



HAL
open science

Revue des méthodes de détermination du fond géochimique pour les métaux dissous dans les eaux de surface continentales

J. Canal, N. Bougon, A. Chandesris, Marina Coquery

► **To cite this version:**

J. Canal, N. Bougon, A. Chandesris, Marina Coquery. Revue des méthodes de détermination du fond géochimique pour les métaux dissous dans les eaux de surface continentales. [Rapport de recherche] irstea. 2011, pp.54. hal-02597109

HAL Id: hal-02597109

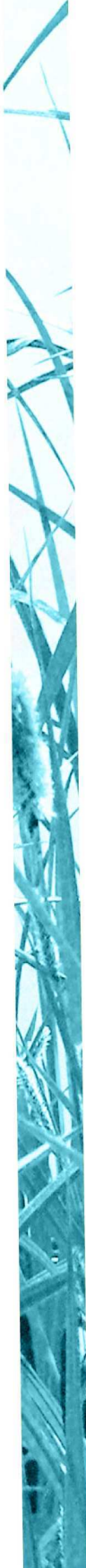
<https://hal.inrae.fr/hal-02597109>

Submitted on 15 May 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Partenariat 2011 – Domaine Qualité de l'eau (cours d'eau, plans d'eau, masse de transition). Détermination du fond géochimique pour les métaux dans les eaux de surface continentales.



Revue des méthodes de détermination du fond géochimique pour les métaux dissous dans les eaux de surface continentales

Rapport bibliographique

*Jonathan Canal, Marina Coquery
Cemagref, Centre de Lyon*

*Nolwenn Bougon, André Chandesris
Pôle hydroécologie Onema-Cemagref*

décembre 2011

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du partenariat ONEMA - Cemagref 2011, au titre de l'action 21 : « Détermination du fond géochimique pour les métaux dans les eaux de surface continentales ».

Ce rapport bibliographique s'inscrit dans le processus en vue de la détermination du fond géochimique pour les métaux dissous dans les eaux continentales en France en application de la Directive cadre sur l'eau.

Nous présentons ici un rapport de synthèse sur la recherche bibliographique effectuée.

Les auteurs

Jonathan Canal
Ingénieur d'étude
jonathan.canal@cemagref.fr
Cemagref, centre de Lyon

Marina Coquery
Directrice de recherche
marina.coquery@cemagref.fr
Cemagref, centre de Lyon

Pôle hydroécologie Onema-Cemagref :

Nolwenn Bougon,
Ingénieur de recherche Onema
nolwenn.bougon@onema.fr
Cemagref, centre de Lyon

André Chandesris
Ingénieur divisionnaire agriculture environnement
andre.chandesris@cemagref.fr
Cemagref, centre de Lyon

Les correspondants

Onema : Pierre-François Staub, pierre-francois.staub@onema.fr

Cemagref Lyon : Marina Coquery, marina.coquery@cemagref.fr

Référence du document : 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).

Droits d'usage :	<i>accès libre</i>
Couverture géographique :	<i>France</i>
Niveau géographique :	<i>Mondial</i>
Niveau de lecture :	<i>Professionnels, experts</i>
Nature de la ressource :	<i>Document</i>

Sommaire

Liste des tableaux.....	5
Liste des figures.....	6
Liste des acronymes.....	7
Résumé	8
1. Contexte et objectifs	9
2. Définition du fond géochimique et prise en compte dans la DCE.....	10
2.1. Différents termes et définitions trouvés dans la littérature scientifique ...	10
2.2. Sources et spéciation des métaux dans les eaux de surfaces continentales.....	14
2.2.1. Sources	14
2.2.2. Spéciation des métaux dans le milieu aquatique	14
2.3. Biodisponibilité des métaux dans les eaux de surface continentales	16
2.4. La prise en compte du fond géochimique dans la DCE.....	16
2.4.1. Contexte réglementaire	16
2.4.2. Schéma d'évaluation de l'état chimique et écologique en tenant compte des concentrations de fond géochimique en métaux dissous	18
3. Méthodes de détermination du fond géochimique pour les métaux	21
3.1. Travaux antérieurs	21
3.1.1. Le rapport de l'AMPS ¹ (Analysis and Monitoring of Priority Substances)	21
3.1.2. Etudes sur l'identification des zones à risque de fond géochimique élevé en éléments traces dans les cours d'eau et les eaux souterraines (BRGM)..	24
3.2. Méthodologie de la recherche bibliographique.....	28
3.3. Classification des références bibliographiques retenues	29
3.4. Synthèse des méthodes	30

3.4.1. Méthodes de détermination des fonds géochimiques en fonction des différentes matrices	30
3.4.2. Méthodes de détermination des fonds géochimiques pour les métaux dissous des eaux de surface continentales en fonction des différentes échelles	35
3.4.3. Qualité des données sur l'identification d'un fond géochimique : cas de données de concentrations de fond géochimique en métaux dissous dans les eaux de surface en France issues de la littérature scientifique	38
4. Discussion	42
4.1. Identification des fonds géochimiques en fonction des matrices	42
4.2. Limites des méthodes pour identifier un fond géochimique en fonction des échelles.....	43
4.3. Comparaison des méthodes pour identifier un fond géochimique en fonction des matrices et des échelles pour les métaux dissous	45
4.4. Exploitation statistique des données et variabilité des valeurs de fonds géochimiques identifiées	45
5. Conclusion	46
Références bibliographiques	48
Annexe 1 : Références bibliographiques recensées sur les fonds géochimiques en fonction des matrices étudiées au niveau mondial et français	55
Annexe 2 : Compilation bibliographique des méthodes d'identification des fonds géochimiques	57

Liste des tableaux

Tableau 1 : Définitions du « fond géochimique » pour différents milieux classés par ordre chronologique	13
Tableau 2 : NQE-MA et NQE-CMA des 4 métaux prioritaires de l'état chimique (Cd, Hg, Ni et Pb) et des 4 métaux-polluants spécifiques de l'état écologique (As, Cu, Cr et Zn) pour les eaux de surface continentales (MEEDDM, 2010)	18
Tableau 3 : Méthodes de détermination des concentrations de fonds géochimiques en métaux dissous dans les eaux de surface proposées par l'AMPS (2004).....	23
Tableau 4 : Compilation des conclusions des rapports du BRGM sur l'identification des zones à risque de fond géochimique élevé en éléments traces dans les cours d'eau et les eaux souterraines des six grands bassins français (métropole).....	27
Tableau 5 : Distribution des références bibliographiques référencées sur les fonds géochimiques en fonction des matrices étudiées au niveau mondial et français - les différentes classes de matrice (total %).	31
Tableau 6 : Méthodes pour déterminer les fonds géochimiques des métaux dans les matrices de type sédiment (principe, avantages et inconvénients)	32
Tableau 7 : Méthodes pour déterminer les fonds géochimiques des métaux dans les matrices de type eau (principe, avantages et inconvénients).....	34
Tableau 8 : Synthèse des méthodes de détermination des fonds géochimiques pour les métaux dissous dans les eaux de surface continentales utilisées à différentes échelles	36
Tableau 9 : Comparaison des LQ de métaux dissous calculées à partir de la QA/QC (EC, 2009) à celles obtenues par ICP-MS (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn) et CV-AFS (Hg) de différents laboratoires d'experts.....	38
Tableau 10 : Concentrations naturelles de métaux dissous dans les eaux de surface continentales en France métropolitaine en µg/L.....	40
Tableau 11 : Evaluation de la difficulté d'application et de l'incertitude d'une méthode d'identification de fond géochimique en fonction de l'échelle	45

Liste des figures

Figure 1 : Principaux termes employés et rassemblés sous la notion de «fond géochimique» pour les sols, modifié d'après Daniau et al. (2009).	11
Figure 2 : Distribution des particules dans les eaux en fonction de leur taille (Buffle and Van Leeuwen, 1992).....	15
Figure 3 : Schéma d'évaluation du « bon » ou « mauvais » état chimique et/ou écologique d'une station, avec prise en compte des concentrations de fond géochimique en métaux dissous pour les eaux de surface continentales	19
Figure 4 : Classification des études sur la détermination des fonds géochimiques pour les métaux dissous des eaux de surface continentales en fonction de leurs échelles.....	37

Liste des acronymes

ADEME : Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie

ADES : Portail d'Accès aux Données sur les Eaux Souterraines

AMPS : Analysis and Monitoring of Priority Substances

BDAT : Base de données analyse des terres

BRGM : Bureau de Recherches Géologiques et Minières

CV-AFS : Spectromètre à fluorescence atomique en vapeur froide

CVR : Coefficient de variation relative

DCE : Directive cadre européenne sur l'eau

FOREGS : Forum of the European Geological Survey Directors

ICP-MS : Spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif

LQ : Limite de quantification

MEDDTL : Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable, du Transport et du Logement

MES : Matières en suspension

NQE : Norme de qualité environnementale

OIEau : Office international de l'eau

PNEC : Predictive No Effect Concentration (concentration sans effet prévisible)

QA/QC : Quality Assurance/Quality Control

RCO : Réseau de contrôle opérationnel

RCS : Réseau de contrôle de surveillance

RNB : Réseau national de bassin

RNES : Réseau national de connaissance des eaux souterraines

**Revue des méthodes de détermination du fond géochimique pour les métaux dissous
dans les eaux de surface continentales**

Rapport bibliographique

J. Canal, N. Bougon, A. Chandesris, M. Coquery

Résumé

L'Union Européenne, à travers la Directive Cadre sur l'Eau (DCE), demande aux états membres d'atteindre le bon état chimique et écologique des masses d'eau d'ici à 2015. Afin d'éviter le déclassement injustifié des stations en raison d'une concentration naturelle élevée en métaux, la DCE autorise la prise en compte des fonds géochimiques en métaux dissous lors de l'évaluation des résultats obtenus au regard des normes de qualité environnementale.

L'objectif de cette étude est d'établir une liste des méthodes utilisées pour identifier les fonds géochimiques en métaux (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn) et de les confronter afin d'en définir leurs limites. Ce rapport s'articule en trois parties. La première recadre l'étude dans son contexte, celui de la DCE. La seconde présente de manière générale la définition d'un fond géochimique en métaux dissous. La dernière expose et détaille les méthodes employées pour identifier des fonds géochimiques. Au cours de notre recherche, nous nous sommes aperçus du manque d'informations sur les fonds géochimiques pour les métaux dissous. C'est pourquoi, nous avons élargi notre recherche sur les méthodes d'identification des fonds géochimiques pour les métaux présents dans les sols, les sédiments, les eaux brutes et les matières en suspension. Cette revue a permis de constater que les méthodes sont peu nombreuses. La plus utilisée consiste à mesurer les métaux dans des échantillons prélevés dans un bassin versant non-anthropisé ; cependant de telles zones d'étude sont rares. De plus, la mesure des métaux à des niveaux de concentration très faibles (niveaux trace) nécessite des méthodes d'analyse performantes avec des limites de quantification suffisamment basses, telles que l'ICP-MS ou le CV-AFS pour le Hg. Ce rapport souligne également l'influence de l'échelle d'application d'une méthode sur la précision des concentrations des fonds géochimiques estimés ; ainsi, une étude à large échelle ne permet pas de détecter les anomalies géochimiques locales.

Ce rapport servira de support à la réalisation d'un guide méthodologique en vue de l'identification des fonds géochimiques des métaux dissous dans les eaux de surface continentales métropolitaines.

Mots clés (thématique et géographique) :

Fond géochimique, métaux dissous, Directive cadre sur l'eau, norme de qualité environnementale, eaux de surface, France.

Revue des méthodes de détermination du fond géochimique pour les métaux dissous dans les eaux de surface continentales

Rapport bibliographique

J. Canal, N. Bougon, A. Chandesris, M. Coquery

1. Contexte et objectifs

La notion de « valeurs de référence » est indispensable à l'étude des sciences environnementales. Les valeurs de référence permettent d'estimer et de quantifier l'impact des activités humaines sur l'environnement. Par abus de langage et commodité, le terme de « concentration de fond » est souvent utilisé au lieu de « valeurs de référence ».

La question de la qualité des eaux et du contrôle des apports de contaminants d'origine anthropique dans les milieux aquatiques est au cœur des préoccupations écologiques européennes. En 2000, à travers la directive cadre sur l'eau (2000/60/CE), l'Union Européenne a établi un cadre pour la protection des eaux de surface, des eaux souterraines et des eaux côtières. Un contrôle de l'état chimique et écologique des eaux est demandé aux Etats membres. Ce contrôle est notamment basé sur la comparaison des niveaux de concentrations d'une sélection de substances chimiques mesurés dans les milieux aquatiques à des normes de qualité environnementale (NQE). D'après l'arrêté du 25 janvier 2010 (MEEDDM, 2010), 4 métaux sont classés comme substances prioritaires de l'état chimique (Ni, Cr, Pb, Hg) et 4 autres métaux sont définis comme polluants spécifiques de l'état écologique (As, Cd, Cu, Zn). Ces 8 métaux ont des concentrations de fond naturelles qui ne sont pas nulles et qui peuvent varier en fonction de la nature géologique du milieu. Ces concentrations pouvant parfois atteindre des niveaux élevés, la DCE autorise leur prise en compte dans les eaux de surface. En effet, d'après la directive européenne du 16 décembre 2008 (EC, 2008) établissant des 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 ; (...) ».

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. Cependant, la connaissance actuelle des fonds géochimiques des métaux dissous dans les eaux de surface est insuffisante pour une application concrète de ce concept.

Notre étude s'inscrit dans ce contexte de la surveillance chimique dans les eaux de surface continentales et s'intéresse aux 4 métaux prioritaires de l'état chimique et aux 4 polluants métalliques spécifiques de l'état écologique dans les eaux de surface continentales en France (métropole). Les concentrations de ces métaux en phase dissoute (filtration <0,45 µm) sont à contrôler et à comparer aux NQE.

Cette étude porte sur trois ans. L'objectif général est de définir, pour l'application de la DCE en France, une méthodologie d'identification¹ des fonds géochimiques des métaux dissous. La première étape consiste, à partir d'une recherche bibliographique, à identifier les méthodes existantes pour déterminer un fond géochimique en métal dissous dans les eaux de surface continentales. La seconde étape est l'identification des zones prioritaires de travail sur des bassins versants à risque de dépassement pour un ou plusieurs des métaux ciblés. Un travail d'enquête, notamment auprès des Agences de l'Eau, permettra de localiser les zones à risque afin de définir des fonds géochimiques lorsque cela s'avère nécessaire, et non pas à l'échelle de l'ensemble des stations en France, pour des raisons de coût et de faisabilité évidentes. La troisième étape est l'acquisition de données de qualité suffisante sur les métaux sélectionnés dans des eaux de surfaces identifiées comme « de référence ». Pour ce faire, un cahier des charges sera élaboré, puis testé sur des zones « pilotes ». Les résultats obtenus permettront de finaliser la méthodologie proposée pour identifier les fonds géochimiques, et de discuter de son réalisme pour une application plus générale sur les stations où des dépassements sont mesurés.

Le présent document, en trois parties, est la synthèse bibliographique. La première partie présente les définitions relatives à la notion de fond géochimique ainsi que le contexte réglementaire de la DCE. La seconde partie présente tout d'abord les travaux antérieurs réalisés sur le sujet ; puis expose, à partir d'une revue bibliographique approfondie (couverture nationale et internationale), les différentes méthodes de détermination du fond géochimique actuellement disponibles, pour les différentes matrices et échelles, dans le cas particulier des métaux dissous dans les eaux continentales. Les données existantes de fonds géochimiques pour les métaux dissous en France sont aussi recensées et discutées. La troisième partie est une réflexion issue des informations collectées dans les deux premières parties.

2. Définition du fond géochimique et prise en compte dans la DCE

2.1. Différents termes et définitions trouvés dans la littérature scientifique

Dans un souci de compréhension et afin d'éviter toutes confusions, nous utiliserons dans ce rapport la dénomination « fond géochimiques » à la place de « bruit de fond ».

Dans la littérature scientifique, de nombreux termes et définitions sont employés pour décrire le « fond géochimique ». Les termes les plus fréquemment rencontrés sont les suivants : valeur seuil, bruit de fond naturel, concentration de fond naturelle, fond naturel, fond géochimique, niveau de fond naturel, concentration naturelle, fond ambiant, fond préindustriel ou pré-anthropique. Ces différents termes sont rattachés à des matrices bien définies. Par exemple, « fond préindustriel » s'emploie couramment pour décrire les concentrations mesurées sur une carotte de sédiment.

¹ L'identification d'un fond géochimique d'un métal dissous est la détermination de la valeur de la concentration de fond géochimique de ce métal en phase dissoute.

La figure 1 illustre les principaux termes employés et pouvant être rassemblés sous la notion de fond géochimique pour les sols (« bruit de fond » selon l'auteur) (Daniau, 2008).

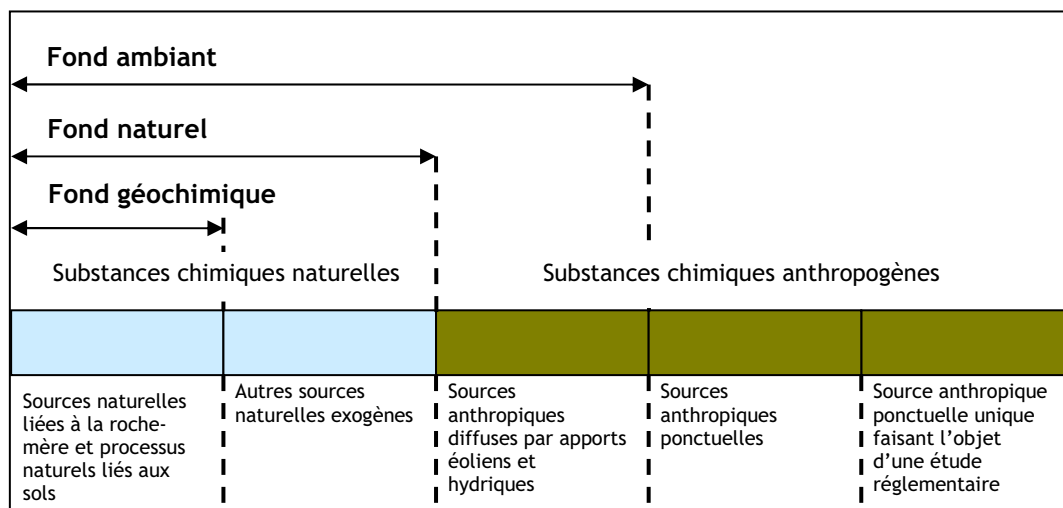


Figure 1 : Principaux termes employés et rassemblés sous la notion de «fond géochimique» pour les sols, modifié d'après Daniau et al. (2009).

