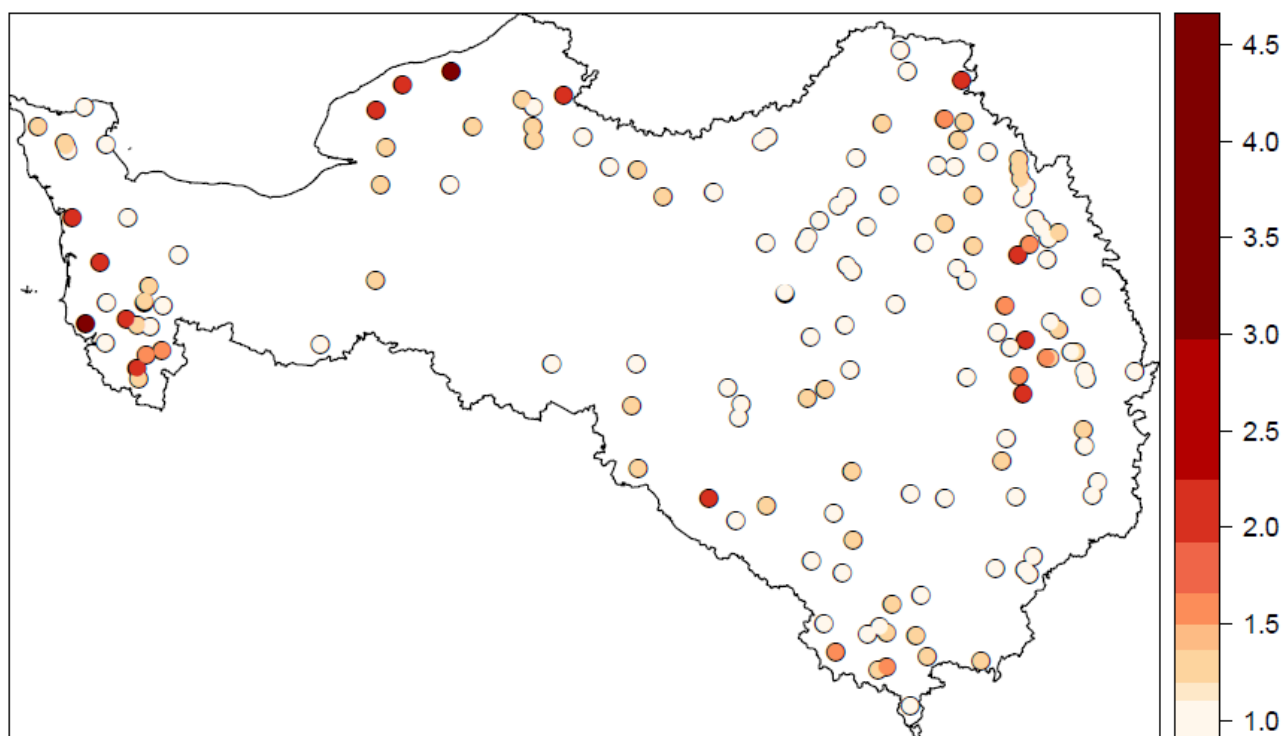


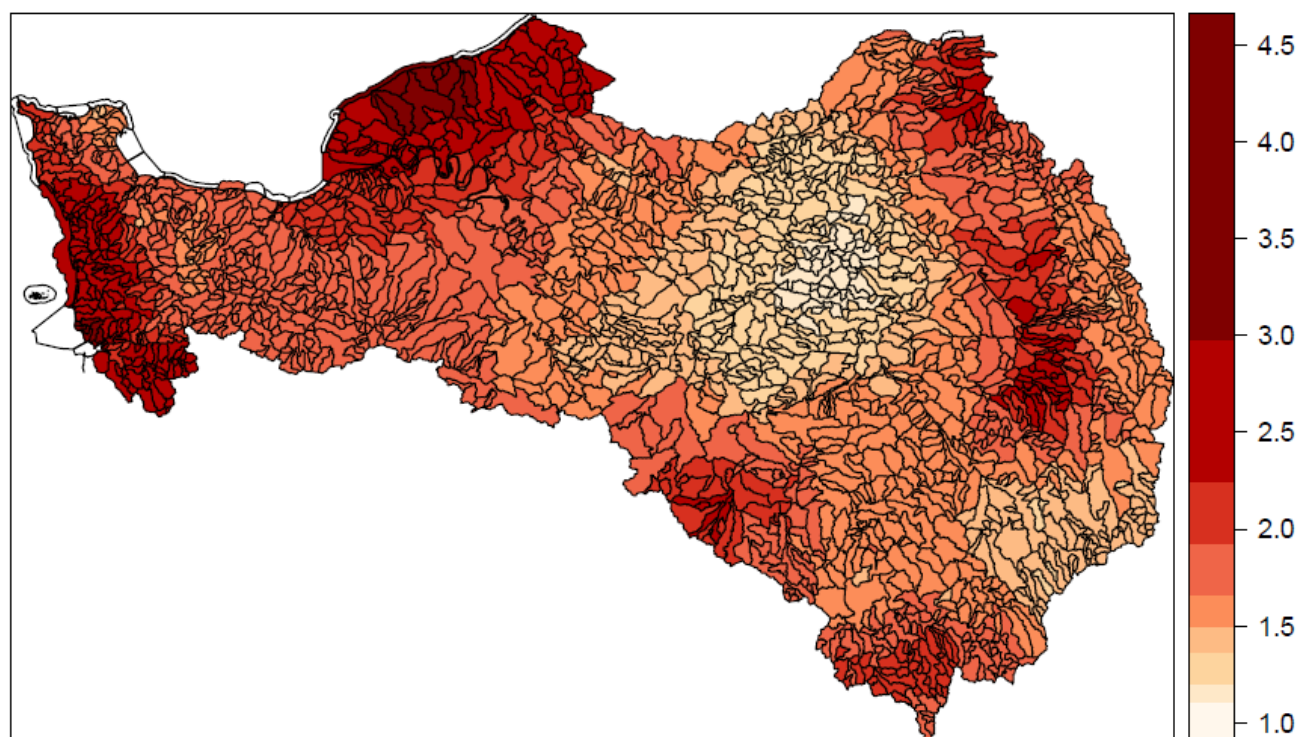
Figure 31 Cartes du Plomb dans les sédiments : PIREN-Seine à gauche BAILLET-SARRAZA 2006 à droite