Les définitions du « fond géochimique » issues de la recherche bibliographique sont répertoriées dans le tableau 1. Les idées sont partagées quant à la définition du fond géochimique. Certains auteurs font une distinction entre le « fond géochimique » et le fond naturel (Daniau et al., 2009, fig.1), considérant le « fond géochimique » comme issu seulement de l'érosion et de l'altération de la roche-mère. D'autres considèrent le « fond géochimique » comme provenant de l'ensemble des sources naturelles (Meybeck, 1998) ou de concentrations naturelles soumises à une très faible pression anthropique (AMPS, 2004). De plus, des distinctions existent suivant la matrice considérée ou encore l'origine des sources naturelles (strictement issue de la roche-mère ou de l'ensemble des processus naturels). On constate que le nombre de définitions sur les fonds géochimiques augmente à partir de l'année 2000, date à laquelle la DCE est parue. On remarque une évolution entre la plus ancienne des définitions (Hawkes and Webb, 1962) qui exclue les altérations naturelles et humaines et celle proposée par l'AMPS (2004) qui tolère une très faible influence anthropique. Sur la base de ces différents travaux, trois critères ressortent pour déterminer le fond géochimique : la nature de la matrice (eau, sédiment, sol, roche...) ; l'origine des apports naturels des éléments étudiés (altération de la roche mère, volcanisme...) ; et la prise en compte ou non des apports anthropiques.

En résumé, il n'existe pas de définition générique du fond géochimique. La définition du fond géochimique proposée selon Meybeck (1998) définit le fond géochimique naturel en métaux dissous comme étant « la concentration naturelle en métaux dissous issue de l'altération des roches, de l'érosion et des retombées de poussières naturelles ». En réalité, il est difficile d'observer un fond géochimique strictement issu de processus naturels exempt de tout impact anthropique. Par exemple, les retombées de particules atmosphériques ne sont jamais d'origine strictement naturelle. En pratique, il est donc quasi impossible de mesurer un fond géochimique naturel ; par contre un fond géochimique « pseudo-naturel » est identifiable. C'est pourquoi nous proposons ici de définir un fond géochimique (« pseudo-naturel ») comme **la concentration naturelle en métaux dissous issue de l'altération des roches, de l'érosion et des retombées de poussières naturelles et anthropiques**. Une définition similaire du fond géochimique est proposée par AMPS (2004).

A différencier :

Il est essentiel de distinguer le **fond géochimique « pseudo-naturel »** en métaux de la **concentration ambiante**.

La concentration ambiante dépend de la nature géologique du bassin versant et des sources anthropiques diffuses par apports éoliens et hydriques.

Tableau 1 : Définitions du « fond géochimique » pour différents milieux classées par ordre chronologique

Date	Définition du « fond géochimique »	Références
1962	L' abondance normale d'un élément provenant du matériau terrestre vierge .	(Hawkes and Webb, 1962)
1990	La teneur de base naturelle .	(Pfannkuch, 1990)
1998	Le « niveau de fond naturel » provient de toutes sources naturelles (altération chimique et érosion mécanique des roches superficielles, érosion, apports souterrain, les apports atmosphériques d'origine marine, volcanique ou terrestre.)	(Meybeck, 1998)
2000	Le fond naturel géochimique est une mesure relative pour différencier la concentration naturelle d'un élément ou d'un composé de celle soumise à une influence anthropogénique.	(Matschullat et al., 2000)
2003	La concentration de fond d'un élément est la concentration d'un élément ou d'un composé dans un compartiment environnemental avant des additions anthropogéniques significatives .	(UK Environment Agency, 2003)
2004	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)
2007	« L'introduction des métaux dans les eaux de surfaces dans les sols et dans les sédiments peut être le fait de processus naturels (érosion et altération puis transport de dépôts à l'échelle de bassins versants ...). Cette part de métaux provenant des processus naturels d'altération et d'érosion est appelée « fond géochimique ». »	(Baqué, 2006)
2008	Le fond géochimique correspond à la composition chimique finale des roches (mères) résultant de toute leur histoire géologique sur des millions d'années.	(Baize, 2008)
2008	Sources naturelles liées à la roche-mère et aux processus naturels liés aux sols (morphogénèse, pédogénèse, cycle biogéochimique).	(Daniau et al., 2009)
2009	« Le bruit de fond naturel est la concentration métallique dans la fraction dissoute ou teneur métallique des matières en suspension ou des sédiments dans les sites de référence non influencés par les activités humaines. »	(Thévenot et al., 2009)
2010	« Le fond géochimique est la concentration naturelle d'un élément, d'une molécule, ou d'un ion, d'un milieu particulier (eaux, sols, sédiments, roches, etc...) ; « naturel » signifie d'origine principalement géologique, sans effet d'apport anthropique . »	(Salpeteur and Angel, 2010)
2011	« Fond géochimique naturel : concentration naturelle en un élément, en un composé ou en une substance dans un milieu donné , en absence de tout apport extérieur spécifique tel que l'activité humaine. »	MEDDTL http://www.developpement-durable.gouv.fr/spip.php?article&id_article=21009

2.2. Sources et spéciation des métaux dans les eaux de surfaces continentales

2.2.1. Sources

Un grand nombre des métaux sont présents dans la croûte terrestre et les roches à l'état de traces ($<100 \mu\text{g.g}^{-1}$) et se retrouvent dans la composition chimique des eaux (sous forme de complexes, ions libres, hydroxydes, oxydes ...). La présence naturelle des métaux dans les eaux est due à l'altération des roches et à l'érosion, aux émissions volcaniques, à la diffusion des aérosols naturels provenant du sol et de la mer (Sigg et al., 2006). De plus, les activités humaines sont sources de pollution métallique (industrie, agriculture, urbanisme) et modifient la distribution et les formes chimiques sous lesquelles ils sont présents dans l'environnement (Miquel, 2001). Ces apports d'origine anthropique ont parfois de lourdes conséquences sur l'environnement et la santé humaine.

Cas particulier des mines :

Des fonds géochimiques élevés sont attendus dans les formations géologiques riches en minéraux. En effet, les mines sont situées sur des sites dont la géologie est riche en métaux et qui génèrent une concentration métallique élevée dans les eaux de surface à proximité (exhaures de mines).

Les rejets des mines liés à l'exploitation sont d'origine strictement anthropique. On considère dans ce cas qu'une exhaure de mines n'est pas un fond géochimique.

En résumé, un fond géochimique élevé existe sur les zones minières mais les exhaures de mines sont exclusivement d'origine anthropique.

2.2.2. Spéciation des métaux dans le milieu aquatique

Les éléments métalliques sont présents dans l'eau sous différentes formes chimiques : ions libres, complexes, hydroxydes, argiles, etc. Ces différentes formes chimiques des métaux dépendent des caractéristiques physico-chimiques du milieu (température, dureté, présence de matière organique, de cations, d'autres métaux, etc.).

Par exemple, les métaux dissous peuvent précipiter en cas de changements de pH ou de conditions redox, ce qui peut être le cas au niveau des zones de confluences de cours d'eau. Autre exemple, à mesure que le cours d'eau grandit, la concentration en carbone organique dissous augmente ; ceci permet la formation de complexes stables entre les métaux et la matière organique. Par ailleurs, par l'activité bactérienne, les conditions peuvent devenir anoxiques et réductrices ; les métaux tendent alors à précipiter sous forme de sulfures métalliques (Le Goff and Bonnomet, 2004).

Un métal dans l'eau est présent dans deux formes principales : le métal particulaire et le métal dissous.

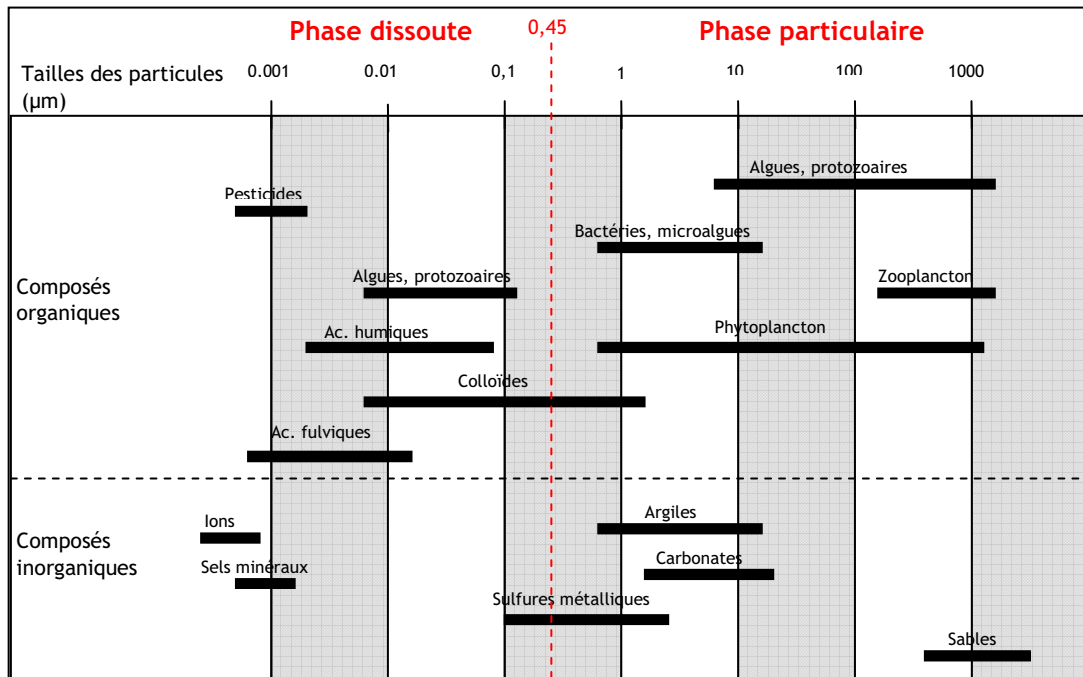


Figure 2 : Distribution des particules et solutés dans les eaux en fonction de leur taille (Buffle and Van Leeuwen, 1992)

La figure 2 montre que la fraction « dissoute » (définie opérationnellement par filtration à travers une membrane de porosité inférieure à 0,45 µm) comprend une grande diversité de composés chimiques. Les métaux dissous se retrouvent liés aux acides humiques et/ou fulviques, aux composés inorganiques tels que les ions chlorures présents en solution, mais aussi aux colloïdes de petite taille. Les métaux particulaires se trouvent associés aux microorganismes et aux composants inorganiques tels que les argiles, les sables, les sulfates métalliques, les hydroxydes et les carbonates.

Il est important de souligner l'influence des matières en suspension (MES) sur la concentration totale en métaux. La répartition des concentrations d'un métal entre phase dissoute et particulaire dans les eaux de surface (ex : rivières) est le résultat des interactions du métal avec les MES. La concentration en MES, et ainsi la concentration en métal particulaire (exprimée en µg/L), varie fortement en fonction du débit et de la qualité physico-chimique de l'eau. La partition du métal entre les deux fractions dépend de la concentration en MES et aussi de la capacité du métal à s'adsorber sur les particules. Cette partition entre concentrations en métal dissous et particulaire est exprimée à l'aide d'une constante appelée coefficient de partage ou de partition (K_d) :

Equation 1 :

$$K_d = \frac{[\text{Métal}]_{\text{particulaire}}}{[\text{Métal}]_{\text{dissous}}}$$

$[\text{Métal}]_{\text{particulaire}}$: Concentration (µg/kg) en métal dans la phase particulaire (MES ou sédiment)
 $[\text{Métal}]_{\text{dissous}}$: Concentration (µg/L) en métal dans la phase dissoute (eau filtrée à 0,45 µm)

2.3. Biodisponibilité des métaux dans les eaux de surface continentales

Pour que les métaux présents dans les différents compartiments de l'environnement exercent un effet sur les organismes vivants, ils doivent être sous une forme chimique ayant la capacité d'atteindre les cibles biologiques. En d'autres termes, il est nécessaire qu'ils soient biodisponibles. Il existe dans la littérature plusieurs définitions de la biodisponibilité. Certains auteurs considèrent qu'un métal est biodisponible s'il est assimilable par les organismes, pour d'autres il faut en plus qu'il soit susceptible d'induire un effet (Bonnomet et al., 2004).

Classiquement, la détermination des normes de qualité dans l'eau s'effectue à partir de résultats d'essais d'écotoxicité réalisés en laboratoire. Dans les conditions de laboratoire, la majeure partie du métal se trouve sous forme dissoute. La totalité du métal introduit dans le milieu d'essai est alors considérée comme biodisponible.

Comme décrit précédemment, un métal peut être présent dans les eaux de surface sous différentes formes dissoutes mais seulement une fraction des métaux dissous (ions libres hydratés, certaines espèces inorganiques et organiques) est biodisponible. La concentration de cette fraction dépend du contexte géologique et de la qualité physico-chimique du milieu (pH, dureté...). La DCE définit des NQE pour les concentrations en métaux dissous à ne pas dépasser pour protéger l'environnement et la santé humaine (voir section 2.4). Par précaution, on assimile les métaux de la fraction dissoute à la fraction biodisponible dans la comparaison aux valeurs des NQE.

2.4. La prise en compte du fond géochimique dans la DCE

2.4.1. Contexte réglementaire

La Directive Cadre sur l'Eau (2000/60/CE) établit le cadre de la politique commune à mettre en place afin de rétablir ou maintenir le bon état écologique et chimique des eaux en Europe d'ici 2015. Cela se traduit notamment par la surveillance des substances prioritaires. Les objectifs de la DCE consistent notamment à déterminer si les masses d'eaux sont en conformité ou non avec les NQE. Les masses d'eau constituent le référentiel cartographique élémentaire de la DCE et servent d'unité d'évaluation de la qualité des eaux. L'article 2 de la DCE spécifie qu'une NQE correspond à « la concentration d'un polluant ou d'un groupe de polluants dans l'eau, les sédiments ou le biote qui ne doit pas être dépassée, afin de protéger la santé humaine et l'environnement ». Ceci implique que cette valeur protège à la fois les organismes pélagiques, les organismes benthiques, les prédateurs des organismes aquatiques, et la santé humaine (respect des normes pour l'eau potable et des denrées destinées à l'alimentation humaine). La détermination des NQE nécessite donc de prendre en compte les dangers sur l'ensemble de la chaîne trophique (Bonnomet et al., 2004).

La surveillance des masses d'eau en France est mise en œuvre par les Agences de l'Eau selon l'arrêté du 25 janvier 2010. Cette surveillance impose 12 mesures par an sur toutes les stations du réseau de contrôle de surveillance (RCS) pour les quatre métaux prioritaires (Cd, Pb, Hg et Ni) et 4 mesures par an sur 25% des stations du RCS pour les métaux spécifiques (As, Cu, Cr et Zn). Ce suivi permet, par station, de calculer une concentration moyenne annuelle pour chaque métal et de la comparer à leur NQE respective.

Les NQE sont basées sur le calcul de concentration sans effet prévisible sur l'environnement (PNEC) (Coquery et al., 2005). La PNEC est estimée à partir de tests écotoxicologiques effectués en laboratoire. Ces tests déterminent une valeur seuil au dessus de laquelle la substance a un effet sur l'environnement (Boucheseiche et al., 2002). La PNEC induit la notion de « risque ajouté » proposée par Struijs et al. (1997) et modifiée par Crommentijn et al. (2000). Dans le cas des métaux, la méthode du risque ajouté tient compte des concentrations naturelles (ou fonds géochimiques) en métaux et propose de déterminer l'apport anthropique à ne pas dépasser comme expliqué dans l'encadré ci-après.

NQE pour les métaux et prise en compte des fonds géochimiques :

Actuellement, les concentrations de fonds géochimiques étant indisponibles et par précaution, les NQE sont assimilées aux PNEC :

$$\mathbf{NQE = PNEC}$$

Si le fond géochimique est défini, alors il peut être pris en compte pour calculer les NQE :

$$\mathbf{NQE = C_{fg} + PNEC}$$

Les NQE seraient alors définies comme étant la somme de la concentration du fond géochimique en métaux dissous (C_{fg}) et de la concentration maximale ajoutée dans le milieu de façon anthropogénique (PNEC).

La méthode de calcul des NQE est basée sur deux hypothèses :

- Les espèces vivantes peuvent s'adapter à leur environnement et notamment aux concentrations naturelles en métaux qui peuvent être variables.
- Les apports anthropiques en métaux sont toxiques pour les espèces vivantes.

Ces hypothèses sont discutables mais compte tenu des connaissances actuelles, cette approche est la plus réaliste (Alvarez et al., 2006).

Au niveau européen, la DCE a fixé les NQE pour l'ensemble des substances prioritaires (EC, 2008 ; MEDDTL, 2010). Les NQE des 4 métaux de l'état écologique ont été fixées au niveau national (EC, 2008 ; MEEDDM, 2010). Dans la pratique, le fond géochimique n'est pas pris en compte pour la définition des NQE car les connaissances dans ce domaine sont insuffisantes à ce jour. Les NQE sont donc les valeurs minimales des différentes PNEC mesurées en laboratoire pour chacun des compartiments (eau, sédiments, biote et santé humaine).

Le tableau 2 regroupe les NQE à comparer aux valeurs moyennes annuelles (NQE-MA) pour les 8 métaux étudiés dans ce rapport (Cd, Zn, Pb, Hg, Ni, As, Cu et Cr) et aux concentrations maximales admissibles (NQE-CMA) pour les 4 métaux prioritaires de l'état chimique (Cd, Hg, Pb et Ni).

L'état chimique des eaux de surface est vérifié par rapport aux concentrations des substances prioritaires mesurées sur les eaux brutes (non filtrées), à l'exception des métaux pour lesquels la DCE préconise leurs mesures sur la fraction dissoute. La fraction dissoute est obtenue par filtration à 0,45 µm, comme spécifié dans le rapport du BRGM sur l'estimation des fonds géochimiques (Ghestem et al., 2008).

La DCE autorise la prise en compte des fonds géochimiques en métaux dans le cas où les concentrations mesurées ne sont pas en conformité avec les NQE (EC, 2008; MEEDDM, 2010). Dans ce cas, il faudrait tout d'abord soustraire la concentration du fond géochimique en métaux dissous aux concentrations moyennes annuelles (CMA) de la station évaluée ; puis l'on pourra comparer cette valeur aux NQE.