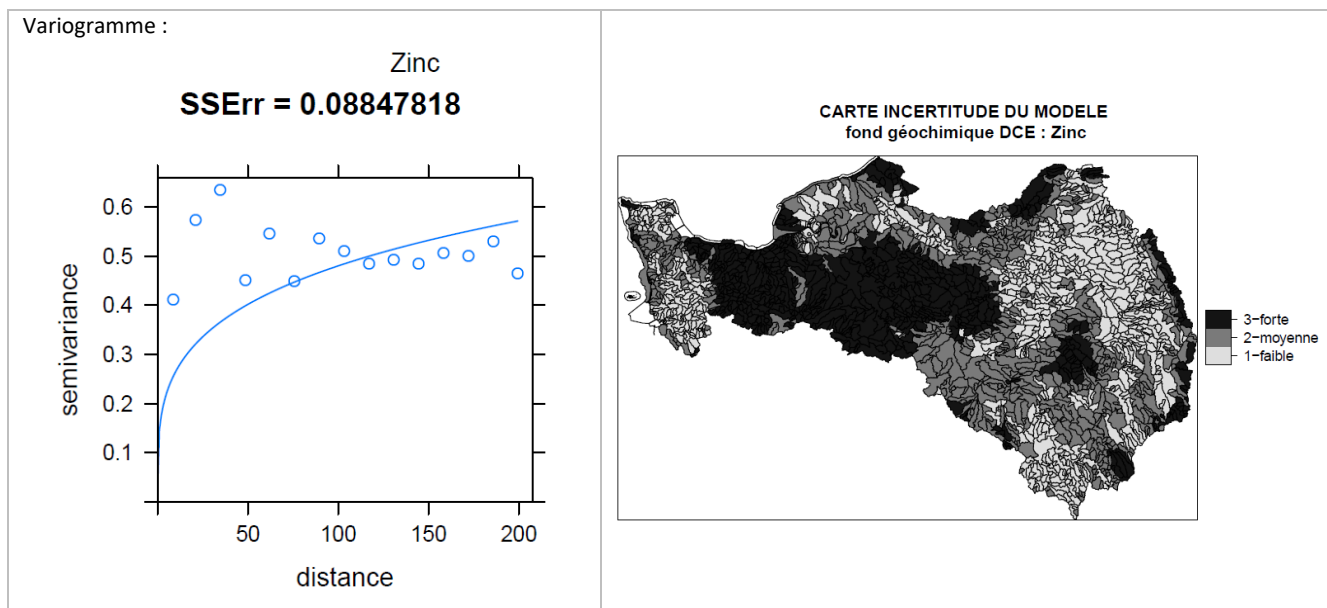
8.10 Zinc

**CARTE DES STATIONS POUR
fond géochimique DCE : Zinc [$\mu\text{g/l}$]**



**CARTE DES CONCENTRATIONS DISSOUS INTERPOLÉES
fond géochimique DCE : Zinc [$\mu\text{g/l}$]**



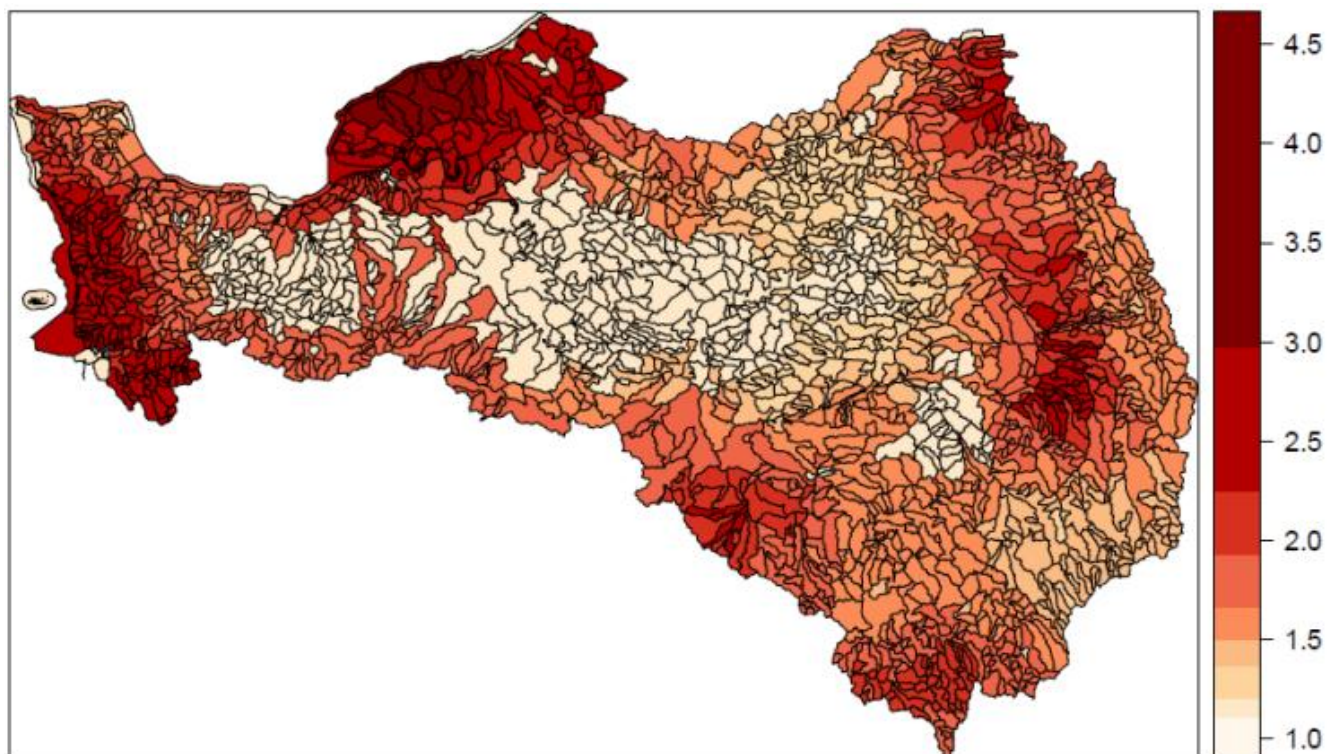


- L'interpolation a été réalisée sur 148 stations ayant 1333 observations sur eau filtrée.
- Au total 884 masses d'eau ont été exclues par traitement automatique, occupation des sols et présence d'un site RSDE
- 204 stations ont été exclues par étude au cas par cas
- Le modèle de variogramme est : Covariance de Matérn avec comme somme des carrés des résidus SSR =0.08847818
- NQE selon la dureté de l'eau (*Arrêté 25/1/10 et Arrêté du 27/7/15*)
 - 7,8 (dureté >24 mgCaCO₃/L)
 - 3,1 (dureté =<24 mgCaCO₃/L)
 -

Pour le zinc, la répartition des stations est homogène avec une bonne densité, homogène sur le bassin à l'exception de la Normandie et du centre du bassin.

Pour ce métal, les pressions sont très difficilement identifiables notamment du son usage comme engrais dans l'agriculture 83,5 g/ha/an (Azzi 2016) et les retombés atmosphérique très importantes 55,7 g/ha/an (Azzi 2016). Le modèle intercepte mal la variance surtout pour les distances les plus faibles. Globalement le niveau de confiance est faible pour le fond géochimique du zinc.