Tableau 2 : NQE-MA et NQE-CMA des 4 métaux prioritaires de l'état chimique (Cd, Hg, Ni et Pb) et des 4 métaux-polluants spécifiques de l'état écologique (As, Cu, Cr et Zn) pour les eaux de surface continentales (MEEDDM, 2010)

Métaux	Dureté de l'eau (mg CaCO ₃ /L)		NQE-MA* (µg/L)	NQE-CMA** (µg/L)
Cd	Classe 1	<40	≤ 0,08	≤ 0,45
	Classe 2	40 à <50	0,08	0,45
	Classe 3	50 à <100	0,09	0,6
	Classe 4	100 à <200	0,15	0,9
	Classe 5	≥200	0,25	1,5
Pb	Aucune influence de la dureté de l'eau sur la spéciation des métaux		7,2***	Sans objet
Hg			0,05	0,07
Ni			20***	Sans objet
Zn	<2,4		3,1	-
	>2,4		7,8	-
As	Aucune influence de la dureté de l'eau sur la spéciation des métaux		4,2	-
Cu			1,4	-
Cr			3,4	-

* NQE-MA : Norme de qualité environnementale - moyenne annuelle

** NQE-CMA : Norme de qualité environnementale – concentration maximale admissible

*** Valeur en cours de discussion pour révision

2.4.2. Schéma d'évaluation de l'état chimique et écologique en tenant compte des concentrations de fond géochimique en métaux dissous

La figure 3 présente un schéma conceptuel qui aide à l'évaluation de l'état « chimique » et « écologique » des stations en tenant compte des fonds géochimiques en métaux. Le point de départ de l'évaluation est la vérification du « bon état » ou non de la station en fonction des NQE proposées par la DCE. Le « bon » état chimique et/ou écologique est atteint si les concentrations moyennes annuelles et les concentrations maximales admissibles sont conformes aux NQE de la DCE ; sinon l'état chimique et/ou écologique est « mauvais ».

Dans le cas du « mauvais » état d'un cours d'eau, ce déclassement provient soit d'un apport anthropique, soit d'une concentration élevée du fond géochimique.

La directive fille de 2008 de la DCE précise que les états membres peuvent, en fonction des résultats obtenus au regard des NQE, tenir compte de la biodisponibilité des métaux, de la dureté, du pH et des concentrations de fond géochimique pour les métaux (E.C., 2008). Dans ces conditions, une étude approfondie des connaissances du site et une collecte de données sur le fond géochimique en métaux dissous sont nécessaires pour confirmer ou discriminer une contamination. En rappel, notre étude concerne seulement la question de l'identification des fonds géochimiques en métaux dissous et ne considère donc pas la question de la biodisponibilité.

Dans le cas où une source anthropique de contamination est identifiée, la station est définitivement classée en « mauvais état ». Dans le cas contraire, une étude approfondie est nécessaire si l'on souhaite identifier le fond géochimique. La première étape consiste à faire une étude préliminaire bibliographique (étude géologique, articles et rapports scientifiques) pour identifier le fond géochimique. La recherche bibliographique peut suffire à identifier le niveau du fond géochimique, sinon une campagne de mesures est nécessaire.

Si le fond géochimique a pu être déterminé, il est alors possible de définir l'état « chimique » (ou « écologique ») de la station. Pour ce faire, il faut soustraire la concentration du fond géochimique en métaux dissous aux concentrations moyennes annuelles (CMA) de la station évaluée ; puis l'on pourra comparer cette valeur aux NQE.

Dans le cas contraire, il est conseillé de définir l'état de la station comme « mauvais ».

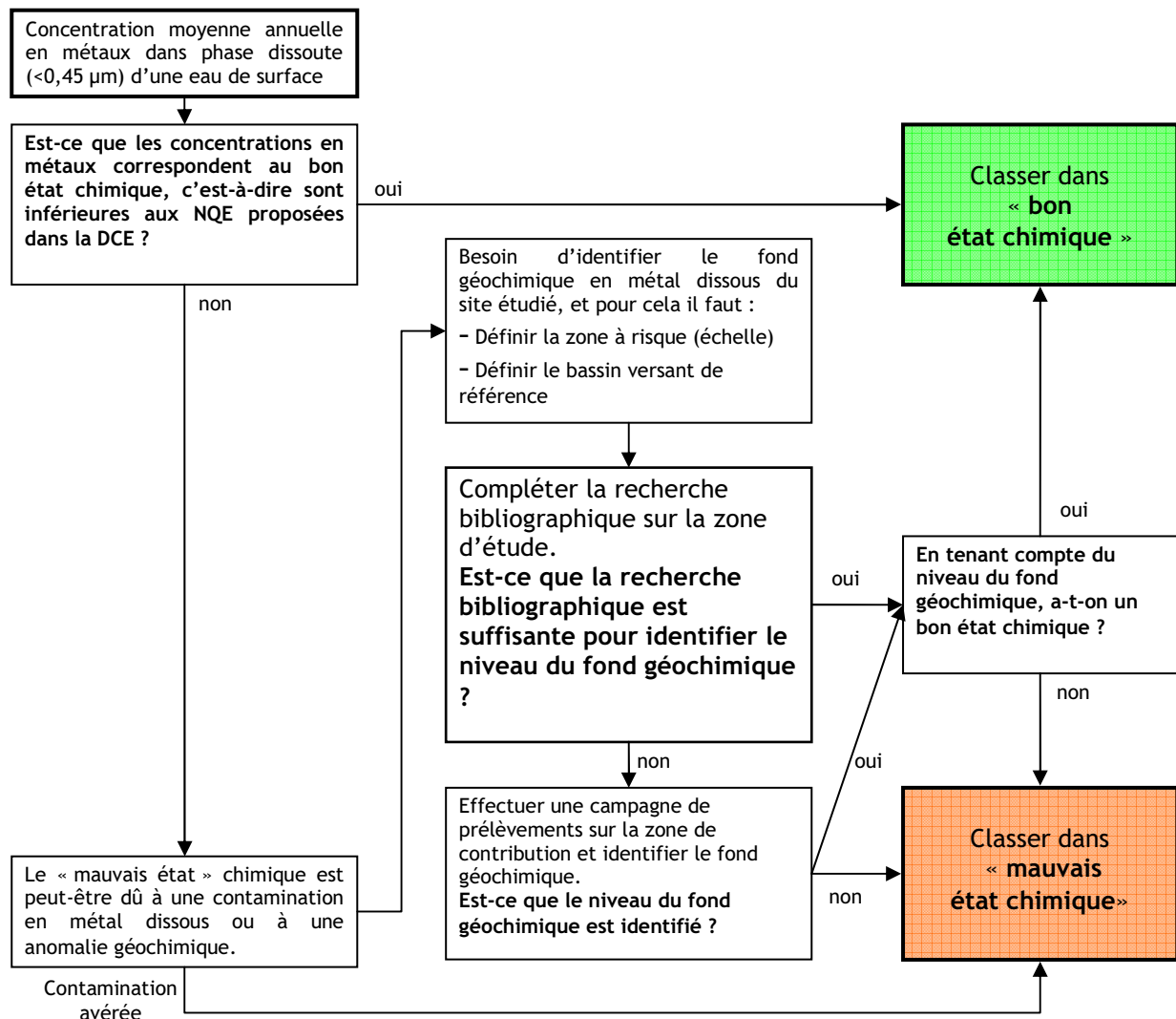


Figure 3 : Schéma d'évaluation du « bon » ou « mauvais » état chimique et/ou écologique d'une station, avec prise en compte des concentrations de fond géochimique en métaux dissous pour les eaux de surface continentales

Synthèse :

- Le fond géochimique pour les métaux dissous est **la concentration naturelle en métaux dissous** issue de l'altération des roches, de l'érosion et des retombées de poussières naturelles (volcanismes, aérosols naturels, ...) intégrant une faible part anthropique.
- Les métaux d'origine anthropique proviennent principalement des industries métallurgiques, de l'extraction des minerais, des activités agricoles, des émissions d'origine urbaine.
- Une fraction des métaux dissous dans les eaux est assimilable par les organismes, c'est-à-dire **biodisponible**.
- Les métaux ciblés par la DCE au niveau européen ou national sont :
 - Les métaux prioritaires de l'état chimique : **le nickel, le plomb, le mercure et le cadmium**.
 - Les polluants spécifiques métalliques de l'état écologique : **l'arsenic, le cuivre, le zinc et le chrome**.
- Pour préserver l'environnement et la santé humaine, la DCE définit des NQE qui sont les concentrations limites au-delà desquelles une station est en « mauvais » état chimique et/ou écologique.
- Actuellement, les concentrations de fonds géochimiques étant indisponibles et par précaution, les NQE sont assimilées aux PNEC :

NQE = PNEC

- Si la conformité aux NQE n'est pas respectée lors de l'évaluation, la DCE autorise la prise en compte des fonds géochimiques pour évaluer l'état des masses d'eau. Dans ce cas, il faudrait tout d'abord, soustraire la concentration du fond géochimique en métaux dissous aux concentrations moyennes annuelles (CMA) de la station évaluée ; puis l'on pourra comparer cette valeur aux NQE.
- Un schéma d'évaluation du « bon » et du « mauvais » état chimique et/ou écologique des masses d'eau en tenant compte des fonds géochimiques est proposé (Figure 3).

3. Méthodes de détermination du fond géochimique pour les métaux

Cette partie résume les études antérieures traitant des méthodes de détermination des fonds géochimiques, détaille la méthode suivie pour notre recherche bibliographique, puis expose les résultats de cette recherche et une synthèse des méthodes répertoriées.

3.1. Travaux antérieurs

Trois séries de documents ont servi de point de départ à notre étude sur les méthodes de détermination des fonds géochimiques pour les métaux dissous dans les eaux de surface continentales, afin de mieux orienter notre recherche bibliographique. Il s'agit des textes réglementaires de la DCE (EC, 2000, 2008, 2009 ; MEEDDM, 2010), l'étude de l'AMPS² (AMPS, 2004) et les rapports du BRGM sur l'identification des zones à risque de fond géochimique élevé en éléments traces dans les cours d'eau et les eaux souterraines (Blum et al., 2006; Brenot et al., 2006; Brenot et al., 2007a; Brenot et al., 2008; Brenot et al., 2007b; Brenot et al., 2007c; Brenot et al., 2007d; Brenot et al., 2007e; Sonney et al., 2005). La DCE définit le contexte réglementaire, tandis que les études de l'AMPS et du BRGM sont des rapports techniques sur la thématique des fonds géochimiques. Nous présentons dans cette partie une synthèse de ces deux études.

3.1.1. Le rapport de l'AMPS¹ (Analysis and Monitoring of Priority Substances)

Le rapport de l'AMPS (AMPS, 2004) est le résultat d'une consultation et d'une discussion d'un groupe d'experts européens sur l'analyse et la surveillance des substances prioritaires définies dans la DCE, en particulier les 4 métaux de l'état chimique (Ni, Cd, Hg et Pb). Ce document n'exprime pas nécessairement l'opinion de la commission européenne. Ce rapport est une compilation des conseils techniques d'experts sur les aspects analytiques et de surveillance relatifs aux pollutions chimiques des eaux de surface.

Une partie de ce rapport est consacrée à la description des méthodes permettant d'établir un fond géochimique en métaux dissous. Le principe des différentes méthodes de détermination d'un fond géochimique recensées par l'AMPS sont synthétisées avec leurs principaux avantages et inconvénients dans le tableau 3.

Une autre partie de ce document porte sur la synthèse de discussions sur la détermination de fonds géochimiques de référence à prendre en compte pour l'évaluation de l'état chimique pour toute l'Europe. Des valeurs de fond géochimique pour les métaux dissous ont ainsi été calculées, notamment à partir des données du FOREGS (Salminen et al., 2005), puis proposées comme valeurs de fond géochimique par défaut applicables à toute l'Europe. Après plusieurs réunions de concertations, le groupe d'experts a conclu que l'application de ces valeurs de fond géochimique par défaut est en réalité impossible. En effet, ces valeurs définies à l'échelle européenne ont une variabilité beaucoup trop élevée, démontrant ainsi

² Analysis and Monitoring of Priority Substances, Groupe d'experts européen sur l'application de la DCE (travaux réalisés entre 2001 et 2004).

que le choix d'une valeur de fond géochimique par défaut s'avère problématique et difficilement applicable à l'échelle des bassins versants nationaux voire à l'échelle de sous-bassins.

C'est la raison pour laquelle la responsabilité de la détermination de valeurs de fonds géochimiques repose désormais sur chacun des états membres.

Tableau 3 : Méthodes de détermination des concentrations de fonds géochimiques en métaux dissous dans les eaux de surface proposées par l'AMPS (2004)

Méthode de détermination des fonds géochimiques en métaux dissous A partir de :	Principe	Avantages	Inconvénients
Zone non-anthropisée	Mesurer les concentrations de fond géochimique en métaux dissous directement sur le site certifié non-anthropisé.	•Concentration représentative pour des sites à petite échelle (locale).	•Les précautions pour déterminer un site non-anthropisé sont assez lourdes
Données sur les eaux souterraines	Estimer les concentrations de fond géochimique à partir des banques de données des programmes de surveillance (ex : ADES pour la France)	•Quantité significative des données de surveillance des eaux souterraines •Les mesures faites sur la phase dissoute peuvent être additionnées aux MPA (Maximum Permissible Addition) •Les eaux souterraines sont protégées des dépôts aériens particuliers anthropiques •Les métaux dissous dans les eaux souterraines sont issus du sous-sol géologique contrairement aux cas des eaux de surface	•Les eaux souterraines ne sont pas protégées des pressions anthropiques issues de l'infiltration des eaux dans le sol •Le temps de contact avec la géologie du sous-sol est plus long que celui des eaux de surface, par conséquent les concentrations en métaux dissous des eaux souterraines ne sont pas représentatives des eaux de surface
Séries de données spatiales sur du long terme	Estimer les concentrations de fond géochimique à partir de l'évaluation de séries de données spatiales ou temporelles	•L'information temporelle permet de définir le niveau indicatif maximal de la concentration de fond géochimique •Les concentrations de fond géochimique de certaines régions peuvent être basées sur les concentrations de fond géochimique d'autres régions de l'Europe, si ces régions ont les mêmes caractéristiques géologiques et géochimiques	•L'information temporelle ne permet pas de discriminer la part anthropique
Partage avec des sédiments ou de la matière en suspension	Estimer les concentrations de fond géochimique à partir des coefficients de partage (Kd)	•Estimation facile à réaliser	•L'incertitude trop grande sur les concentrations calculées due aux incertitudes des coefficients de partage •L'approche sous-entend que le système rivière est en équilibre, mais c'est rarement le cas
Modèles géochimiques	Estimer les concentrations de fond géochimique grâce aux modèles de calculs géochimiques	•Estimation des concentrations de fond géochimique en fonction de la connaissance de la géologie locale	•Résultats trop incertains

3.1.2. Etudes sur l'identification des zones à risque de fond géochimique élevé en éléments traces dans les cours d'eau et les eaux souterraines (BRGM)

Les études du BRGM sur l'identification des zones à risque de fond géochimique se concentrent sur les éléments traces, considérés comme toxiques ou indésirable par la directive « Eau potable » 98/60/CE et par son décret d'application en droit français (n°1220 du 20 décembre 2001). Ces éléments sont : Ar, Ba, Cd, Cr, Hg, Cu, Ni, Pb, Zn, Sb, Al, Ag, Fe et Mn.

Une première étude a été réalisée sur le bassin Rhône Méditerranée & Corse sur l'identification des zones à risque de fond géochimique élevé en éléments traces (Blum et al., 2006; Brenot et al., 2006; Sonney et al., 2005). Les travaux ont ensuite été étendus aux 5 autres bassins en métropole : Adour-Garonne, Artois-Picardie, Loire-Bretagne, Rhin-Meuse et Seine-Normandie (Brenot et al., 2007a; Brenot et al., 2007b; Brenot et al., 2007c; Brenot et al., 2007d; Brenot et al., 2007e).

L'objectif de ces études était d'identifier les zones à risque de fond géochimique élevé en éléments traces pour les six grands bassins de France. Le travail du BRGM a consisté à recueillir des données, les interpréter et délimiter les zones à risque. Il s'est déroulé en 3 étapes de façon similaire pour les 6 zones d'étude :

- Première phase : **Faire une synthèse bibliographique** en recueillant des données et informations disponibles. Le but de cette synthèse était de créer un inventaire le plus exhaustif possible sur les niveaux de référence géochimiques des hydrosystèmes du bassin. Ce travail a permis de rassembler un maximum de données à partir des **bases de données existantes en 2005**. Les bases de données utilisées étaient les suivantes :

- Pour les eaux souterraines : la base de données ADES.
- Pour les eaux de surface : le réseau RNB (Réseau national de bassin ; données issues des agences de l'eau et centralisées à l'OIEau), le réseau de référence (mise en place DCE 2004/08), l'inventaire exceptionnel réalisé par les Agences de l'eau au cours de l'année 2005 et le FOREGS (Salminen et al., 2005).
- Pour les sédiments : le réseau RNB (données issues des agences de l'eau et centralisées à l'OIEau) et le FOREGS.
- Pour les sols : la base de données Analyse de Terre (BDAT, réalisée en liaison avec les chambres d'agriculture), la base de données des analyses de l'ADEME, les données issues de Corinne Land Cover et la base de données du BRGM sur les indices miniers et l'inventaire des gisements miniers.

- Deuxième phase : **Interpréter les données brutes existantes**. L'ensemble des informations et données recueillies sont géo-référencées sur des supports cartographiques pertinents de façon à identifier les secteurs à risque de concentrations naturelles élevées en éléments métalliques dans les cours d'eau, les bassins versants et les eaux souterraines. Ce travail consiste à traiter et à analyser statistiquement les données recueillies. Les étapes sont :

- Etape 1 : éliminer des doublons dans les bases de données
- Etape 2 : corriger les erreurs systématiques liées aux unités des données
- Etape 3 : faire un traitement statistique des données pour chaque station d'échantillonnage (valeur minimale, valeur maximale, moyenne et écart-type)

- Etape 4 : éliminer les stations de prélèvement où des erreurs non corrigées ont été identifiées
- Etape 5 : corriger les erreurs d'unité non systématiques (après traitement statistique ; les valeurs minimales quantifiées ne sont pas du même ordre de grandeur que le seuil de quantification de l'élément considéré, les erreurs d'unités sont corrigées)

Suite aux deux premières phases, les bases de données recueillies et traitées ont permis de constituer 4 bases de données : ESU qui rassemble les données des eaux de surface, ESO qui rassemble les données des eaux souterraines, Mines et Carto qui rassemblent tous les supports cartographiques.

- Troisième phase : **Délimiter les zones à risque de fond géochimique élevé**. Les quatre bases de données constituées ont permis de délimiter les zones à risque de fond géochimique élevé. Les zones identifiées sont qualifiées par trois niveaux de confiance (faible, moyen et élevé) en fonction de la pertinence des données disponibles.

Les rapports réalisés par le BRGM constituent une base de travail tout à fait pertinente pour notre étude. En effet, ils permettent de mieux cibler les zones à étudier sur un plan géographique et d'identifier les métaux pour lesquels le fond géochimique est élevé. Les conclusions principales sont présentées pour chaque bassin dans le tableau 4.