CARTE CROISEMENT DES RESULTATS BRUTS ET DE L'INCERTITUDE



Concentration naturelle du zinc dans le milieu

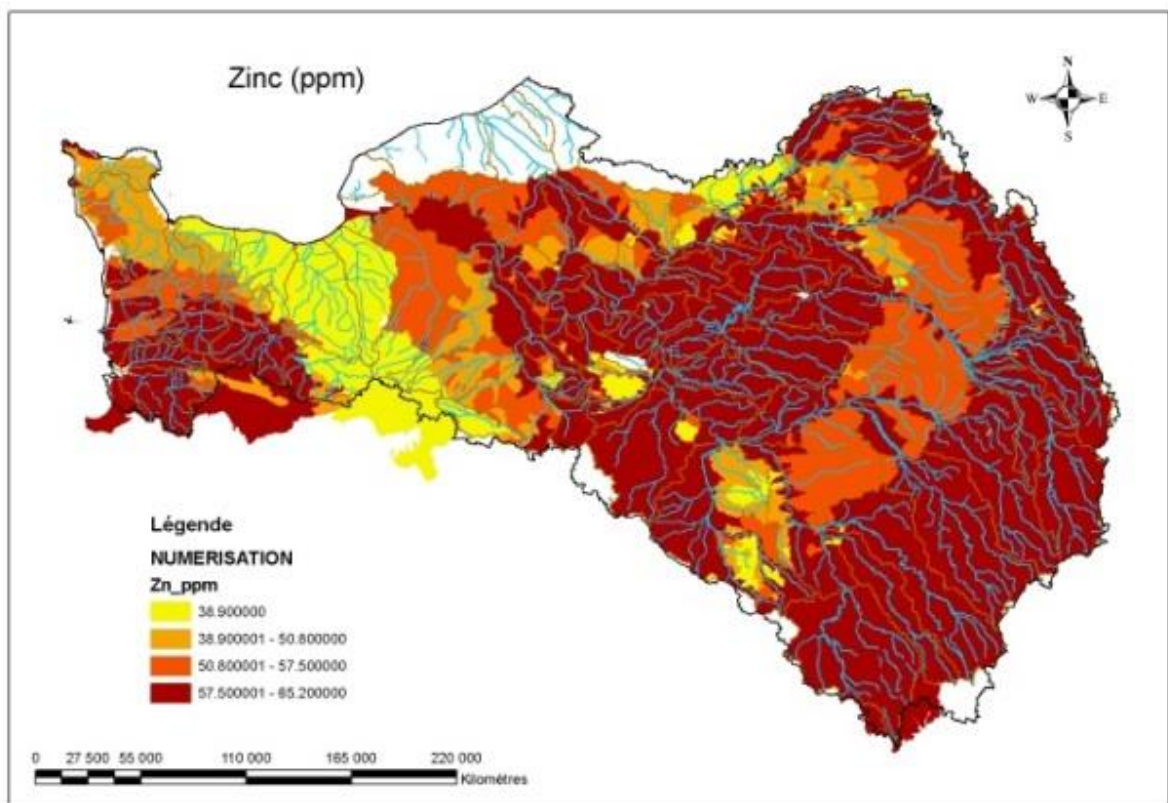
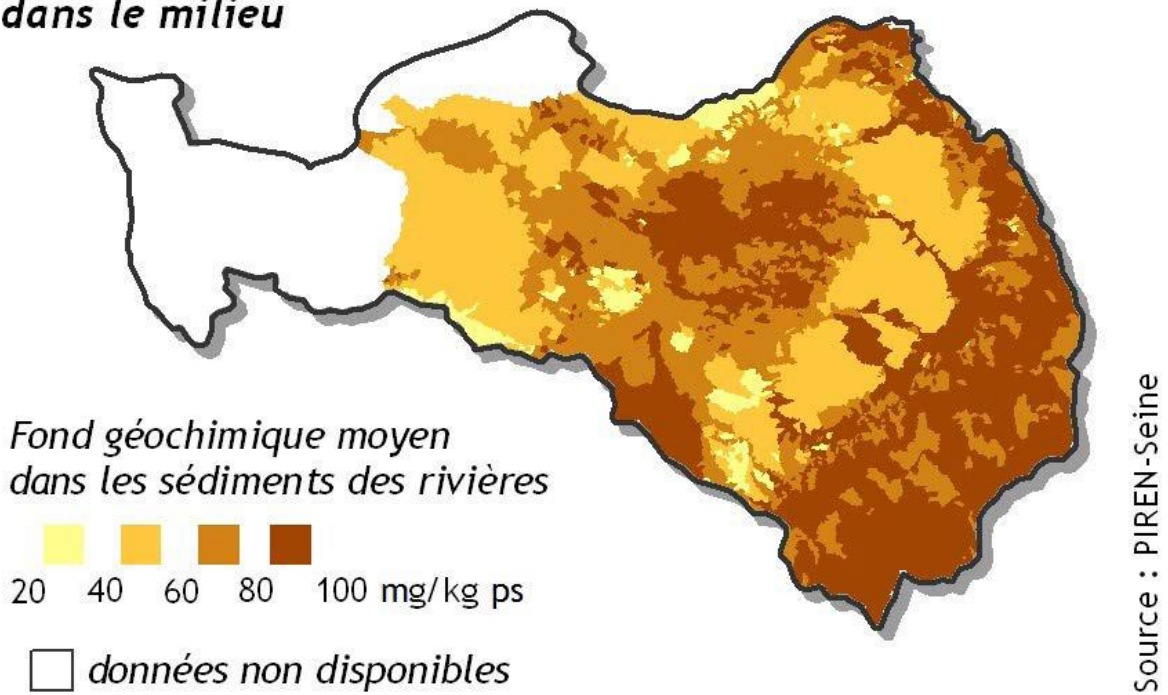
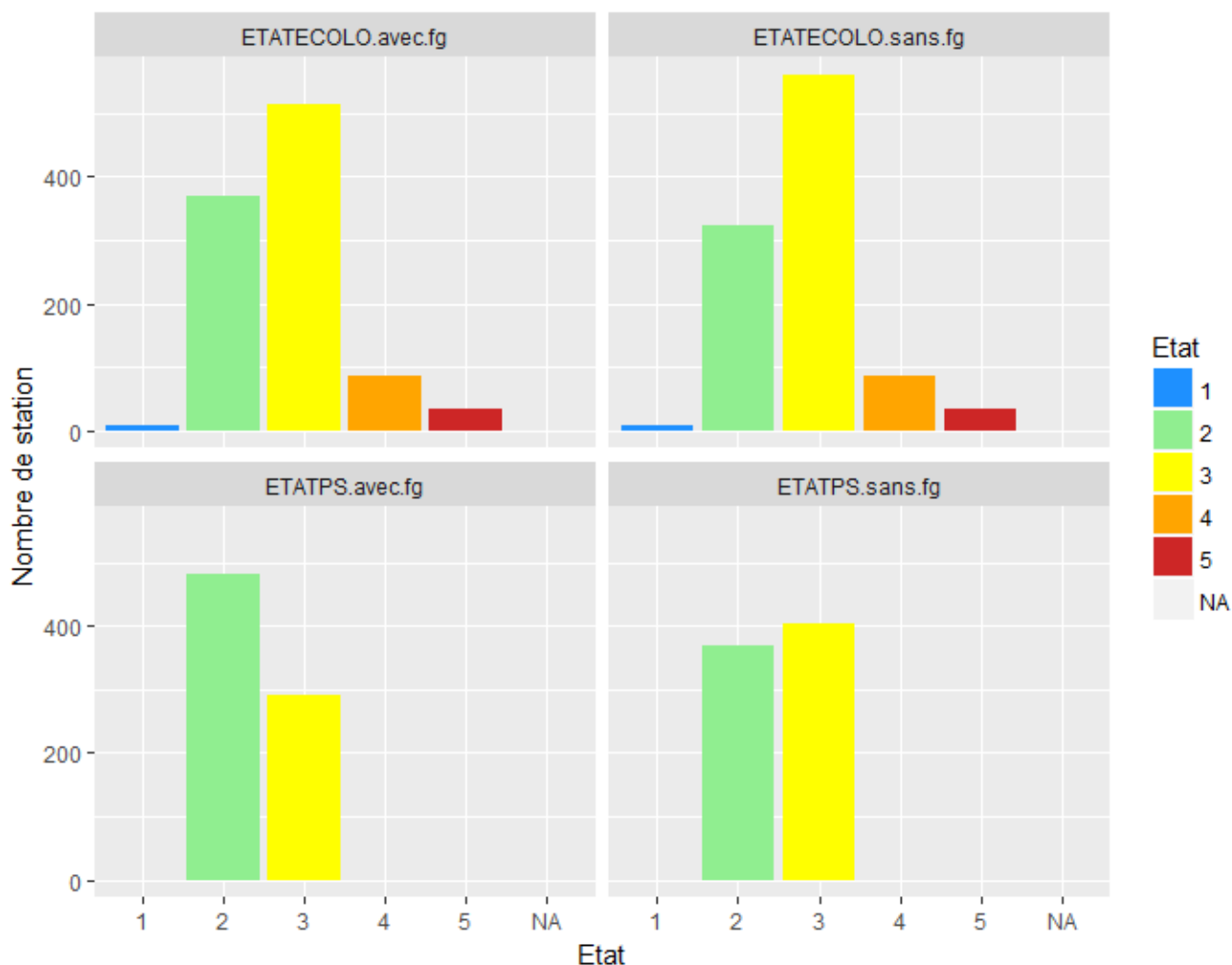