Les données de la base ADES sur les eaux souterraines (www.eaufrance.fr), utilisées comme une des sources de données principale, concernent l'analyse des éléments traces ; elles correspondent soit à une valeur quantifiée (concentration comprise dans le domaine de validité de la mesure), soit à un seuil de quantification (concentration mesurée inférieure à la limite de quantification). Les concentrations en métaux des eaux souterraines peuvent être considérées comme des concentrations naturelles s'il n'y a pas de pressions anthropiques locales. Elles ont l'avantage d'être préservées de toutes pollutions aériennes, mais restent vulnérables aux pollutions diffuses dans le sol (AMPS, 2004). Cependant les données ADES utilisées présentent des limites en terme de seuils analytiques. Les limites de quantification de la base ADES pour les métaux sont généralement plus élevées que celles préconisées par la DCE (EC, 2009), voire même plus élevées que les NQE pour Cr, Cu, Hg et Zn. Ces limites de quantification correspondent aux valeurs seuils pour les eaux destinées à la consommation humaine. En conséquence, on peut affirmer que certaines zones à risque de fonds géochimiques élevé n'ont pas été identifiées par manque de données quantifiées.

La prospection du BRGM sur les données des eaux de surface est moins fournie que celle concernant les eaux souterraines. Cette différence s'explique par la difficulté à obtenir des données exploitables malgré l'existence de plusieurs sources pour ces données. Dans le cas du réseau RNB, du réseau de référence et de l'inventaire exceptionnel, ce problème est lié à des seuils analytiques trop élevés et au fait que les analyses étaient réalisées jusque récemment sur des eaux brutes (non filtrées). Les analyses sur la fraction dissoute du nouveau réseau de surveillance mis en œuvre pour l'application de la DCE (i.e., RCS et RCO³ ; opérations de prélèvements et d'analyses commanditées par les agences de l'eau) datent en effet seulement de 2009 voire 2010. Les données de qualité chimique des eaux de réseaux à grande échelle qui ont été recensés sont : les données issues du réseau national de bassin (RNB) ; l'inventaire exceptionnel de 2005 dont l'objectif était de sélectionner les

³ RCS : réseau de contrôle de surveillance ; RCO : réseau de contrôle opérationnel.

substances pertinentes pour la surveillance des milieux aquatiques en vue de la mise en œuvre de l'arrêté du 30 juin 2005 ; le réseau de référence qui a été mis en place dans le cadre de la mise en œuvre de la DCE (EC, 2004) ; et les données du FOREGS (atlas géochimique européen). Les auteurs des rapports du BRGM ont constaté que le niveau de confiance sur les données disponibles était généralement faible, sauf pour le FOREGS dont les mesures ont été réalisées avec des méthodes performantes et des seuils analytiques très faibles.

Le tableau 4 présente les conclusions de l'étude menée sur les zones à risque de fond géochimique élevé en métaux par le BRGM sur les six grands bassins (Adour-Garonne, Artois-Picardie, Loire-Bretagne, Rhin-Meuse, Seine-Normandie et Rhône-Méditerranée & Corse). Il présente également la synthèse des conclusions sur la localisation des zones à risque de fond géochimique élevé ou faible dans les eaux de surface. Les résultats de cette partie sont regroupés en trois catégories : les zones de fond géochimique élevé avec leur niveau de confiance, les zones avec un fond géochimique faible sans niveau de confiance et les cas où il a été impossible de statuer. On constate dans cette étude que les zones à risque de fond géochimique élevé en métaux auxquelles le BRGM a attribué d'un niveau de confiance sont peu nombreux (généralement 2 métaux par grand bassin, excepté pour le bassin RM&C avec 7 métaux).

Concernant les métaux ciblés dans notre étude, un risque de **fond géochimique élevé avec un niveau de confiance élevé** dans les eaux de surface a été aussi sous forme de carte défini pour :

- Cr dans le bassin aquitain et le Massif Central (Adour-Garonne),
- As dans le Massif Armoricaire et le Massif Central (Loire-Bretagne),
- As et en Cd dans les Vosges (Rhin-Meuse),
- As dans la région de Chambéry et en As, Zn, Ni et Pb dans la montagne Noire (Rhône-Méditerranée & Corse).

De plus, des **fonds géochimiques faibles** en métaux ont été répertoriés seulement dans un tableau, mais **sans niveau de confiance attribué**, dans les cas suivants :

- Cd, Cu, Pb et Zn sur tout le bassin Adour-Garonne,
- Cr, Cu et Zn sur tout le Bassin Artois-Picardie,
- Cu et Zn sur tout le bassin Loire-Bretagne,
- Cr, Cu et Zn sur tout le bassin Rhin-Meuse,
- As, Cd, Cr, Cu et Zn dans le Morvan et la Bourgogne (Seine-Normandie).

Cependant, l'étude menée par le BRGM n'a pas permis de statuer pour Hg et Ni sur l'ensemble de la France (métropole). Ceci est expliqué par la mauvaise qualité analytique des données (LQ trop élevées pour Hg) et également par le manque de données. De plus, cette étude n'a pas permis d'identifier les fonds géochimiques en métaux sur tout le territoire. Ceci s'explique également par le manque de données de qualité et dans l'incapacité de corroborer les conclusions obtenues à partir des différentes bases de données disponibles.

En résumé, les rapports du BRGM mettent en avant le manque de données de qualité en métaux dissous dans les eaux de surface ; ces informations sont donc insuffisantes pour l'identification précise des zones à risque de fond géochimique élevé pour les eaux de surface en France. Les auteurs ont aussi utilisé des données des concentrations en métaux dans les sédiments et dans les eaux souterraines pour aider à délimiter ces zones ; cependant le niveau de confiance des résultats obtenus est variable selon les régions et les métaux (Tableau 4). Cette étude a permis de faire un « état des lieux » sur les bases de données consultées et de réfléchir sur les performances analytiques des méthodes nécessaires pour l'obtention de données permettant l'identification des fonds géochimiques.

Rappelons que cette étude a été menée en 2005 et de ce fait les bases de données utilisées sont antérieures à cette date.

Tableau 4 : Compilation des conclusions des rapports du BRGM sur l'identification des zones à risque de fond géochimique élevé en éléments traces dans les cours d'eau et les eaux souterraines des six grands bassins français (métropole)

Bassin	Conclusion de l'étude	Métaux dans les eaux de surface pour lesquels l'étude a défini un niveau de confiance ou n'a pas permis de statuer*
Adour-Garonne	<p><u>Pour les eaux souterraines :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Concentrations naturellement élevées en As et F dans les Pyrénées - Concentrations naturellement élevées en As, Zn, F et Pb dans le Massif Central - Concentrations naturellement élevées en As, B, F et Pb pour le bassin aquitain <p><u>Pour les eaux de surface :</u> Deux zones à risque ont été délimitées : l'une pour le F et Cr dans la partie ouest des Monts de Lacaune et de la Montagne Noire ; et l'autre pour le Cd dans la partie sud-ouest du Massif Central</p>	<p>Niveau de confiance moyen pour les concentrations de fond géochimique élevé en Cr dans le bassin aquitain et le Massif Central</p> <p>Fond géochimique faible en Cd, Cu, Pb et Zn sur tout le bassin et également en Cr pour les HER 1, 11, 13, 19 et 21.</p> <p>Impossible de statuer pour Ag, Ba, Hg, Ni, Sb et Se dans les Pyrénées et le Massif Central Impossible de statuer pour Ag, Cr, Ba, Hg, Ni, Sb, Se et B dans le bassin aquitain</p>
Artois-Picardie	<p><u>Pour les eaux souterraines :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Concentrations naturellement élevées en Ni et F dans la nappe de Craie <p><u>Pour les eaux de surface :</u> Constatation d'un manque de données sur cette région lié au contexte anthropique ; le rapport préconise de nouvelles dispositions d'acquisition de données en matière de fond géochimique</p>	<p>Impossible de statuer pour Ag, B, Ba, Hg, Ni, Sb et Se sur tout le bassin Artois-Picardie.</p> <p>Fond géochimique faible pour Cr, Cu et Zn sur tout le bassin</p> <p>Qualité des données insuffisante pour As et Pb. Quantité de données insuffisante pour tous les éléments.</p>
Loire-Bretagne	<p><u>Pour les eaux souterraines :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Concentrations naturellement élevées en As, F, Pb et Zn pour la région du Massif Central - Concentrations naturellement élevées en As, Ba, F et Se dans le sud du bassin Parisien <p><u>Pour les eaux de surface :</u> pour la région du Massif Armoricaïn, le niveau de confiance est très faible pour tous les métaux, sauf pour l'As et le Pb, ainsi les auteurs ne s'avancent pas sur les risques de fond géochimique élevé.</p>	<p>Niveau de confiance élevé pour As dans le Massif Armoricaïn et le Massif Central excepté niveau de confiance faible pour As dans le Massif Central Sud (HER 3). Niveau de confiance moyen pour Pb dans le Massif armoricaïn.</p> <p>Fond géochimique faible en Cu et en Zn sur tout le bassin et également en Cr pour les HER 9, 12, 20 et 21 et en Pb dans le Sud du bassin parisien (HER 9)</p> <p>Impossible de statuer pour As, Ba, Hg, Ni, Sb et Se dans tout le bassin Loire-Bretagne, et pour Se dans le sud du bassin Parisien (HER 9)</p>
Rhin-Meuse	<p><u>Pour les eaux souterraines :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Concentrations naturellement élevées en As, F et Ba dans les Vosges - Concentration naturellement élevée en As dans la région de Sundgau (sud de l'Alsace) <p><u>Pour les eaux de surface :</u> Concentrations naturellement élevées en As et Cd dans le massif Vosgien.</p>	<p>Niveau de confiance élevé pour As et faible pour le Cd dans les Vosges Niveau de confiance moyen pour As dans les plaines d'Alsace (HER 18) et les côtes Calcaires est (HER 10).</p> <p>Fond géochimique faible en Cr, Cu et Zn sur tout le bassin sauf en Cd en Alsace (HER 18), dans les côtes calcaires Est (HER 10) et les Ardennes (HER 22). Fond géochimique faible en As dans les Côtes Calcaires Est et les Ardennes.</p> <p>Impossible de statuer pour Ag, Ba, Hg, Ni, Sb et Se dans les Vosges, Alsace (HER 18), les grès et calcaires du Trias, le Jurassique et le socle ardennais. Impossible de statuer pour tous les éléments dans le Rhin et l'aval de L'Ille et la Lague.</p>

*Les métaux pour lesquels des niveaux de confiance ont été attribués ont tous des concentrations de fond géochimique élevé

Bassin	Conclusion de l'étude	Métaux dans les eaux de surface pour lesquels l'étude a défini un niveau de confiance ou n'a pas permis de statuer*
Seine-Normandie	<p><u>Pour les eaux souterraines</u> :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Concentrations naturellement élevées en As, F et Pb pour la région du Morvan - Concentration naturellement élevée en Pb pour les régions de la Bourgogne et Champagne - Concentrations naturellement élevées en F et Se pour le centre du bassin parisien - Concentrations élevées en F et As pour le Cotentin et la plaine de Caen <p><u>Pour les eaux de surface</u> : les niveaux de confiance sont faibles, les auteurs du rapport ne se prononcent pas</p>	<p>Fond géochimique faible en As, Cd, Cr, Cu et Zn dans le Morvan (HER 10) et la Bourgogne et Champagne (HER 9) et également en As et Cr pour dans le centre du bassin parisien, Normandie et Picardie (HER 9) et le Cotentin et la plaine de Caen (HER 12)</p> <p>Impossible de statuer dans :</p> <p>La Bourgogne et la Champagne pour Ag et Hg Le centre du Bassin Parisien pour Ag, Cd, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Se et Zn La Normandie, la Picardie, la Perche pour Ag, Cd, Hg, Ni, Sb et Se Le Cotentin et la plaine de Caen pour Ag, Ba, Hg, Ni, Sb et Se</p>
Rhône-Méditerranée & Corse	<p><u>Pour les eaux souterraines</u> :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Concentrations naturellement élevées en Ba, Cu et F dans les régions de socle - Concentrations naturellement élevées en As et Sb dans les massifs cristallins des Alpes externes, de la Corse alpine, du Massif Centrale et des Pyrénées <p><u>Pour les eaux de surface</u> :</p> <p>Les niveaux de confiance sont faibles donc impossible de statuer de façon rigoureuse quant aux zones à risque</p>	<p>Niveau de confiance élevé dans :</p> <p>La région de Chambéry pour As et Sb La montagne noire pour As, Zn, Ni et Pb La région Alès pour Ba</p> <p>Niveau de confiance moyen dans :</p> <p>Les Vosges Sud pour As et Ba Le Dauphiné pour As, Ni et Ba Les Alpes (Savoie) pour Ba Les Pyrénées et la région d'Alès pour As et Ba La Corse alpine pour Sb</p> <p>Niveau de confiance faible dans :</p> <p>Les Vosges pour Sb Les Alpes (Savoie) pour le Ni Les Pyrénées, la Montagne Noire, la Corse du Sud et la région d'Alès pour As, Sb et Ba La Côte-d'Azur pour As, Ba et Sb</p> <p>Concernant les autres métaux, il n'a pas été possible de statuer sur leurs niveaux de fond géochimique.</p>

*Les métaux pour lesquels des niveaux de confiance ont été attribués ont tous des concentrations de fond géochimique élevé

3.2. Méthodologie de la recherche bibliographique

Cette partie présente la méthodologie utilisée pour la recherche bibliographique sur les méthodes d'identification des fonds géochimiques.

Les portails de ressources utilisés sont les suivant : Web of Sciences[®], Scopus[®] et Bibliovie[®]. La recherche nécessite un choix de mots-clés pour obtenir les articles les plus appropriés. Ces mots clés doivent se trouver dans le titre et/ou le résumé de l'article. Pour affiner la recherche, l'utilisation d'une équation de recherche bibliographique avec le système « and (et), or (ou) et not (non) » permet de réduire le nombre d'articles. Par exemple, le terme « *water framework directive* » utilisé avec Scopus[®] permet d'obtenir 2569 articles référencés. Puis, en proposant l'équation « *water framework directive and background* », le résultat de la recherche se réduit à 122 articles. La recherche est ainsi plus efficace et ciblée.

Les mots-clés en anglais sont : *Background, natural background levels, geochemistry background, EU water framework directive, metals, dissolved metals, freshwater, sediments, trace elements, surface water, metal mobility, cadmium, lead, nickel, mercury.*

Les mots-clés en français sont : *Fond, niveaux naturels de fond, fond géochimique, directive cadre sur l'eau, métaux, métaux dissous, eau douce, sédiments, éléments trace, eau de surface, mobilité des métaux, cadmium, plomb, nickel, mercure.*

En complément des portails précédemment cités, nous avons utilisé la base de documentation interne du Cemagref qui donne accès à des ouvrages scientifiques et autres rapports.

3.3. Classification des références bibliographiques retenues

Ce travail a permis de constituer une base bibliographique non-exhaustive de 66 références scientifiques (articles, rapports, ouvrages). Les méthodes d'estimation du fond géochimique sont peu nombreuses pour un type de matrice donné (sédiments, sols, matières en suspension, eau phase dissoute).

Les travaux de l'AMPS et du BRGM apportent aussi des données essentielles pour la poursuite de notre étude.

Ces références ont été compilées dans un tableau présenté en Annexe 2. Ce tableau est conçu pour mettre en évidence les informations contenues dans les articles et les rapports qui ont été classées en plusieurs catégories comme explicité ci-après. Il permet ainsi de recenser et d'accéder assez rapidement aux informations essentielles sur les fonds géochimiques contenues dans les articles de référence.

Le tableau est construit en 7 catégories expliquées ci-après :

Référence :

Cette catégorie recense la référence de l'article, du rapport ou de l'ouvrage étudié.

L'objectif :

Cette catégorie informe sur l'objectif spécifique de l'article ou du rapport.

La zone géographique :

Cette catégorie renseigne sur le ou les lieux d'étude de la référence (le nom du grand bassin, nom du cours d'eau, l'aire du bassin versant étudié et le contexte géologique).

Le type de pression :

Cette catégorie indique les différents types de pressions anthropiques (agricoles, industrielles, urbaines, ...) détectés sur le site de l'étude.

La méthodologie :

Cette catégorie indique la méthodologie utilisée par les auteurs pour déterminer le fond géochimique. Elle inclue les détails suivants :

- Le principe de la méthode
- Les différents types de matrice étudiés
- La date de prélèvement
- La description de l'échantillonnage (par exemple : nombre d'échantillons en fonction des différentes stations)
- La stratégie d'échantillonnage
- La ou les méthodes d'analyse employées (par exemple, le type d'appareil employé pour les mesures, ICP-MS, ...)
- L'estimation de l'effort d'échantillonnage (+ : petit effort / ++ : moyen effort / +++ : grand effort)
- Les métaux étudiés
- La ou les méthodes de calcul et les types de présentations de résultats

Commentaires :

Cette catégorie renseigne sur :

- la conclusion de l'étude
- la fiabilité de la méthode de détermination des fonds géochimiques
- si l'objectif fixé par les auteurs a été atteint

Références rattachées

Cette catégorie rattache à une référence détaillée d'autres références exposant la même méthodologie d'identification des fonds géochimiques.

3.4. Synthèse des méthodes

Cette partie présente les données recueillies par la recherche bibliographique. Les résultats sont présentés en trois parties. Les parties 3.4.1. et 3.4.2. exposent les méthodes utilisées pour la détermination des fonds géochimiques en fonction des différentes matrices et en fonction des différentes échelles d'étude, respectivement. La partie 3.4.3. rappelle les exigences en termes de qualité des données et présente les données existantes sur les fonds géochimiques sur la matrice Eau, fraction dissoute, en France.

3.4.1. Méthodes de détermination des fonds géochimiques en fonction des différentes matrices

Le tableau 5 présente les différentes matrices étudiées dans les références répertoriées. Ce tableau est présenté en deux grandes parties avec une colonne « Eau » qui regroupe les différentes matrices aqueuses (eau douce, eau marine et eau souterraine), une seconde colonne « sédiment » qui regroupe les différentes matrices de type sédiment (sédiment de rivière, marin, ...) et enfin, deux colonnes avec les matrices « roches » et « sols ».

Dans le cadre de notre étude, la recherche bibliographique s'est concentrée tout d'abord sur les références traitant des métaux dissous dans les eaux de surface continentales (voir dans le tableau 5, la colonne « eau douce filtrée à 0,45 µm » équivalent à la fraction dissoute) en France. Constatant que les articles sur les eaux douces filtrées étaient rares pour la France (9 % de nos références), nous avons étendu notre étude au niveau international. Les

références sur les métaux dissous dans les eaux douces au niveau mondial représentent ainsi 23 % de notre base bibliographique.