Figure 32 Cartes du Zinc dans les sédiments : PIREN-Seine à gauche BAILLET-SARRAZA 2006 à droite

9 IMPACT SUR LE CALCUL DE L'ETAT : 1ères SIMULATIONS

Ces résultats ont été incorporés dans des calculs test d'état écologique. Des premières simulations ont ainsi été réalisées sur un ensemble de stations bénéficiant de mesures sur les années 2014-15-16. La figure ci-dessous présente le nombre de stations par classe d'état écologique (très bon (1) à mauvais (5)) avec et sans prise en compte du fond géochimique des 4 métaux arsenic, zinc, cuivre, chrome. Elle présente également la répartition du nombre de stations en bon état Polluants Spécifique.



Etat écologique, toutes stations, années 2014, 2015, 2016
(indicateurs biologiques actuels :IBD, IBM, IPR, IBG-DCE)

10 Conclusion

Pour tous les métaux excepté le mercure, un fond géochimique a pu être produit avec des résultats souvent proches des cartes du fond géochimique sur sédiment (Baillet V, Meybeck, 2006). Pour pallier aux incertitudes produites par les interpolations, il est proposé aux utilisateurs du fond géochimique de cette étude, de retirer les valeurs des masses d'eau à fortes incertitudes pour les remplacer par la valeur minimale rencontrée sur le bassin pour chaque métal hors masse d'eau en périphérie du bassin.

En choisissant de représenter les stations par leur moyenne, il est possible que des valeurs ponctuelles soient plus faibles que le fond géochimique proposé. Par exemple une mesure effectuée en hiver pour l'Arsenic peut être plus faible que le fond géochimique moyen interannuel. Dans le cas où de multiples valeurs mesurées sur l'année s'avèrent inférieures au fond géochimique proposé, il conviendra de réajuster l'interpolation.

De plus, pour répondre aux difficultés de connaissance de l'état de l'ensemble des masses d'eau de surface, l'Agence de l'eau Seine Normandie a établi un programme d'acquisition de connaissances visant à produire des données pour les masses d'eau non surveillées par les autres réseaux de surveillance via la mise en d'un réseau tournant d'acquisition. Ce réseau a été défini de façon pluriannuelle et couvrant les cycles de gestion 2010-2015 et 2016-2021. À la fin du deuxième cycle de gestion, environ quatre cents stations avec des données métaux répondant aux critères d'acquisition de l'étude viendront compléter la base de données. Parmi elles, certaines ne seront pas influencées par des pollutions métalliques et pourront être utilisées pour l'interpolation du fond géochimique.

Un réajustement de l'ensemble des fonds géochimique pourrait être alors envisagé. Cette densification et homogénéisation permettraient également d'avoir un regard plus critique sur certaines zone du bassin comme en Haute Normandie pour le chrome et le zinc où les concentrations mesurées sont étonnamment élevées pour du sédimentaire. Un plus grand nombre de station permettrait également de diminuer les possibles artefacts du modèle comme peuvent l'être les résultats de concentration interpolées d'arsenic des masses d'eau de la région Havraise probablement influencées par les stations du Cotentin.

Concernant l'identification des pollutions, il serait possible de faire une discrimination plus précise des stations de mesures à conserver pour l'interpolation. Non plus avec le calcul d'un pourcentage d'occupation du sol et la présence d'un site industriel par masse d'eau, mais à partir des coordonnées d'une station de mesure, dessiner le bassin versant correspondant et exclure toute pollution potentielle métallique en amont.

Cela permettrait de réintégrer des stations non influencées car situées en amont de territoire artificialisé ou d'un site industriel dans une masse d'eau jugée comme polluée. Et inversement d'exclure les stations se trouvant en aval de territoire artificialisé d'une masse d'eau en ayant été jugée comme non polluée car sans site industriel et dont l'occupation du sol est inférieure à cinq pourcents de territoires artificialisées. La présente discrimination à ses limites, notamment pour la prise en compte des rejets de stations d'épuration des petites communes sur des petits cours d'eau.

11 Synthèse

Dans le cadre de l'état des lieux 2019, l'Agence de l'eau Seine-Normandie a lancé une étude pour déterminer le fond géochimique des huit métaux (Zn, Pb, Hg, Ni, Cu, Cr, Cd, As) pris en compte dans la directive cadre sur l'eau. L'objectif est d'éviter le déclassement injustifié de certaines stations en raison d'une concentration naturelle en métaux dissous trop élevée au regard des normes de qualité environnementale. La nature géologique de la roche encaissante et la remobilisation des sédiments par les processus d'érosion sont les principaux facteurs à l'origine de la variabilité spatiale naturelle.

Les prélèvements de bassins versants ayant des signaux peu ou pas impactés par les activités humaines définis par le Corine Land Cover et le RSDE puis par un filtre spatial retirant des anomalies locales ont été sélectionnés. Puis les moyennes de l'intervalle Q_0 - Q_{75} de ces stations ont été extrapolées à l'ensemble du bassin par Kriging. Les résultats ont des niveaux de confiances hétérogènes dues à des différences de densité de stations et de leurs répartitions plus ou moins homogènes sur le bassin. Ces paramètres influencent la qualité du modèle de variogramme, qui est à l'origine de l'interpolation.

Les modèles qui interpolent mal la variance en fonction de la distance peuvent surestimer ou sous-estimer le fond géochimique dans les zones du bassin où la densité de station est faible. Il est proposé dans ce rapport une incertitude qui prend en compte ces deux paramètres.