Dans le but de constituer une base bibliographique rigoureuse et d'approfondir nos connaissances en matière de méthodes d'identification des fonds géochimiques, nous avons orienté notre collecte de données sur des méthodes d'identification de fond en métaux sur d'autres matrices (sédiments de rivière, MES, eaux brutes, sol, ...). Les travaux effectués sur ces matrices sont beaucoup plus nombreux que pour les eaux douces filtrées. L'abondance des connaissances s'explique par une expérience beaucoup plus ancienne. On remarque que la part d'articles la plus élevée concerne la matrice « sédiment de rivière » (37 %).

Notre recherche bibliographique montre que les méthodes d'identification des fonds géochimiques ne sont pas très diversifiées. Les différentes méthodes sont présentées ci-après en fonction des types de matrices.

Tableau 5 : Distribution des références bibliographiques référencées sur les fonds géochimiques en fonction des matrices étudiées au niveau mondial et français - les différentes classes de matrice (total %) : eau (40 %), sédiment (32 %), sol (22 %) et roche (6 %) (Cf. Annexe 1 pour une liste détaillée).

	Matrices										
	Eau					Sédiment				Sol	Roche
	Eau douce			Souterraine	Marine	Rivière	Estuaire	Lacustre	Marin		
	Filtrée (<0,45 µm)	Brute	MES								
Nombre de références, exprimé en pourcentage (n total =66)	23%	11%	23%	15%	6%	37%	5%	2%	3%	22%	6%
Nombre d'études sur des sites français avec des données chiffrées, exprimé en pourcentage (n total=66)	9%	10%	17%	10%	2%	18%	0%	2%	2%	13%	5%

▪ Les sédiments :

Le tableau 6 présente les méthodes utilisées avec leurs avantages et inconvénients pour déterminer les fonds géochimiques des métaux dans les matrices de type sédiment. Il présente 4 méthodes d'identification. Le carottage est une méthode qui permet de construire un profil temporel de l'évolution des concentrations en métaux dans les sédiments (Ribolzi et al., 2002). Cette technique a l'avantage de s'affranchir de la part anthropique en mesurant les concentrations au plus profond de la carotte. Une autre méthode consiste simplement à échantillonner des sédiments de surface dans un site non-anthropisé (Remy et al., 2003). Cette méthode garantit l'obtention des concentrations naturelles ; une variante de cette méthode, proposée par Coynel et al. (2009), permet de tenir compte du contexte géologique

dans l'estimation des concentrations de fond. Enfin, la dernière méthode consiste à collecter des données sur les concentrations de référence (fond géochimique) des sédiments à partir de base de données existantes et de données collectées dans la littérature, à les trier en fonction de critères prédéfinis et à créer une nouvelle base de données sur lesquelles des traitements statistiques sont appliqués (Brenot et al., 2007a).

Tableau 6 : Méthodes pour déterminer les fonds géochimiques des métaux dans les matrices de type sédiment (principe, avantages et inconvénients)

Méthodes	Références	Principe	Avantages	Inconvénients
Le carottage	(Ribolzi et al., 2002)	Le principe du carottage consiste à prélever une colonne de sédiment à l'aide d'un carottier sans modifier l'ordre de dépôt des sédiments au fil du temps. Cette technique permet ainsi d'obtenir des concentrations antérieures à l'ère industrielle et donc des concentrations naturelles du site d'échantillonnage.	<ul style="list-style-type: none"> • Obtention de concentrations préindustrielles • Mise en œuvre réalisable 	<ul style="list-style-type: none"> • Nécessité de multiplier le nombre de carottes afin d'obtenir une bonne représentativité du fond géochimique
Prélever des sédiments de surface dans une zone non-polluée	(Remy et al., 2003)	Identifier un bassin versant qui ne soit pas impacté par les activités anthropiques et qui soit un bassin versant contributif de la zone étudiée. L'échantillonnage des sédiments s'effectue en surface sur les premiers centimètres.	<ul style="list-style-type: none"> • Absence de perturbations anthropiques • Echantillonnage accessible 	<ul style="list-style-type: none"> • Bassin versant non impacté pas toujours localisable • Vérifier que le bassin versant soit représentatif de la zone d'étude
Couplage entre mesures de métaux et de surfaces géologiques	(Coynel et al., 2009)	Cette méthode consiste à pondérer les concentrations en métaux des sédiments prélevés aux différentes sources des petits affluents du bassin versant étudié avec les surfaces géologiques (exprimées en pourcentage) du même bassin versant. Les sources sont considérées non-anthropisées.	<ul style="list-style-type: none"> • Prise en compte de la part géologique du bassin versant 	<ul style="list-style-type: none"> • Multitude de points d'échantillonnage nécessaire sur toute la surface du bassin
Utiliser des données préexistantes	(Brenot et al., 2007a)	Le principe est d'utiliser les concentrations identifiées comme fond géochimique. Elles peuvent être issues de rapports, articles scientifiques, inventaires exceptionnels ou de banques de données publiques consultables. Ce recueil de données est ensuite traité statistiquement pour définir un fond géochimique.	<ul style="list-style-type: none"> • Pas d'échantillonnage • Faible coût 	<ul style="list-style-type: none"> • La qualité analytique des données n'est pas toujours satisfaisante. • Données pas toujours disponibles pour le site étudié

▪ **Les eaux de surface continentales :**

Le tableau 7 présente les méthodes utilisées avec leurs avantages et inconvénients pour déterminer les fonds géochimiques des métaux dissous dans les matrices de type eau.

Pour déterminer un fond géochimique en métaux dans les eaux de surface continentales, seules 4 méthodes ressortent de notre recherche bibliographique. La première méthode consiste à prélever dans un bassin versant qui n'est pas impacté par les activités anthropiques, et qui est contributif et représentatif de la zone étudiée ; par exemple, Casiot et al., (2009) ont appliqué cette méthode sur une zone minière. La seconde méthode reprend le même principe que la première, mais les concentrations ont été calculées en tenant

compte du débit sur chaque site (Grosbois et al., 2009). Cette approche permet de prendre en compte les variations saisonnières sur un cours d'eau (variabilité de débit, transports des métaux) qui peuvent influencer les concentrations des fonds géochimiques. La troisième méthode consiste à mesurer les concentrations à la source du cours d'eau pour garantir de l'absence d'une part anthropique ; par exemple, dans l'étude de Wu et al. (2009) le fond géochimique en métal dissous est assimilé à la concentration en métal dissous mesurée dans des cours d'eau contributifs et non-contaminés du réseau hydrique étudié. La dernière méthode employée est celle qui a été utilisée par le FOREGS. Elle présente une mise en perspective géographique de données issues d'une campagne européenne exceptionnelle (Salminen et al., 2005).

On constate à travers cette revue des différentes méthodes, que la stratégie la plus directe pour identifier un fond géochimique est d'utiliser un bassin versant de référence. Or, la difficulté est de localiser un bassin versant de référence représentatif de la zone d'étude pour définir un fond géochimique. Ce site doit en effet répondre à de nombreux critères de sélection : non-anthropisé, même géologie ou géologie proche du site étudié....

Tableau 7 : Méthodes pour déterminer les fonds géochimiques des métaux dissous dans les matrices de type eau douce (principe, avantages et inconvénients)

Méthodes	Références	Principe de la méthode	Avantages	Inconvénients
Prélever des échantillons d'eau dans une zone non-polluée	(Casiot et al., 2009)	Identifier un bassin versant qui ne soit pas impacté par les activités anthropiques et qui soit un bassin versant contributif de la zone étudiée	<ul style="list-style-type: none"> Echantillonnage réalisable et rapide Prend en compte les processus chimiques naturels intrinsèques au bassin versant étudié Suivi temporel (5 ans) 	<ul style="list-style-type: none"> Site difficile à localiser Contamination du site par les retombées de poussières issues des activités anthropiques Contexte géologique hétérogène (vérification nécessaire)
Prélever des échantillons d'eau dans une zone non-polluée et calculer les concentrations en tenant compte du débit	(Grosbois et al., 2009)	Identifier un bassin versant qui ne soit pas impacté par les activités anthropiques et qui soit un bassin versant contributif de la zone étudiée. Calculer les concentrations en métaux en tenant compte des débits : $[Me]^* = \frac{\sum_1^i [Me]_i \times Q_i}{\sum_1^i Q_i}$ [Me]* : Concentration calculée [Me] _i : Concentration mesurée le jour i Q _i : Le débit mesuré le jour i	Prise en compte des variations saisonnières des concentrations dans le cours d'eau et donc de la variabilité temporelle (suivi durant 1 an)	<ul style="list-style-type: none"> Nécessité d'un suivi sur du long terme pour obtenir des résultats représentatifs de la zone étudiée et des variations temporelles
Prélever à la source	(Wu et al., 2009)	Identifier le fond géochimique à la source (amont) lors d'une opération de prélèvement ponctuelle	<ul style="list-style-type: none"> Echantillonnage réalisable et rapide Echantillon non-pollué par les activités anthropiques 	<ul style="list-style-type: none"> Ne prend pas en compte les processus chimiques naturels intrinsèques au bassin versant étudié Pas de représentativité temporelle
FOREGS	(Salminen et al., 2005)	L'échantillonnage est fondé sur un découpage de l'Europe en cellules carrées (160 x 160 km) suivant le réseau du Global Network Scheme. Dans chaque cellule, 5 sites sont tirés au hasard pour réaliser un prélèvement ponctuel. Le fond géochimique est déterminé pour 128 éléments et pour différentes matrices à un temps « t ».	<ul style="list-style-type: none"> Large échelle Nombre de sites (d'échantillons) relativement faible. Pour le cas de la France : 120 sites soit 1 site pour 5628 km² Représentation géographique des fonds géochimiques 	<ul style="list-style-type: none"> Incertitude du fond géochimique élevée Représentation géographique moyennement précise Effort d'échantillonnage élevé Pas de représentativité temporelle

3.4.2. Méthodes de détermination des fonds géochimiques pour les métaux dissous des eaux de surface continentales en fonction des différentes échelles

Outre une approche spécifique en fonction des types de matrice, l'échelle spatiale est aussi importante dans la méthode de détermination des fonds géochimiques. On constate que la plupart des études ont été réalisées sur des petits bassins versants, beaucoup plus facilement réalisables qu'une étude à taille régionale ou nationale. Cependant quelques rapports couvrent des échelles plus grandes. C'est le cas des travaux du PIREN-Seine (Thévenot et al., 2009) à l'échelle du grand bassin versant Seine-Normandie, ou encore du projet FOREGS à l'échelle européenne et nationale (De Vos et al., 2006; Salminen et al., 2005).

Le tableau 8 compare les méthodes d'identification des fonds géochimiques à différentes échelles. On constate que la seule approche utilisée consiste à mesurer des concentrations en métaux dissous dans des sites non-pollués. On en conclut que cette approche n'est pas limitée par l'échelle imposée par l'étude. Cependant, plus l'échelle est large, plus on perd en précision. Par exemple, l'étude du FOREGS s'étend à l'échelle européenne et ne permet la mise en évidence de petits secteurs ayant une anomalie géochimique (Reimann, 2005 ; Salpeteur et Angel, 2005). La figure 4 présente les études du tableau 8 triées en fonction de leurs échelles.

Tableau 8 : Synthèse des méthodes de détermination des fonds géochimiques pour les métaux dissous dans les eaux de surface continentales utilisées à différentes échelles

Niveau d'échelle	Référence	Principe de la méthode	Avantages	Inconvénients
Européen	FOREGS (Salminen et al., 2005)	L'échantillonnage est fondé sur un découpage de l'Europe en cellules carrées (160 x 160 km) suivant le réseau du Global Network Scheme. Dans chaque cellule, 5 sites sont tirés au hasard pour réaliser un prélèvement ponctuel. Le fond géochimique est déterminé pour 128 éléments et pour différentes matrices à un temps « t ».	<ul style="list-style-type: none"> • Large échelle • Nombre de sites (d'échantillons) relativement faible. Pour le cas de la France : 120 sites soit 1 site pour 5628 km² • Présentation sous format de cartes • Identification des « fonds géochimiques » pour 128 éléments • Identification des « fonds géochimiques » de différentes matrices (sol, eau filtrée, humus, sédiment de rivière) 	<ul style="list-style-type: none"> • Le résultat n'est pas assez précis et ne prend pas en compte les anomalies géochimiques localisées • Précision faible à moyenne des cartes produites • Effort d'échantillonnage élevé • Pas de représentativité temporelle
National	(Salpeteur and Angel, 2010)	Etude issue du programme du FOREGS. Elle se concentre sur la France.	<ul style="list-style-type: none"> • Identiques à ceux du FOREGS • Analyse plus poussée des données, discriminant les formations géologiques de type socle et sédiment 	<ul style="list-style-type: none"> • Identiques à ceux du FOREGS
National	Rapports du BRGM (Brenot et al., 2007a)	Recherche bibliographique dans le but de déterminer les zones à risque de fond géochimique élevé.	<ul style="list-style-type: none"> • Large échelle • Identification des zones à risque de fond géochimique élevé pour les eaux souterraines et les eaux de surface • Prise en compte systématique de la géologie 	<ul style="list-style-type: none"> • Zones à risque peu précises • Peu de données numériques à comparer aux NQE • Données peu fiables (problème lié aux limites de quantification et qualité insuffisante données) • Les données fiables sur les métaux sont rares
Grand bassin versant	PIREN-Seine (Thévenot et al., 2009)	Déterminer un fond géochimique du bassin de la Seine à partir de plusieurs sites de référence non-anthropisés ; hypothèse d'une géologie homogène sur l'ensemble du bassin	<ul style="list-style-type: none"> • Echelle régionale 	<ul style="list-style-type: none"> • Ne s'applique pas aux bassins versants qui ont un contexte géologique plus complexe (ex : LB, RMC) • Pas d'information sur la méthode de détermination du fond géochimique
Local	(Grosbois et al., 2006)	Identifier un bassin versant qui ne soit pas impacté par les activités anthropiques et qui soit un bassin versant contributif de la zone étudiée ; prise en compte de la variabilité temporelle dans la stratégie d'échantillonnage (suivi durant 1 an).	<ul style="list-style-type: none"> • Prise en compte des variations saisonnières des concentrations dans le cours d'eau et donc de la variabilité temporelle 	<ul style="list-style-type: none"> • Nécessité d'un suivi sur du long terme pour obtenir des résultats représentatifs de la zone étudiée et des variations temporelles
Local	(Casiot et al., 2009)	Utiliser comme site de référence un petit affluent proche de la zone d'étude (bassin versant contributif) t qui ne soit pas impacté par les activités anthropiques.	<ul style="list-style-type: none"> • Prend en compte les zones à risque et les anomalies géochimiques • Convient pour les sites d'anciennes activités minières 	<ul style="list-style-type: none"> • Nécessité de vérifier le contexte géologique

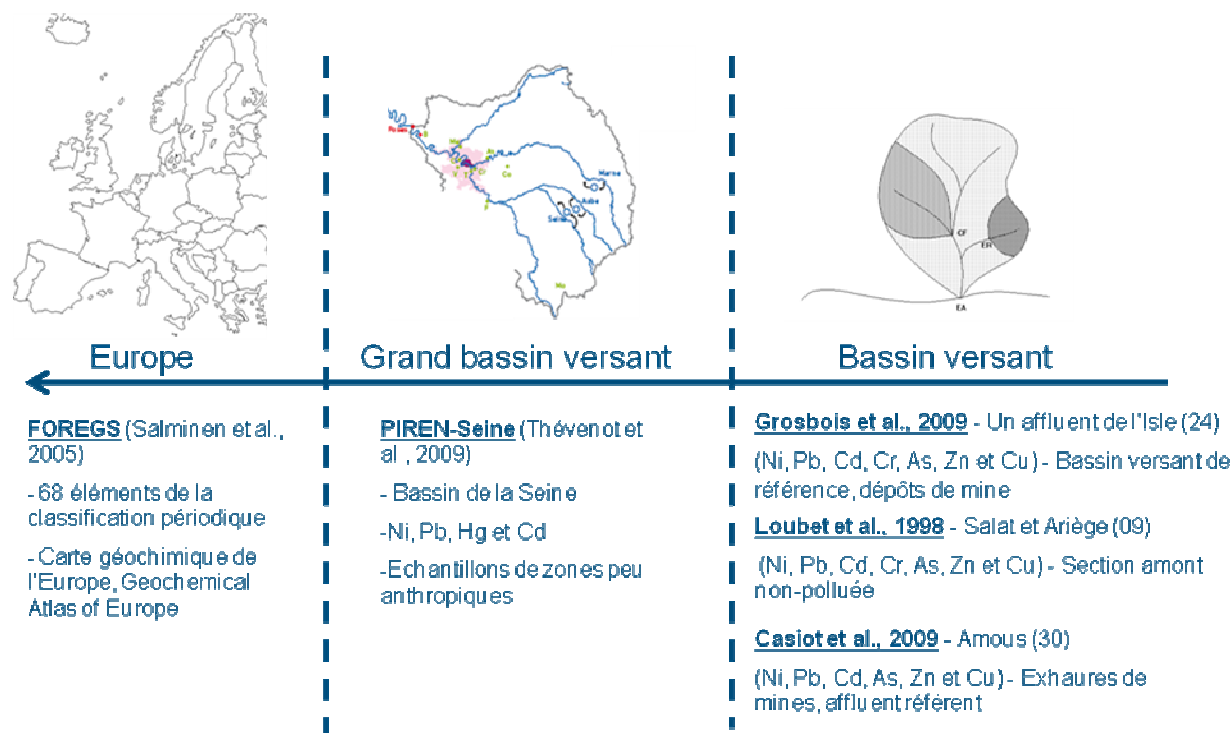


Figure 4 : Classification des études sur la détermination des fonds géochimiques pour les métaux dissous des eaux de surface continentales en fonction de leurs échelles

Définitions

Echelle locale : Echelle d'un bassin versant

Echelle régionale : Echelle des grands bassins versants

Large échelle : Echelle européenne et nationale

L'autre point important du tableau 8 est la confrontation entre échelle et géologie du milieu. Dans l'étude de Salpeteur et Angel (2010), qui reprend les données du FOREGS utilisées pour le secteur France, les valeurs sont présentées en deux classes : celles des zones sédimentaires et celles des zones de socle. C'est également le cas du programme PIREN-Seine. Le bassin parisien présente une géologie relativement homogène (Thévenot et al., 2009), c'est pourquoi l'identification d'un fond géochimique a été extrapolée sur toute la zone. Dans les rapports du BRGM, une approche systématique a été effectuée en fonction de la géologie des zones étudiées. A contrario, Casiot et al. (2009) sur le petit bassin versant de l'Amous (Gard) n'ont pas tenu compte de la géologie. En effet, le bassin versant étudié est composé de deux affluents. L'affluent anthropisé est situé sur du socle, alors que l'affluent de référence (valeurs de fond géochimique) est localisé sur une lithologie de type « sédimentaire ». A ce niveau d'échelle, l'identification des valeurs de référence doit tenir compte du contexte géologique, ce qui n'est pas le cas de l'étude de Casiot et al. (2009), et rend les valeurs de fonds géochimiques obtenus cette étude discutables de ce point de vue.

En résumé, il apparaît que, plus l'étude est réalisée à large échelle, moins la méthode permet de détecter d'anomalies géochimiques locales. Une étude plus locale permet de détecter les anomalies géochimiques mais impose une analyse fine du contexte géologique local.

3.4.3. Qualité des données sur l'identification d'un fond géochimique : cas de données de concentrations de fond géochimique en métaux dissous dans les eaux de surface en France issues de la littérature scientifique

▪ Exigences sur la qualité des données pour l'identification des fonds géochimiques

Les métaux étudiés sont naturellement présents à l'état de trace dans les eaux de surface continentales (voir partie 2.2.). Afin de quantifier les concentrations de fond géochimiques, les seuils analytiques des méthodes utilisées doivent être bas typiquement entre 0,005 et 0,1 µg/L selon les métaux. Ces seuils analytiques sont atteints avec un ICP-MS pour As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn et avec un CV-AFS pour Hg, comme indiqué dans le cahier des charges rédigé par le BRGM (Ghestem et al., 2008) et détaillé dans le tableau 9.

D'après la directive européenne QA/QC (Quality Assurance/Quality Control) de la DCE (EC, 2009), les Etats membres doivent veiller à ce que les critères de performance minimaux de toutes les méthodes d'analyse utilisées pour le suivi des substances chimiques dans les eaux soient d'une part, fondés sur une incertitude de la mesure inférieure ou égale à 50 % ($k = 2$), estimée au niveau des NQE applicables, et d'autre part, sur une limite de quantification inférieure ou égale à une valeur de 30 % des NQE. Le tableau 9 présente les LQ calculées à partir des critères de performance exigés par la DCE à celles obtenues par des laboratoires experts.

Tableau 9 : Comparaison des LQ de métaux dissous calculées à partir de la directive européenne QA/QC (EC, 2009) à celles obtenues par différents laboratoires experts (par CV-AFS pour Hg et par ICP-MS pour les autres métaux)

Métaux	Dureté de l'eau (mg CaCO ₃ /L)	LQ calculées à partir de QA/QC ^a (µg/L)	LQ (FOREGS) ^b (µg/L)	LQ (Aquaref) ^c (µg/L)	LQ (Cemagref) ^d (µg/L)
Cd	<40	≤0,024	0,02	0,02	0,01
	40 à <50	0,024			
	50 à <100	0,027			
	100 à <200	0,045			
Zn	≥200	0,075	0,01	-	0,01
	<2,4	0,93			
Pb	>2,4	2,34	0,05	0,10	0,01
	Aucune influence de la dureté de l'eau sur la spéciation des métaux				
		0,015	0,005	0,1 à 0,5	0,05
		6	0,01	-	0,02
		1,26	0,005	-	0,05
		0,42	0,01	-	0,01
		1,02			

a : QA/QC Quality Assurance / Quality Control (EC, 2009) – 30 % de la NQE

b : (Salminen et al, 2005)

c : http://www.aquaref.fr/substances_validees

d : Cemagref-Lyon (communication personnelle)

e : valeur obtenue avec méthode CV-AFS directe (sans préconcentration).

f : valeur obtenue avec méthode CV-AFS avec ou sans préconcentration, respectivement

Dans le tableau 9, nous constatons que pour les 8 métaux ciblés, les LQ obtenues par les laboratoires experts sont inférieures aux LQ imposées par la directive européenne QA/QC. Les méthodes d'analyse des métaux dissous par ICP-MS et du Hg par CV-AFS (sans préconcentration) ont des seuils analytiques qui répondent aux exigences de la directive QA/QC. Leur utilisation est donc adaptée pour l'évaluation de l'état chimique et écologique des eaux. De plus, l'étude du FOREGS a démontré que les LQ des méthodes mises en œuvre étaient adaptées pour la détermination des fonds géochimiques.

Dans la littérature scientifique, les données en métaux dissous issues de mesures réalisées dans des conditions « propres » (opérations de prélèvement et d'analyse) et avec des appareils de pointe (ICP-MS, CV-AFS) sont considérées, après nos vérifications, comme des données fiables.

L'étude du BRGM a permis de compiler les bases de données du RNB et du réseau de référence jusqu'en 2005. Cette étude a rapporté que les LQ de ces bases de données sont trop élevées pour identifier les fonds géochimiques (mesures sur eau brute ; LQ comprises entre 1 à 5 µg/L selon les éléments en trace, excepté pour le Hg avec une LQ de 0,1 µg/L). Actuellement, seules les bases de données du RCS des années 2009 et 2010 comportent des mesures de métaux dissous. Nous avons débuté le recueil et l'exploitation de ces bases de données (collecte non-finalisée pour 2010) afin de déterminer si les niveaux de LQ correspondent aux exigences requises pour l'identification des fonds géochimiques.

- **Données de fonds géochimiques en France issues de la littérature scientifique**

L'objet de cette partie est de présenter les données, considérées comme fiables, sur les fonds géochimiques en métaux dissous en France trouvées dans la littérature scientifique.

Le tableau 10 présente des données chiffrées fiables de concentrations naturelles en métaux dissous dans les eaux de surface continentales, collectées lors de cette recherche bibliographique. Ces données sont assimilées à des concentrations de fonds géochimiques qui ont été identifiées à des échelles différentes (locale, grand bassin versant et nationale).

De plus, ce tableau présente les deux types de traitement statistique des données (médiane et/ou moyenne arithmétique) effectués dans ces études afin de définir des données de fond géochimique. Il est intéressant de souligner que les études locales présentent les deux approches de calcul ; alors que celles à large échelle présentent soit l'une soit l'autre.

Nous remarquons que sur les six références recensées, aucune ne présente de données sur le Hg dissous.

Ces concentrations en métaux dissous collectées sur toute la France sont du même ordre de grandeur pour les deux méthodes statistiques (moyenne ou médiane), à l'exception de la concentration en arsenic pour un affluent de l'Isle (Haute-Vienne) et en zinc pour l'Amous (Gard). Dans l'étude de Grosbois et al. (2009), la concentration moyenne en arsenic est de 6,0 µg/L (socle), alors que l'ordre de grandeur dans les autres études est d'environ 1,0 µg/L dans le socle et le sédimentaire, c'est-à-dire 6 fois moins. Cette étude est le parfait exemple d'une détection d'anomalie géochimique naturelle en arsenic dans un petit bassin versant. Dans l'étude de Casiot et al. (2009) menée sur une zone minière, la concentration moyenne en zinc dans le cours d'eau de référence (Amous, Gard) est de 32 ± 25 µg/L (sédimentaire), alors que l'ordre de grandeur est de 2,0 µg/L dans une lithologie de type sédimentaire (Salpeteur and Angel, 2010), soit 15 fois plus faible. Cette anomalie est expliquée par les caractéristiques géologiques du site (zone minière).

Tableau 10 : Concentrations de fond géochimique en métaux dissous dans les eaux de surface continentales en France métropolitaine (en µg/L)

Référence	Site	Echelle	Lithologie	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn				
Salpêtre et Angel, 2010 (FOREGS)	France continentale	Nationale	119 échantillons d'eau de surface filtrée prélevés à un instant « t » sur toute la France												
			sédimentaire	min											
				max											
				médiane	0,7	0,010	0,251	0,88		2,5	0,089	2,27			
				moyenne											
			socle	min											
				max											
				médiane	1,0	0,020	0,224	1,07		1,6	0,200	3,27			
				moyenne											
			écart-type	1,4	0,009	0,537	0,46		1,4	1,295	2,48				
Salminen et al., 2005 (FOREGS)	France continentale	Nationale	119 échantillons d'eau de surface filtrée prélevés à un instant « t » sur toute la France												
			sédimentaire + socle**	min	0,0400	0,0020	0,0100	0,3000		0,2300	0,0060	0,7400			
				max	10,0000	0,2640	3,2700	6,1100		10,6200	10,6000	19,5000			
				médiane	0,7300	0,0130	0,2485	0,9600		2,2500	0,1500	2,5600			
				moyenne	1,2669	0,0207	0,3652	1,1928		2,4996	0,3289	3,6638			
				écart-type	1,4593	0,0287	0,4617	0,7905		1,6955	1,0790	3,2367			
				CVR (%)	115	139	126	66		68	328	88			
			Thévenot et al., 2009 (Piren-Seine)	Seine	Grand Bassin Versant	Aucune information sur le nombre d'échantillons, le lieu et la fréquence d'échantillonnage									
						sédimentaire	min								
							max								
médiane															
moyenne	n.d.	0,01					n.d.	n.d.	n.d.	1,9	0,93	n.d.			
écart-type															
Loubet et al., 1998*	Salat (31)	Locale	sédimentaire	n	14	14	14	14		14	14	14			
				min	0,57	0,0134	0,098	0,35		0,06	0,023	1,30			
				max	1,53	0,0272	0,289	1,04		1,59	0,493	3,37			
				médiane	0,82	0,0194	0,140	0,56		0,56	0,078	2,59			
				moyenne	0,89	0,0194	0,163	0,59		0,77	0,123	2,48			
				écart-type	0,030	0,0040	0,060	0,20		0,52	0,134	0,58			
				CVR (%)	34	21	37	34		68	109	23			
Loubet et al., 1998*	Ariège (09)	Locale	socle	n	14	13	14	14		12	14	14			
				min	0,60	0,0025	0,070	0,37		0,17	0,013	0,53			
				max	1,42	0,0101	0,295	0,74		0,78	0,372	2,33			
				médiane	0,74	0,0068	0,134	0,49		0,58	0,049	1,24			
				moyenne	0,85	0,0064	0,137	0,51		0,52	0,088	1,30			
				écart-type	0,27	0,0026	0,059	0,13		0,20	0,102	0,47			
				CVR (%)	32	11	43	25		38	116	36			
Casiot et al., 2009	Amous (30)	Locale	sédimentaire	n	15	20		20		19	18	19			
				min	0,4	0,01		0,02		0,8	0,08	2,6			
				max	15,0	0,59		1,7		2,9	0,95	69			
				médiane	1,1	0,08		0,3		1,1	0,300	33			
				moyenne	2	0,2		0,5		1,4	0,4	32			
				écart-type	4	0,2		0,4		0,70	0,3	25			
CVR (%)	200	100		80		50	75	36							
Grosbois et al., 2009	Le Crassat Rau (affluent de l'Isle) (87)	Locale	socle	n	10	10	10	10		10	10	10			
				min	4,200	0,012	0,524	0,816		0,560	0,140	1,600			
				max	9,100	0,020	0,680	1,180		1,790	0,200	3,140			
				médiane											
				moyenne	6,000	0,017	0,0580	1,140		1,050	0,170	2,170			
				écart-type											

n : nombre de mesures sur le même site

n.d. : non définie

CVR : Coefficient de variation relatif

* Le rapport de Loubet et al. (1998) présente simplement des jeux de données de paramètres physico-chimiques et de concentrations en métaux. Ces données ont subi un traitement statistique de base dont les résultats sont présentés ici.

** calcul des valeurs min, max, médiane, moyenne et écart-type à partir du tableau de données du FOREGS

Synthèse :

- Les méthodes d'identification des concentrations de fond géochimique en fonction des matrices :
 - Les sédiments :
 - 37 % de nos références bibliographiques concernent les sédiments de rivière
 - Les méthodes sont plus faciles à mettre en œuvre
 - Les méthodes les plus utilisées sont le carottage et l'échantillonnage de sédiments de surface sur un site non-pollué
 - Les eaux :
 - Seulement 23 % de nos références bibliographiques concernent les eaux douces filtrées
 - La stratégie la plus utilisée est l'échantillonnage sur une zone non-anthropisée
- Les méthodes d'identification des concentrations de fond géochimique en fonction des échelles :
 - 3 niveaux d'échelle (locale, régionale et large)
 - Le degré de prise en compte du contexte géologique est inversement proportionnel au niveau de l'échelle
 - Plus l'échelle est large plus l'information est globale. Par exemple, à l'échelle européenne les zones possédant une anomalie géologique sont effacées
 - A l'échelle nationale (large échelle), la variabilité des données est importante ce qui traduit l'existence d'anomalies géologiques.
 - A l'échelle nationale, l'étude a été réalisée à un temps « t » et sur plusieurs points ; tandis qu'à l'échelle locale les études ont souvent été réalisées en un seul point et lors d'un suivi temporel.
- Concentrations chiffrées de fond géochimique en métaux dissous dans les eaux continentales en France (9 % de nos références)
 - Pas de données pour le Hg
 - Très peu de données sur les autres métaux
 - Données traitées par deux approches statistiques pour le calcul du fond : la médiane et/ou la moyenne arithmétique
 - A large échelle, différence notable entre les valeurs de fond géochimique en métaux dissous issues d'une lithologie de type sédimentaire ou de type socle
 - Large variabilité des valeurs médiane de fond géochimique observée à large échelle
 - Anomalies détectées uniquement au niveau local (ex : As, Zn)
- De manière générale, une donnée de qualité pour identifier les valeurs de fond géochimique doit être quantifiée avec une LQ la plus basse possible. Les opérations de prélèvement et d'analyse doivent suivre des protocoles stricts afin d'éviter la contamination des échantillons. Les méthodes d'analyse recommandées sont l'ICP-MS (As, Cr, Cd, Cu, Pb, Ni et Zn) et le CV-AFS (Hg).

4. Discussion

Dans cette partie, nous discutons les méthodes d'identification des fonds géochimiques en métaux dissous dans les eaux de surface continentales, issues de notre analyse bibliographique. Nous avons choisi de traiter les méthodes en fonction des matrices et des échelles et de présenter leurs avantages et leurs inconvénients. Les tableaux 6, 7 et 8 exposent les avantages et les inconvénients des méthodes. Ces informations permettent de comparer les méthodes entre elles et de s'interroger quant à leur robustesse.

4.1. Identification des fonds géochimiques en fonction des matrices

Les approches permettant d'identifier un fond géochimique en métaux dépendent des matrices analysées. Par exemple, pour déterminer les valeurs de fond géochimique dans les sédiments la méthode la plus efficace est le carottage. Cette méthode consiste à prélever une colonne de sédiment en respectant l'ordre des strates formées au fil du temps (Ribolzi et al., 2002). Cette méthode permet de prélever et analyser des sédiments historiques (présent en profondeur) afin de s'affranchir de la part anthropique de la pollution présente dans les sédiments. Cependant, l'approche commune à toutes les méthodes est l'échantillonnage sur un bassin de référence non-anthropisé. En toute logique, les valeurs mesurées sur de l'eau brute, de l'eau filtrée, des MES ou des sédiments, sur un cours d'eau protégé de toutes pressions anthropiques reflètent les valeurs naturelles en métaux du cours d'eau, c'est-à-dire les valeurs de références (ou concentrations de fond géochimique). La première contrainte d'une méthode pour identifier un fond géochimique est donc de vérifier **l'absence de pressions anthropiques** sur les zones d'études. Les bassins versants non-anthropisés sont rares (Pacini, 2008) et il est difficile de localiser un site d'étude non-impacté. Il serait envisageable, pour palier à cette difficulté, d'inclure dans la définition d'un fond géochimique une faible part anthropique comme proposé dans la définition d'un fond géochimique de l'AMPS (tableau 1).

Un autre point important sur les méthodes est le niveau de prise en compte de **la géologie**. Cette prise en compte permet de juger de la robustesse d'une méthode d'identification des fonds géochimiques. La chimie d'une eau est le résultat des processus hydrochimiques de la géologie du milieu. L'approche proposée par Coynel et al. (2009) sur le Riou Mort (Aveyron) pour définir le fond géochimique dans les sédiments à l'exutoire du bassin versant consiste à prendre en compte les aires des différentes formations géologiques contributives du site. Cette méthode a l'avantage d'estimer un fond géochimique **représentatif** du bassin versant. A contrario, une méthode qui ne tient pas compte du contexte géologique produit des résultats discutables. C'est l'exemple de l'étude de Casiot et al. (2009) sur l'Amous (Gard) qui estime le facteur d'enrichissement en métaux d'un cours d'eau composé de deux affluents, dont l'un est situé à proximité d'une ancienne mine et l'autre, protégé de toute source anthropique. Dans cette étude les valeurs de référence sont mesurées à partir du cours d'eau « de référence », mais les deux cours d'eau sont sur des formations géologiques différentes. On peut ainsi s'interroger sur la représentativité du cours d'eau « de référence » par rapport au cours d'eau étudié puisque sur le plan géologique ces deux cours d'eau ne sont pas comparables. On peut en conclure que les valeurs des concentrations naturelles en métaux du cours d'eau de référence ne sont pas représentatives de la zone d'étude.

Une autre approche proposée pour évaluer les fonds géochimiques pour les métaux dissous est l'utilisation des coefficients de partage (K_d) (voir tableau 3). D'après l'équation 1 (section 2.2.2.), il apparaît aisé d'extraire la concentration en métal dissous à partir de la

concentration en métal particulaire (MES) mesurée et du Kd du métal dans le système étudié. Cependant, cette approche pose des problèmes d'application pour deux raisons : la difficulté d'obtenir la valeur du Kd et l'incertitude trop grande sur la concentration calculée due à l'incertitude sur le Kd (AMPS, 2004). A ce jour, nous n'avons pas trouvé d'étude mettant en application l'utilisation du Kd pour identifier les fonds géochimiques des métaux dissous.

Un dernier point important à discuter sur les méthodes est la variabilité **temporelle**. Dans les études à échelle locale (Casiot et al., 2009; Grosbois et al., 2009; Loubet et al., 1998), les prélèvements ont été réalisés sur un même site, dit « de référence », avec une fréquence d'un prélèvement par mois. Un tel suivi permet de mettre en évidence la variabilité des concentrations en métaux sur une année. Par exemple, dans le cas du Salat (Loubet et al., 1998 ; tableau 10), on observe une concentration en arsenic maximale en été et minimale en hiver⁴. Cette variation de concentration dans la rivière le Salat est due aux pluies saisonnières ; le même phénomène est observé pour l'arsenic sur la Dordogne, la Garonne et l'Isle (Masson et al., 2007). Dans ce contexte, une seule mesure ponctuelle (faite à un temps « t ») n'est probablement pas représentative du fond géochimique, puisqu'une telle méthode ne prend pas en compte la variabilité temporelle des concentrations. C'est aussi le cas de l'étude du FOREGS puisque seules des données ponctuelles (à un seul instant « t ») ont été collectées à chaque station de mesure (tableaux 7, 8 et 10). Dans les études à échelle locale, les concentrations de fond géochimique sont calculées à partir de données recueillies sur une station de référence avec un suivi temporel ; ainsi la valeur de fond géochimique est représentative à la fois de la zone d'étude et de la variation saisonnière.