La faible densité des stations s'explique soit par la présence de pressions ponctuelles difficiles à qualifier, sources potentielles de métaux lourds soit par la difficulté de mesure du métal dans l'environnement comme le cadmium et le mercure présents à des très faibles concentrations (sub ng/L). L'emploi des métaux dans l'agriculture ou les retombées atmosphériques n'ayant pas été pris en compte dans la classification peu ou pas impacté des masses d'eau, les métaux les plus sensibles à ces pressions ont les résultats avec indice de confiances les plus faibles (cf zinc, plomb).

Remerciements

Merci à André Chandèsris et Marina Coquery (Irstea) pour l'accompagnement, l'orientation tout au long de l'étude. Les membres du groupe SURF pour leurs remarques pertinentes. Jean-Marie Mouchel et Michel Meybeck pour leurs précieux conseils.

12 Référence :

ADEME, SOGREAH (2007). Bilan des flux de contaminants entrant sur les sols agricoles de France métropolitaine. Bilan qualitatif de la contamination par les éléments tracés métalliques et les composés tracés organiques et application quantitative pour les éléments tracés métalliques.

Alloway, B., & Ayres, D. C. (1997). Chemical principles of environmental pollution. CRC press.

AMPS, E.G., 2004, Analysis and Monitoring of priority Substances - Draft Final of the Expert Group on Analysis and Monitoring of Priority Substances (AMPS), Volume 7: Brussels, European Commission, p. 99.

Ander EL, Casper ST (1999) Determination of metal background reference concentrations: feasibility study : An examination of the feasibility of setting metal background reference concentrations for the added risk approach in the Water Framework Directive. »

Azzi, V (2016). Les apports des métaux traces par les fertilisants chimiques phosphatés dans les sols libanais : investigation sur leur devenir et leur transfert. Géochimie. Université Paul Sabatier - Toulouse III.

Baillet V, Meybeck M, Bonté, Sarraza M, 2006. Vers une détermination du bruit de fond géochimique dans le bassin Seine Normandie. Rapport AESN et Master M2P "Eaux souterraines", Université J. Fourier, Grenoble

Benoit, G.; Rozan, T (1999). The influence of size distribution on the particle concentration effect and trace metal partitioning in rivers. Geochim. Cosmochim. Acta, 63, 113–127. [CrossRef]

BRAMM (2011) - 4eme Campagne de surveillance des retombées atmosphériques métalliques en France par analyse de mousses

Canal J., N. Bougon, A. Chandesris, M. Coquery (2011). Revue des méthodes de détermination du fond géochimique pour les métaux dissous dans les eaux continentales. Cemagref, 54 p (+ 2 annexes).

Chandesris A., J. Canal, N. Bougon, M. Coquery. (2013). Détermination du fond géochimique pour les métaux dissous dans les eaux continentales. Rapport final. Irstea. 65 p + Annexes (231 p.)

CITEPA (2016). Inventaire des émissions de polluants atmosphériques en France au titre de la convention sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance et de la directive Européenne relative aux plafonds d'émissions nationaux (NEC)

Daniau, C., 2008, Geochemical base and initial state of the environment: The case of the soil, Volume 7, p. 216.

EC, 2008, Directive 2008/105/CE du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 85/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE., Journal officiel de l'Union Européenne.

EC, 2009, Directive 2009/90/CE de la commission du 31 juillet 2009 établissant, conformément à la directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil, des spécifications techniques pour l'analyse chimique et la surveillance de l'état des eaux, Journal officiel de l'Union Européenne.

Grützmacher, G.; Kumar, P.J.S.; Rustler, M.; Hannappel, S.; Sauer, U (2013). Geogenic groundwater contamination—

Definition, occurrence and relevance for drinking water production. Zbl. Geol. Paläont. Teil , 1, 69–75.

Hawkes, H.E.;Webb, J.S. (1962) Geochemistry in Mineral Exploration; Harper: New York, NY, USA,.

Laperche V., Mossmann J.R. (2004) - Fond géochimique : Réflexions sur les applications possibles à la de gestion des sites et sols pollués en France. BRGM/RP-53344-FR, 38 p., 2 ill.,1 ann

Lions J., Pinson S., Pettenati M. (2013). Etude préliminaire sur l'origine des éléments en fortes concentrations et définition de valeurs seuils provisoires dans le bassin Seine-Normandie. Détermination des valeurs seuils pour les eaux souterraines et des secteurs pour lesquels une origine naturelle et anthropique de certains éléments dissous est attendue - phase 1. BRGM/RP-62472-FR, (Rapport provisoire).

MEEDDM, 2010, Arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement, in ministère de l'écologie, d.l.e., du développement durable et de la mer, ed., JO n° 46.

Perrono P. (1999) - Les micropolluants métalliques des boues de stations d'épuration urbaine et l'épandage agricole. Mém. D.U.E.S.S., D.E.P., Univ. Picardie, Amiens.

Reimann, c.; Garrett, r.g (2005). Geochemical background—Concept and reality. Sci. Total Environ., 350,

Runnells, d. D., Shepherd, t. A., & Angino, e. E. (1992). Metals in water. Determining natural background concentrations in mineralized areas. *Environmental Science & Technology*, 26(12), 2316-2323.

Salpeteur, I. and Angel, J.M. (2010). Geochemical baseline data for trace elements in surface water and active sediment from French rivers collected by the FOREGS Geochemical Atlas of Europe (I). *Environnement Risques & Sante*. 9(2): 121-135.

Salvarredy Aranguren, m. m. (2008). Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers. Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique (Doctoral dissertation, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier).

Schneider 1,2, *, Ulf (2017) Determination of the Geogenic Metal Background in Surface Water: Benchmarking Methodology for the Rivers of Saxony-Anhalt, Germany

Sims, D.B.; Francis, A (2010). Anthropogenic influences on geogenic trace elements and contamination in wash sediments from historical mining activities in the Carnation wash system, Nelson, Nevada (USA). Int. J. Soil Sediment Water, 3, 2.