4.2. Limites des méthodes pour identifier un fond géochimique en fonction des échelles

Dans ce rapport, les méthodes ont été triées en fonction de l'échelle de leur zone d'étude : européenne, nationale, régionale et locale. Comme nous l'avons explicité dans la partie 3.4.2., plus l'échelle est large plus l'information est « diluée », c'est-à-dire que les valeurs de fonds identifiées sont entachées d'une large variabilité.

▪ Les échelles européennes et nationales (large échelle)

Trois références proposent une représentation géographique à l'échelle européenne et nationale : les rapports du BRGM, l'étude du FOREGS et l'étude de Salpeteur et Angel (2010) qui utilise les données collectées par les FOREGS au niveau national.

La méthode du FOREGS consiste en une mise en perspective géographique des données de fond géochimique recueillies lors d'une campagne sur toute l'Europe (tableau 8). Les fonds géochimiques sont mesurés sur des bassins versants non-anthropisés choisis au hasard. La limite de cette méthode est qu'elle ne permet pas d'identifier les anomalies géochimiques détectables au niveau local (Reimann, 2005). Or, la prise en compte des concentrations de fond géochimique dans la DCE a pour objectif d'éviter le déclassement

⁴ $[As]_{\max} = 1,53 \mu\text{g/L}$ mesurée le 20 juillet 1998 et $[As]_{\min} = 0,57 \mu\text{g/L}$ mesurée le 25 février 1999 dans le Salat (Ariège) (Loubet et al., 1998).

des stations naturellement riches en métaux. Dans ce cas, les zones d'anomalie doivent nécessairement être étudiées à l'échelle locale. En comparaison, l'étude de Salpeteur et Angel (2010) utilise les données du FOREGS au niveau national. En combinant un travail supplémentaire sur le contexte géologique, cette étude propose des concentrations de fonds géochimiques en métaux dissous (médiane ; écart-type) pour chaque type de lithologie (sédimentaire ou socle). La comparaison des valeurs du tableau 10 montre bien une différence entre les concentrations de fond géochimique déterminées pour le type sédimentaire et pour le socle. Par exemple pour le Pb, la concentration médiane est de 0,089 µg/L (avec un écart-type sur le jeu de données de 1,295 µg/L) dans le sédimentaire et de 0,200 µg/L (avec un écart-type sur le jeu de données de 0,717 µg/L) dans le socle. On ne peut donc pas négliger le contexte géologique. Enfin, une représentation à large échelle occulte l'importance de la géologie. A priori, plus l'échelle est précise, meilleure sera l'identification du fond géochimique, c'est-à-dire que les incertitudes seront plus faibles.

▪ Les échelles régionales et locales

Pour l'étude du PIREN-Seine (tableau 8), la méthode d'identification du fond géochimique est basée sur le fait que la géologie est homogène sur l'ensemble du bassin parisien (Horowitz et al., 1999; Meybeck, 1998). Cette caractéristique géologique permet d'extrapoler des données sur l'ensemble du bassin sans trop d'erreur, mais la méthode d'identification des fonds géochimiques n'a pas été publiée. Le fond géochimique a été évalué à partir de mesures réalisées sur plusieurs petits bassins versants de référence. Cet avantage lié à la géologie considérée comme homogène du bassin parisien est un cas particulier. L'échelle du site d'étude est a priori bien adaptée, sans aucune contrainte géologique, contrairement au cas de l'étude à l'échelle locale de Casiot et al. (2009) décrit précédemment.

Dans le cas d'études à l'échelle régionale ou locale, le fond géochimique est identifié à partir de mesures effectuées sur un petit bassin versant de référence. L'avantage de cette approche est qu'elle est facile à mettre en œuvre et permet de détecter les anomalies géologiques. Les fonds géochimiques estimés sont en principe représentatifs du bassin versant étudié, à condition de bien prendre en compte la géologie locale.

Si on se réfère à la méthode du FOREGS pour collecter des données, l'unité de base de la stratégie d'échantillonnage est un petit bassin versant. En outre, plusieurs études à l'échelle locale peuvent s'imbriquer dans une compilation à plus large échelle. Par contre le changement d'échelle entraîne une perte sur la précision et l'information. Cette perte peut être limitée si le changement d'échelle s'effectue à un petit niveau. En d'autres termes, une échelle intermédiaire permet de conserver l'information. Par exemple, les rapports du BRGM présentent plusieurs vues des grands bassins (exemple du bassin RM&C découpé en six vues). A ce niveau d'échelle (entre local et régional), une compilation des petits bassins de référence suivant la géologie de la zone permettrait d'avoir une échelle plus large que l'échelle locale tout en conservant l'intégralité des informations.

En résumé, l'utilisation d'un bassin versant non-anthropisé comme bassin de référence est la méthode la plus utilisée et la précision des valeurs de fond géochimique est meilleure pour les études à échelle locale.

4.3. Comparaison des méthodes pour identifier un fond géochimique en fonction des matrices et des échelles pour les métaux dissous

L'échantillonnage dans un bassin versant non-anthropisé est la stratégie la plus utilisée parmi le panel de méthodes recensées. Dans le tableau 11, le niveau de difficulté de mise en œuvre d'une méthode a été estimé en fonction des échelles (locale, régionale et nationale). Nous avons estimé ce niveau de difficulté à partir de trois critères : l'effort d'échantillonnage, la complexité de la méthode et l'incertitude (détection des anomalies géochimiques). Le tableau 11 est obtenu à partir des données recueillies lors de la recherche bibliographique (Tableaux 7, 8 et Annexe 2).

Tableau 11 : Evaluation de la difficulté d'application et de l'incertitude d'une méthode d'identification de fond géochimique pour les métaux dissous en fonction de l'échelle

Echelle	Locale	Régionale	Nationale
Complexité de la méthode	faible/moyenne	moyenne/forte*	faible
Effort d'échantillonnage	faible	faible/fort*	fort
Incertitude	faible	moyenne	forte

* Dépend de la complexité de la zone d'étude

On constate que l'échelle permettant le meilleur compromis entre l'incertitude, l'effort d'échantillonnage et la complexité de la méthode obtenue est l'échelle locale. Or l'objectif de notre action est de constituer une base d'information sur les fonds géochimiques qui correspond plus à l'échelle régionale. Une étude directe à l'échelle locale ne répond pas à la problématique de notre action. L'idéal est de déterminer une méthode à une échelle intermédiaire entre locale et régionale.

4.4. Exploitation statistique des données et variabilité des valeurs de fonds géochimiques identifiées

Dans l'ensemble des études considérées dans ce rapport, les concentrations de fond géochimique sont présentées soit sous forme de médiane accompagnée des valeurs minimales et maximales, soit sous forme de moyenne arithmétique avec son écart-type, soit les deux. L'influence de l'échelle du site d'étude sur la qualité des données n'est plus à démontrer. Dans l'étude à échelle nationale de Salpeteur et Angel (2010), les concentrations de fond géochimique en métaux dissous sont représentées par des médianes et des écarts-types calculés à partir des jeux de données en fonction des deux types de lithologie identifiées pour l'ensemble du territoire français. On remarque que les écarts-types sont généralement d'un ordre de grandeur supérieur à la valeur de la médiane (Tableau 10). Au niveau national, la variabilité est encore plus élevée. Ainsi par exemple, la concentration moyenne du fond géochimique en Pb calculée pour l'ensemble des données (type sédimentaire + socle) est de $0,3289 \pm 1,0790$ µg/L (CVR de 328 %) ; cette exploitation des données démontre la grande variabilité des concentrations en Pb dissous recueillies sur

toute la France. Il existe donc des secteurs plus ou moins riches en Pb et une telle étude à large échelle ne permet pas de prendre en compte la diversité des situations locales. A cette échelle, il n'est donc pas possible de définir une seule valeur de fond géochimique pour un métal possédant une grande hétérogénéité des concentrations sur les sites dits « de référence ». Alternativement, cela peut indiquer que certains sites identifiés comme étant de références peuvent en réalité être soumis à des apports anthropiques non négligeables.

Dans l'étude à échelle locale de Loubet et al. (1998), les données brutes sont des concentrations en métaux dissous mesurées tous les mois pendant environ un an sur 2 sites non-pollués. Nous avons appliqué un traitement statistique de base sur le jeu de données récupéré ; les résultats sont présentés dans le tableau 10. On remarque en général pour un métal que la valeur de la médiane et la moyenne arithmétique sont du même ordre de grandeur et les CVR varient entre 11 et 116 % selon les métaux et le site d'étude. Ainsi, dans le cas du plomb, les données de concentrations sont très variables dans le temps (CRV = 109 à 116 %) et ne permettent pas de statuer avec une incertitude suffisamment faible sur la valeur d'un fond géochimique. Pour les autres métaux, les CVR sont généralement inférieurs à 40%, ce qui semble acceptable.

En résumé, la médiane et la moyenne (et écart-type) sont les outils statistiques généralement utilisées pour calculer les fonds géochimiques en métaux. L'évaluation de la variabilité est essentielle pour identifier d'une part, la variabilité temporelle et d'autre part, la variabilité spatiale des valeurs de fond géochimique.

5. Conclusion

L'Union Européenne impose aux états membres d'atteindre le bon état chimique et écologique de leurs masses d'eau pour 2015. Dans ce but, des NQE ont été fixées pour permettre l'évaluation écologique et chimique des masses d'eau. Dans ce contexte, et plus précisément concernant les métaux (substances prioritaires et polluants spécifiques de l'état écologique), la DCE autorise la prise en compte des concentrations de fond géochimique en métaux. Dans le cas où la conformité avec les NQE n'est pas respectée et afin d'éviter le déclassement injustifié de certaines stations, les valeurs de fond géochimique peuvent être retranchées aux concentrations moyennes annuelles mesurées.

Nous avons présenté une synthèse bibliographique sur les différentes méthodes d'identification des fonds géochimiques en métaux dissous dans les eaux de surface continentales. La concentration de fond géochimique en métaux dissous est la concentration naturelle issue de l'altération des roches, de l'érosion et des retombées de poussières naturelles intégrant une faible part de l'influence anthropique. En théorie, une méthode d'identification d'un fond géochimique doit s'assurer que la concentration de fond géochimique est représentative de la zone étudiée. Les paramètres à considérer pour obtenir des valeurs de fond géochimique qui soient représentatives sont : l'absence de pression anthropique, la géologie de la zone d'étude et les variations temporelles de la concentration en métaux.

Notre étude bibliographique met en évidence le faible nombre et la faible diversité des méthodes existantes. Parmi l'ensemble des méthodes rencontrées, la plus utilisée consiste à prélever sur un bassin versant non-anthropisé. Les méthodes peuvent être classées en fonction du type de matrice étudiée ou de l'échelle du site d'étude. Les méthodes recensées en fonction de la nature des matrices sont plus diversifiées pour les sédiments de rivière (37% de nos références bibliographiques) que dans le cas des eaux douces filtrées (23% de nos références bibliographiques). Nous constatons également qu'aucune méthode n'est

facilement applicable pour identifier le fond géochimique en métaux dissous dans les eaux de surface à partir des concentrations de fond géochimique dans les sédiments ou les MES d'un cours d'eau. Nous avons classé les méthodes en fonction du niveau d'échelle de l'étude, ce qui a permis de montrer que la détection des anomalies géochimiques est inversement proportionnelle à la taille du site d'étude. Dans le cas du FOREGS (échelle européenne et nationale), les zones locales possédant des anomalies géologiques ne sont pas considérées. Cet effet est dû à la variabilité du jeu de données utilisé pour la représentation géostatistique. A contrario, les méthodes à l'échelle locale permettent d'accéder à des données de fond géochimique représentatives et de qualité. Cependant, plusieurs études à l'échelle locale ont démontré la variabilité temporelle des concentrations de fonds géochimiques, qui dépend des métaux et des sites étudiés.

Ce rapport apporte une synthèse sur les méthodes employées pour identifier des fonds géochimiques des métaux en phase dissoute pour les cours d'eau. L'identification des fonds géochimiques nécessite une grande rigueur méthodologique afin de définir des valeurs de fond géochimique représentatives des zones d'étude (variabilité spatio-temporelle). Les recommandations pour les futurs programmes d'acquisition de données portent sur le choix des sites, la fréquence d'échantillonnage et le contexte géologique du site étudié. Cette synthèse servira d'appui pour l'élaboration d'un guide méthodologique sur l'identification des fonds géochimiques des métaux dans les eaux de surface continentales, deuxième point de notre action.

Références bibliographiques

- Alvarez, C., Bonnomet, V., and Bouyé, F., 2006, Détermination de concentrations prédites sans effet pour les organismes aquatiques (PNECaqua) pour les substances de la liste II de la Directive 76/464/CEE - Substance traitées en 2005, Substances inorganiques (23 substances), INERIS, p. 128.
- Amoako, J., Karikari, A.Y., Ansa-Asare, O.D., and Adu-Ofori, E., 2010, Water quality characteristics of Densu River basin in south-east Ghana: *Water Science & Technology*, v. 61, p. 1467-1478.
- 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.
- Audry, S., Schafer, J., Blanc, G., and Jouanneau, J.M., 2004, Fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the Lot River reservoirs (France): *Environmental Pollution*, v. 132, p. 413-426.
- Baize, D., 2008, Eléments traces dans les sols : ne plus parler de "bruit de fond": *Environnement et Technique*, v. 281, p. 25-30.
- Baqué, D., 2006, Perturbations anthropiques du réseau hydrographique du bassin de la Garonne, cas des métaux et des nitrates, Université Toulouse III - Paul Sabatier.
- Biger, E., 1996, Mesure du bruit de fond géochimique naturel et mise en évidence de l'influence anthropique en zone rurale : application au bassin de la Seine., Université Pierre et Marie Curie - Ecole des Mines de Paris & Ecole Nationale du Génie Rural des Eaux et Forêts, p. 38.
- Blo, G., Conato, C., Contado, C., Fagioli, F., Vaccaro, C., and Dondi, F., 2004, Metal content in river suspended particulate matter : data on po river: *Annali di Chimica*, v. 94, p. 353-365.
- Blum, A., Brenot, A., and Barbier, J., 2006, Identification des zones à risque de fond géochimique élevé en éléments traces dans les cours d'eau et les eaux souterraines du bassin Rhône - Méditerranée et Corse. Rapport phase 2. Caractérisation des secteurs à risque., BRGM, p. 137.
- Bonnomet, V., Coquery, M., Le Goff, F., Magaud, H., Monbet, P., and Morin, A., 2004, Analyse critique des méthodologie pour la détermination et l'application de normes de qualité environnementale pour les métaux, INERIS, p. 27.
- Bosch, B., Leleu, M., Oustriere, P., Sarcia, C., Sureau, J.F., Blommaert, W., Gijbels, R., Sadurski, A., Vandelannoote, R., Vangrieken, R., and Vantdack, L., 1986, Hydrogeochemistry in the zinc lead mining district of les-Malines (Gard, France): *Chemical Geology*, v. 55, p. 31-44.
- Boucheseiche, C., Cremille, E., Pelte, T., and Pojer, K., 2002, Pollution toxique et écotoxicologique : Notion de base, Guide technique, Volume 7, Agence de l'eau Rhône-Méditerranée-Corse, p. 84.
- Bourg, A.C.M., Darmendrail, D., and Ricour, J., 1989, Geochemical filtration of riverbank and migration of heavy-metals between the Deûle river and the Ansereuilles alluvion-chalk aquifer (Nord, France): *Geoderma*, v. 44, p. 229-244.
- Brenot, A., Blum, A., and Chéry, L., 2006, Identification des zones à risque de fond géochimique élevé en éléments traces dans les cours d'eau et les eaux

- souterraines du bassin Rhône - Méditerranée et Corse. Rapport de phase 3. Définition d'un programme d'acquisition de données., BRGM, p. 50.
- Brenot, A., Blum, A., Gourcy, L., Mascré, C., Pons, A., and Chery, L., 2007a, Identification des zones à risque de fond géochimique élevé en éléments traces dans les cours d'eau et les eaux souterraines - Bassin Loire-Bretagne, Volume 4, BRGM, p. 130.
- Brenot, A., Dumon, A., and Allier, D., 2008, Identification des zones à risque de fond géochimique élevé dans les cours d'eau et les eaux souterraines de la Guadeloupe, p. 102.
- Brenot, A., Gourcy, L., Allier, D., Mascré, C., Pons, A., Blum, A., and Chery, L., 2007b, Identification des zones à risque de fond géochimique élevé en éléments traces dans les cours d'eau et les eaux souterraines - Bassin Adour-Garonne, Volume 5, BRGM, p. 123.
- Brenot, A., Gourcy, L., Allier, D., Mascré, C., Pons, A., Chery, L., and Blum, A., 2007c, Identification des zones à risque de fond géochimique élevé en éléments traces dans les cours d'eau et les eaux souterraines - Bassin Artois-Picardie, Volume 1, BRGM, p. 102.
- Brenot, A., Gourcy, L., Allier, D., Mascré, C., Pons, A., Chery, L., and Blum, A., 2007d, Identification des zones à risque de fond géochimique élevé en éléments traces dans les cours d'eau et les eaux souterraines - Bassin Rhin-Meuse, Volume 2, BRGM, p. 126.
- Brenot, A., Gourcy, L., Mascré, C., Pons, A., Blum, A., and Chery, L., 2007e, Identification des zones à risque de fond géochimique élevé en éléments traces dans les cours d'eau et les eaux souterraines - Bassin Seine-Normandie, Volume 3, BRGM, p. 129.
- Buffle, J., and Van Leeuwen, H.P., 1992, Environmental, analytical and physical chemistry series., *in* Van Leeuwen, H.P.E., ed., Lewis Publishers, p. 554.
- Byrne, P., Reid, I., and Wood, P.J., 2010, Sediment geochemistry of streams draining abandoned lead/zinc mines in central Wales: the Afon Twymyn: *Journal of Soils and Sediments*, v. 10, p. 683-697.
- Casiot, C., Egal, M., Elbaz-Poulichet, F., Bruneel, O., Bancon-Montigny, C., Cordier, M.A., Gomez, E., and Aliaume, C., 2009, Hydrological and geochemical control of metals and arsenic in a Mediterranean river contaminated by acid mine drainage (the Amous River, France); preliminary assessment of impacts on fish (*Leuciscus cephalus*): *Applied Geochemistry*, v. 24, p. 787-799.
- Coquery, M., Babut, M., and Bonnomet, V., 2005, Etablissement des seuils de qualité environnementale pour les substances chimiques prioritaires de la directive cadre européenne sur l'eau - Etat d'avancement: *Techniques Sciences et Méthodes*, p. 66-78.
- Coyne, A., Blanc, G., Marache, A., Schafer, J., Dabrin, A., Maneux, E., Bossy, C., Masson, M., and Lavaux, G., 2009, Assessment of metal contamination in a small mining- and smelting-affected watershed: high resolution monitoring coupled with spatial analysis by GIS: *Journal of Environmental Monitoring*, v. 11, p. 962-976.
- Daniau, C., 2008, Geochemical base and initial state of the environment: The case of the soil, Volume 7, p. 216.