Stallard, R.F.; Edmond, J.R. Geochemistry of the Amazon. 2 (1983). The influence of geology and weathering environment on the dissolved load. J. Geophys. Res., 88, 9671–9688. [CrossRef]

Wasson, J.G., Chandesris, A., Pella, H. and Blanc, L. (2002). Les hydro-écorégions de France métropolitaine. Approche régionale de la typologie des eaux courantes et éléments pour la définition des peuplements de référence d'invertébrés. Ministère de l'Écologie et du Développement durable, Cemagref BEA/LHQ. 190 p

13 Annexes

EVALUATION DES CATEGORIES CLES - ANALYSE DES NIVEAUX D'EMISSIONS

Source : CITEPA / Format CEE-NU - mars 2016

S_cles_NFR.xlsx/s_cle_As

Classement	Catégories	NFR	As (Mg)	contribution (%)	cumul (%)
			2014	2014	2014
1	1A3b	Road Transport	1,4	25,2	25,2
2	1A4b	Residential	1,1	20,0	45,3
3	1A2f	Stationary Combustion: Non-metallic minerals	1,0	18,0	63,2
4	1A2a	Stationary Combustion: Iron and Steel	0,7	13,4	76,6
5	1A1a	Public Electricity and Heat Production	0,5	9,1	85,7
...
Total			5,4	100	100

EVALUATION DES CATEGORIES CLES - ANALYSE DES NIVEAUX D'EMISSIONS

Source : CITEPA / Format CEE-NU - mars 2016

S_cles_NFR.xlsx/s_cle_Cd

Classement Catégories			Cd (Mg)	contribution (%)	cumul (%)
NFR			2014	2014	2014
1	1A2a	Stationary Combustion: Iron and Steel	0,8	28,8	28,8
2	2G	Other product use	0,4	13,2	42,0
3	3F	Field Burning of Agricultural Wastes	0,3	10,8	52,9
4	2C	Metal Production	0,3	8,7	61,6
5	1A2f	Stationary Combustion: Non-metallic minerals	0,2	7,7	69,2
6	1A2b	Stationary Combustion: Non-ferrous Metals	0,2	6,3	75,5
7	1A1a	Public Electricity and Heat Production	0,2	6,1	81,6
...
Total			2,9	100	100

EVALUATION DES CATEGORIES CLES - ANALYSE DES NIVEAUX D'EMISSIONS

Source : CITEPA / Format CEE-NU - mars 2016

S_cles_NFR.xlsx/s_cle_Cr

Classement Catégories			Cr (Mg)	contribution (%)	cumul (%)
NFR			2014	2014	2014
1	1A4b	Residential	5,3	27,4	27,4
2	2C	Metal Production	2,9	14,9	42,3
3	1A2a	Stationary Combustion: Iron and Steel	2,7	14,1	56,4
4	1A2f	Stationary Combustion: Non-metallic minerals	2,2	11,2	67,6
5	1A1a	Public Electricity and Heat Production	1,9	9,5	77,1
6	1A3b	Road Transport	1,0	5,2	82,3
...
Total			19,5	100	100

EVALUATION DES CATEGORIES CLES - ANALYSE DES NIVEAUX D'EMISSIONS

Source : CITEPA / Format CEE-NU - mars 2016

S_cles_NFR.xlsx/s_cle_Cu

Classement Catégories			Cu (Mg)	contribution (%)	cumul (%)
NFR			2014	2014	2014
1	1A3b	Road Transport	140,7	67,7	67,7
2	1A3c	Railways	48,4	23,3	91,0
...
Total			207,8	100	100

EVALUATION DES CATEGORIES CLES - ANALYSE DES NIVEAUX D'EMISSIONS

Source : CITEPA / Format CEE-NU - mars 2016

S_cles_NFR.xlsx/s_cle_Hg

Classement Catégories			Hg (Mg)	contribution (%)	cumul (%)
NFR			2014	2014	2014
1	1A1a	Public Electricity and Heat Production	0,7	17,5	17,5
2	2C	Metal Production	0,6	16,2	33,7
3	1A2f	Stationary Combustion: Non-metallic minerals	0,6	14,2	47,9
4	1A2a	Stationary Combustion: Iron and Steel	0,5	12,2	60,1
5	2B10	Other chemical Industry	0,4	9,2	69,3
6	5C	Waste Incineration	0,4	9,0	78,4
7	1A2c	Stationary Combustion: Chemicals	0,2	5,8	84,2
...
Total			3,9	100	100

EVALUATION DES CATEGORIES CLES - ANALYSE DES NIVEAUX D'EMISSIONS

Source : CITEPA / Format CEE-NU - mars 2016

S_cles_NFR.xlsx/s_cle_Ni

Classement Catégories			Ni (Mg)	contribution (%)	cumul (%)
NFR			2014	2014	2014
1	1A1b	Petroleum refining	8,0	19,8	19,8
2	1A2c	Stationary Combustion: Chemicals	5,4	13,5	33,3
3	1A1a	Public Electricity and Heat Production	4,4	11,0	44,3
4	2C	Metal Production	3,8	9,5	53,8
5	1A2a	Stationary Combustion: Iron and Steel	3,2	8,0	61,8
6	1A4a	Commercial / Institutional	3,0	7,6	69,4
7	1A2e	Stationary Combustion: Food Processing, etc.	2,3	5,7	75,1
8	1A2g	Other Combustion in manufacturing industries	2,0	4,9	80,0
...
Total			40,1	100	100

EVALUATION DES CATEGORIES CLES - ANALYSE DES NIVEAUX D'EMISSIONS

Source : CITEPA / Format CEE-NU - mars 2016

S_cles_NFR.xlsx/s_cle_Pb

Classement Catégories			Pb (Mg)	contribution (%)	cumul (%)
NFR			2014	2014	2014
1	1A3b	Road Transport	50,1	42,8	42,8
2	1A2a	Stationary Combustion: Iron and Steel	31,1	26,5	69,3
3	1A4b	Residential	10,1	8,6	78,0
4	1A3a	Civil Aviation	5,2	4,4	82,4
...
Total			117,0	100	100

EVALUATION DES CATEGORIES CLES - ANALYSE DES NIVEAUX D'EMISSIONS

Source : CITEPA / Format CEE-NU - mars 2016

S_cles_NFR.xlsx/s_cle_Zn

Classement Catégories			Zn (Mg)	contribution (%)	cumul (%)
NFR			2014	2014	2014
1	1A3b	Road Transport	203,4	43,5	43,5
2	2G	Other product use	76,5	16,4	59,9
3	5C	Waste Incineration	48,5	10,4	70,3
4	1A4b	Residential	32,6	7,0	77,3
5	2C	Metal Production	28,2	6,0	83,3
...
Total			467,2	100	100

DRC-15-136849-09974B Date de dernière mise à jour: Novembre 2015		TEXTES LEGISLATIFS							Arrêté 25/1/10	VALEURS REGLEMENTAIRES - NORMES DE QUALITE ENVIRONNEMENTALE (NQE) pour les SUBSTANCES PRIORITAIRES de l'ETAT CHIMIQUE et QSeco pour les POLLUANTS SPECIFIQUES DE L'ETAT ECOLOGIQUE (Arrêté du 27/7/15)								
CAS	Substance	CODE SANDRE	arrêté du 25 janvier 2010	Arrêté du 27 juillet 2015 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 - NQE	Arrêté du 7 août 2015 - programme de surveillance	Dir. 2008/105/EC - N°	Dir. 2008/105/EC - PS/PHS/OP	Dir. 2013/39/EC - N°	Dir. 2013/39/EC - PS/PHS/OP	NQE applicables pour les PSEE jusqu'au 22/12/15	AA-EQS _{EAU-DOUCE} ou QSeco (µg/L)	MAC-EQS _{EAU-DOUCE} (µg/L)	Origine EQS	AA-EQS _{EAU-MARINE} ou QSeco (µg/L)	MAC-EQS _{EAU-MARINE} (µg/L)	Origine EQS	EQS biota (µg/kg)	Remarque substance
7440-43-9	Cadmium et composés	1388	Etat chimique	Etat chimique		6	PHS	6	PHS		≤ 0,08 (Class 1) 0,08 (Class 2) 0,09 (Class 3) 0,15 (Class 4) 0,25 (Class 5)	≤ 0,45 (Class 1) 0,45 (Class 2) 0,6 (Class 3) 0,9 (Class 4) 1,5 (Class 5)	AA-QSwater_eco	0,2	≤ 0,45 (Class 1) 0,45 (Class 2) 0,6 (Class 3) 0,9 (Class 4) 1,5 (Class 5)	AA-QSmarine_eco	Pas de valeur	-
7439-97-6	Mercure et composés	1387	Etat chimique	Etat chimique		21	PHS	21	PHS		cf. EQS biota	0,07	QS biota_sec pois	cf. EQS biota	0,07	QS biota_sec pois	20	-
7440-02-0	Nickel	1386	Etat chimique	Etat chimique		23	PS	23	PS		4	34	jugement d'expert !	8,6	34	AA-QSmarine_eco	Pas de valeur	These EQS refer to bioavailable concentrations of the substances
7439-92-1	Plomb	1382	Etat chimique	Etat chimique		20	PS	20	PS		1,2	14	AA-QSwater_eco	1,3	14	AA-QSmarine_eco	Pas de valeur	These EQS refer to bioavailable concentrations of the substances
7440-38-2	Arsenic et composés minéraux	1369	Etat écologique	Etat écologique	SPAS sed		s.o.		s.o.	4,2	0,83	Pas de valeur	Prédateurs supérieurs (empoisonnement secondaire)	Pas de valeur	Pas de valeur	s.o.	Pas de valeur	-
7440-47-3	Chrome	1389	Etat écologique	Etat écologique	SPAS sed		s.o.		s.o.	3,4	3,4	Pas de valeur	AA-QSwater_eco	Pas de valeur	Pas de valeur	s.o.	Pas de valeur	-
7440-50-8	Cuivre	1392	Etat écologique	Etat écologique	SPAS sed		s.o.		s.o.	1,4	1,6	Pas de valeur	Organismes aquatiques	Pas de valeur	Pas de valeur	s.o.	Pas de valeur	-
7440-66-6	Zinc	1383	Etat écologique	Etat écologique	SPAS sed		s.o.		s.o.	7,8 (dureté >24mgCaCO3/L) 3,1 (dureté =<24mgCaCO3/L)	7,8 (dureté >24mgCaCO3/L) 3,1 (dureté =<24mgCaCO3/L)	Pas de valeur	Organismes aquatiques	Pas de valeur	Pas de valeur	s.o.	Pas de valeur	-

Métaux	Dureté de l'eau (mg CaCO ₃ /L)	NQE-MA (µg/L)	LQ _{QA/QC} LQ calculées selon les prescriptions QA/QC * (µg/L)
Cd	<40	≤ 0,08	≤0,024
	40 à <50	0,08	0,024
	50 à <100	0,09	0,027
	100 à <200	0,15	0,045
	≥200	0,25	0,075
Zn	<24	3,1	0,93
	>24	7,8	2,34
Pb	Aucune influence de la dureté de l'eau sur la spéciation des métaux	7,2	2,16
Hg		0,05	0,015
Ni		20	6
As		4,2	1,26
Cu		1,4	0,42
Cr		3,4	1,02

* LQ_{QA/QC} = 30% de la NQE

Tableau 1 NQE 25/01/2010 et LQ_{QA/QC}