- Daniau, C., Dor, F., Denys, S., Floch-Barneaud, A., and Dab, W., 2009, Problème posés par la définition de l'état de référence des sols en santé environnementale: *Responsabilité & Environnement*, v. 54, p. 70-77.
- Darmendrail, D., 2000, *Fond géochimique naturel - Etat des connaissances à l'échelle nationale Etude réalisé en dans le cadre des actions de Service public du BRGM 99-F-269*, BRGM - INRA, p. 93.
- De Vos, W., Tarvainen, T., Salminen, R., Batista, M.J., Bidovec, M., Demetriades, A., De Vivo, B., Duris, M., Gilucis, A., Gregorauskiene, V., Halamic, J., Heitzmann, P., Lima, A., Jordan, G., Klaver, G., Klein, P., Lis, J., Locutura, J., Marsina, K., Mazreku, A., O'Connor, P.J., Olsson, S.Å., Ottesen, R.-T., Petersell, V., Plant, J.A., Reeder, S., Salpeteur, I., Sandström, H., Siewers, U., Steenfelt, A., Pirc, S., Smith, B., Taylor, H., Shaw, R., Slaninka, I., Lax, K., Gravesen, P., Birke, M., Breward, N., Ander, E.L., Bel-lan, A., and Pasiesczna, A., 2006, *Geochemical Atlas of Europe - Part 2 : Interpretation of Geochemical Maps, Additional Tables, Figures, Maps, and Related Publications*: Espoo, Otamedia Oy, 690 p.
- EC, 2000, Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau., *Journal officiel de l'Union Européenne*.
- , 2004, Circulaire DE/MAGE/BEMA 04/N 18 n°2008-08 DCE du 23/12/04 relative à la constitution et la mise en oeuvre du réseau de sites de référence pour les eaux douces de surface (cours d'eau et plans d'eau) en application de la directive 2000/60/DCe du 23 octobre 2000 du Parlement et du Conseil établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau, *Bulletin officiel de l'Union Européenne*, p. 5.
- , 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*.
- , 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*.
- Farkas, A., Erratico, C., and Vigano, L., 2007, Assessment of the environmental significance of heavy metal pollution in surficial sediments of the River Po: *Chemosphere*, v. 68, p. 761-768.
- Galuszka, A., 2007, A review of geochemical background concepts and an example using data from Poland: *Environmental Geology*, v. 52, p. 861-870.
- Gandhi, N., Diamond, M.L., Van De Meent, D., Huijbregts, M.A.J., Peijnenburg, W.J.G.M., and Guinée, J., 2010, New method for calculating comparative toxicity potential of cationic metals in freshwater: Application to Copper, Nickel, and Zinc: *Environmental Science and Technology*, v. 44, p. 5195-5201.
- Ghestem, J.-P., Crouzet, C., and Girardot, N., 2008, *Estimation des fonds géochimiques en éléments traces des eaux de surface continentales et des eaux souterraines : cahier des charges pour l'analyse et le prélèvement. Version 0, Volume 0*, BRGM, p. 44.

- Grosbois, C., Meybeck, A., Horowitz, A., and Ficht, A., 2006, The spatial and temporal trends of Cd, Cu, Hg, Pb and Zn in Seine River floodplain deposits (1994-2000): *Science of the Total Environment*, v. 356, p. 22-37.
- Grosbois, C., Schafer, J., Bril, H., Blanc, G., and Bossy, A., 2009, Deconvolution of trace element (As, Cr, Mo, Th, U) sources and pathways to surface waters of a gold mining-influenced watershed: *Science of the Total Environment*, v. 407, p. 2063-2076.
- Hawkes, H.E., and Webb, J.S., 1962, *Geochemistry in mineral exploration*: New York, Harper & Row.
- Hill, D.M., and Aplin, A.C., 2001, Role of colloids and fine particles in the transport of metals in rivers draining carbonate and silicate terrains: *Limnology and Oceanography*, v. 46, p. 331-344.
- Horowitz, A.J., Meybeck, M., Idlafkih, Z., and Biger, E., 1999, Variations in trace element geochemistry in the Seine River Basin based on floodplain deposits and bed sediments: *Hydrological Processes*, v. 13, p. 1329-1340.
- Lado, L.R., Hengl, T., and Reuter, H.I., 2008, Heavy metals in European soils: A geostatistical analysis of the FOREGS Geochemical database: *Geoderma*, v. 148, p. 189-199.
- Le Goff, F., and Bonnomet, V., 2004, Devenir et comportement des métaux dans l'eau : biodisponibilité et modèle BLM, Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable, p. 85.
- Liu, W.X., Li, X.D., Shen, Z.G., Wang, D.C., Wai, O.W.H., and Li, Y.S., 2003, Multivariate statistical study of heavy metal enrichment in sediments of the Pearl River Estuary: *Environmental Pollution*, v. 121, p. 377-388.
- Loubet, M., Dupre, B., Baqué, D., Oliva, P., Jacquement, N., and Crouzel, N., 1998, Etude géochimique des eaux du bassin de la Garonne. Caractérisation du fond géochimique naturel et des apports anthropiques., *AE Adour Garonne - Université Paul Sabatier*, p. 37.
- Lourino-Cabana, B., Lesven, L., Billon, G., Proix, N., Recourt, P., Ouddane, B., Fischer, J.C., and Boughriet, A., 2010, Impacts of Metal Contamination in Calcareous Waters of Deûle River (France): *Water Quality and Thermodynamic Studies on Metallic Mobility: Water Air and Soil Pollution*, v. 206, p. 187-201.
- Martin, J.M., and Meybeck, M., 1979, Elemental Mass-Balance of material carried by major world rivers: *Marine Chemistry*, v. 7, p. 173-206.
- Masson, M., Schäfer, J., Blanc, G., and Pierre, A., 2007, Seasonal variations and annual fluxes of arsenic in the Garonne, Dordogne and Isle Rivers, France: *Science of the Total Environment*, v. 373, p. 196-207.
- Matschullat, J., Ottenstein, R., and Reimann, C., 2000, Geochemical background - can we calculate it?: *Environmental Geology*, v. 39, p. 990-1000.
- MEDDTL, 2010, Arrêté du 08 juillet 2010 modifiant l'arrêté du 20 avril 2005 modifié pris en application du décret du 20 avril 2005 relatif au programme national d'action contre la pollution des milieux aquatiques par certaines substances dangereuses, *in* MINISTERE DE L'ECOLOGIE, D.D.D., DES TRANSPORTS ET DU LOGEMENT, ed., JO n°194.
- 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* MINISTERE DE L'ECOLOGIE, D.L.E., DU DEVELOPPEMENT DURABLE ET DE LA MER, ed., JO n°46.
- Meybeck, M., 1998, La Seine en son bassin - Fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé: Gap, Elsevier, 749 p.
- Meybeck, M., Horowitz, A.J., and Grosbois, C., 2004, The geochemistry of Seine River Basin particulate matter: Distribution of an integrated metal pollution index: *Science of the Total Environment*, v. 328, p. 219-236.
- Meybeck, M., Lestel, L., Bonte, P., Moilleron, R., Colin, J.L., Rousselot, O., Herve, D., de Ponteves, C., Grosbois, C., and Thevenot, D.R., 2007, Historical perspective of heavy metals contamination (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) in the Seine River basin (France) following a DPSIR approach (1950-2005): *Science of the Total Environment*, v. 375, p. 204-231.
- Michel, P., Boutier, B., and Chiffolleau, J.F., 2000, Net fluxes of dissolved arsenic, cadmium, copper, zinc, nitrogen and phosphorus from the Gironde Estuary (France): Seasonal variations and trends: *Estuarine Coastal and Shelf Science*, v. 51, p. 451-462.
- Miquel, G., 2001, Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, Assemblée Nationale, p. 346.
- Nolting, R.F., vanDalen, M., and Helder, W., 1996, Distribution of trace and major elements in sediment and pore waters of the Lena Delta and Laptev Sea: *Marine Chemistry*, v. 53, p. 285-299.
- Pacini, N., 2008, Environmental background assessment: basic principles and practice: *Annali Dell Istituto Superiore Di Sanita*, v. 44, p. 258-267.
- Pfankuch, H.O., 1990, Elsevier's dictionary of environmental hydrology: Amsterdam, Elsevier.
- Poulton, S.W., and Raiswell, R., 2000, Solid phase associations, oceanic fluxes and the anthropogenic perturbation of transition metals in world river particulates: *Marine Chemistry*, v. 72, p. 15.
- Preziosi, E., Giuliano, G., and Vivona, R., 2010, Natural background levels and threshold values derivation for naturally As, V and F rich groundwater bodies: a methodological case study in Central Italy: *Environmental Earth Sciences*, v. 61, p. 885-897.
- Provoost, J., Reijnders, L., Swartjes, F., Bronders, J., Carlon, C., D'Alessandro, M., and Cornelis, C., 2008, Parameters causing variation between soil screening values and the effect of harmonization: *Journal of Soils and Sediments*, p. 298-311.
- Reimann, C., 2005, Geochemical mapping: technique or art?: *Geochemistry-Exploration Environment Analysis*, v. 5, p. 359-370.
- Remy, S., Prudent, P., Hissler, C., Probst, J.L., and Krempp, G., 2003, Total mercury concentrations in an industrialized catchment, the Thur River basin (north-eastern France): geochemical background level and contamination factors: *Chemosphere*, v. 52, p. 635-644.
- Ribolzi, O., Valles, V., Gomez, L., and Voltz, M., 2002, Speciation and origin of particulate copper in runoff water from a Mediterranean vineyard catchment: *Environmental Pollution*, v. 117, p. 261-271.
- Ridgway, J., Breward, N., Langston, W.J., Lister, R., Rees, J.G., and Rowlatt, S.M., 2003, Distinguishing between natural and anthropogenic sources of metals entering the Irish Sea: *Applied Geochemistry*, v. 18, p. 283-309.

- Rodriguez, J.G., Tueros, I., Borja, A., Belzunce, M.J., Franco, J., Solaun, O., Valencia, V., and Zuazo, A., 2006, Maximum likelihood mixture estimation to determine metal background values in estuarine and coastal sediments within the European Water Framework Directive: *Science of the Total Environment*, v. 370, p. 278-293.
- Sakan, S.M., Dordević, D.S., and Manojlović, D.D., 2010, Trace elements as tracers of environmental pollution in the canal sediments (alluvial formation of the Danube River, Serbia): *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 167, p. 219-233.
- Salminen, R., Batista, M.J., Bidovec, M., Demetriades, A., De Vivo, B., De Vos, W., Duris, M., Gilucis, A., Gregorauskiene, V., Halamic, J., Heitzmann, P., Lima, A., Jordan, G., Klaver, G., Klein, P., Lis, J., Locutura, J., Marsina, K., Mazreku, A., O'Connor, P.J., Olsson, S.Å., Ottesen, R.-T., Petersell, V., Plant, J.A., Reeder, S., Salpeteur, I., Sandström, H., Siewers, U., Steenfelt, A., and Tarvainen, T., 2005, *Geochemical Atlas of Europe - Part 1 : Background Information, Methodology and Maps*: Espoo, Otamedia Oy, 526 p.
- 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*, v. 9, p. 121-135.
- Saulnier, I., and Gagnon, C., 2006, Background levels of metals in St. Lawrence River sediments: implications for sediment quality criteria and environmental management: *Integrated environmental assessment and management*, v. 2, p. 126-141.
- Schafer, J., and Blanc, G., 2002, Relationship between ore deposits in river catchments and geochemistry of suspended particulate matter from six rivers in southwest France: *Science of the Total Environment*, v. 298, p. 103-118.
- Schafer, J., Norra, S., Klein, D., and Blanc, G., 2009, Mobility of trace metals associated with urban particles exposed to natural waters of various salinities from the Gironde Estuary, France: *Journal of Soils and Sediments*, v. 9, p. 374-392.
- Sigg, L., Behra, P., and Stumm, W., 2006, *Chimie des milieux aquatiques - Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement - 4ème édition*: Paris, Dunod, 564 p.
- Sigg, L., Xue, H.B., Kistler, D., and Sshonenberger, R., 2000, Size fractionation (dissolved, colloidal and particulate) of trace metals in the Thur River, Switzerland: *Aquatic Geochemistry*, v. 6, p. 413-434.
- Sonney, R., Blum, A., and Chéry, L., 2005, Identification des zones à risque de fond géochimique élevé en éléments traces dans les cours d'eau et les eaux souterraines du bassin Rhône - Méditerranée et Corse. Rapport de phase 1. Recueil des données et informations., BRGM, p. 135.
- Tang, D.G., Warnken, K.W., and Santschi, P.H., 2002, Distribution and partitioning of trace metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) in Galveston bay waters: *Marine Chemistry*, v. 78, p. 29-45.
- Taylor, M.P., and Hudson-Edwards, K.A., 2008, The dispersal and storage of sediment-associated metals in an and river system: The Leichhardt River, Mount Isa, Queensland, Australia: *Environmental Pollution*, v. 152, p. 193-204.

- Tessier, L., Bonté, P., Mouchel, J.-M., Lefèvre, I., Sogon, S., Ayrault, A., and Le Cloarec, M.-F., 2003, Transport et caractérisation des MES dans le bassin de la Seine : identification de signatures naturelles et anthropiques, PIREN-Seine: Paris, p. 20.
- Thévenot, D.-R., Lestel, L., Tusseau-Vuillemin, M.-H., Gonzalez, J.-L., and Meybeck, M., 2009, Les métaux dans le bassin de la Seine, Programme Piren-Seine, Volume 7, p. 60.
- Tueros, I., Borja, A., Larreta, J., Rodriguez, J.G., Valencia, V., and Millan, E., 2009, Integrating long-term water and sediment pollution data, in assessing chemical status within the European Water Framework Directive: Marine Pollution Bulletin, v. 58, p. 1389-1400.
- UK Environment Agency, 2003, Ecological risk assessment: Bristol.
- Vandelannoote, R., Blommaert, W., Sadurski, A., Vantdack, L., Gijbels, R., Vangrieken, R., Bosch, B., Leleu, M., Rochon, J., Sarcia, C., and Sureau, J.F., 1984, Trace-elemental anomalies in surface-water near a small lead-zinc mineralization at menez-Albot (Brittany, France): Journal of Geochemical Exploration, v. 20, p. 33-46.
- Vencelides, Z., Hrkal, Z., and Prchalova, H., 2010, Determination of the natural background content of metals in ground waters of the Czech Republic: Applied Geochemistry, v. 25, p. 755-762.
- Vigano, L., Arillo, A., Buffagni, A., Camusso, M., Ciannarella, R., Crosa, G., Falugi, C., Galassi, S., Guzzella, L., Lopez, A., Mingazzini, M., Pagnotta, R., Patrolecco, L., Tartari, G., and Valsecchi, S., 2003, Quality assessment of bed sediments of the Po River (Italy): Water Research, v. 37, p. 501-518.
- Wedepohl, K.H., 1995, The composition of the continental-crust: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 59, p. 1217-1232.
- Wendland, F., Berthold, G., Blum, A., Elsass, P., Fritsche, J.G., Kunkel, R., and Wolter, R., 2008, Derivation of natural background levels and threshold values for groundwater bodies in the Upper Rhine Valley (France, Switzerland and Germany): Desalination, v. 226, p. 160-168.
- Wu, P., Tang, C., Liu, C., Zhu, L., Pei, T., and Feng, L., 2009, Geochemical distribution and removal of As, Fe, Mn and Al in a surface water system affected by acid mine drainage at a coalfield in Southwestern China: Environmental Geology, v. 57, p. 11457-1468.
- Wu, Y., Xu, Y., Zhang, J., Hu, S., and Liu, K., 2010, Heavy metals pollution and the identification of their sources in soil over Xiaoqinling gold-mining region, Shaanxi, China: Environmental Earth Sciences, p. 1-8.
- Zwolsman, J.J.G., VanEck, B.T.M., and VanderWeijden, C.H., 1997, Geochemistry of dissolved trace metals (cadmium, copper, zinc) in the Scheldt estuary, southwestern Netherlands: Impact of seasonal variability: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 61, p. 1635-1652.

Annexe 1 : Références bibliographiques recensées sur les fonds géochimiques en fonction des matrices étudiées au niveau mondial et français

Références	Matrices										
	Eau					Sédiment				Sol	Roche
	Eau douce			Souterraine	Marine	Rivière	Estuaire	Lacustre	Marin		
	Filtrée (<0,45 µm)	Brute	MES								
(Amoako et al., 2010)		•									
(Audry et al., 2004)								•			
(Baize, 2008)									•		
(Biger, 1996)	•					•					
(Blo et al., 2004)			•								
(Bosch et al., 1986)	•										
(Bourg et al., 1989)									•		
(Brenot et al., 2007a)		•		•							
(Brenot et al., 2007b)		•		•							
(Brenot et al., 2007c)		•		•							
(Brenot et al., 2007d)		•		•							
(Brenot et al., 2007e)		•		•							
(Byrne et al., 2010)					•						
(Casiot et al., 2009)	•										
(Coynel et al., 2009)			•		•						
(Daniau, 2008)									•		
(Daniau et al., 2009)									•		
(Darmendrail, 2000)									•	•	
(De Vos et al., 2006)	•				•				•		
(Farkas et al., 2007)					•						
(Galuszka, 2007)									•		
(Gandhi et al., 2010)							•				
(Ghestem et al., 2008)	•			•							
(Grosbois et al., 2009)	•										
(Hill and Aplin, 2001)			•								
(Horowitz et al., 1999)			•		•						
(Lado et al., 2008)	•				•				•		
(Liu et al., 2003)							•				
(Loubet et al., 1998)	•				•						
(Lourino-Cabana et al., 2010)			•								
(Martin and Meybeck, 1979)			•								•
(Meybeck, 1998)		•			•						
(Meybeck et al., 2004)			•		•						
(Meybeck et al., 2007)			•								
(Michel et al., 2000)				•							
(Nolting et al., 1996)							•		•		
(Poulton and Raiswell, 2000)					•						
(Preziosi et al., 2010)				•							
(Provoost et al., 2008)									•		
(Reimann, 2005)									•		
(Remy et al., 2003)					•				•		
(Riboldi et al., 2002)			•						•		
(Ridgway et al., 2003)					•						
(Rodriguez et al., 2006)				•							
(Sakan et al., 2010)					•						
(Salminen et al., 2005)	•				•				•		
(Salpeteur and Angel, 2010)	•								•	•	

Références	Matrices										
	Eau					Sédiment				Sol	Roche
	Eau douce			Souterraine	Marine	Rivière	Estuaire	Lacustre	Marin		
	Filtrée (<0,45 µm)	Brute	MES								
(Saulnier and Gagnon, 2006)						•					
(Schafer and Blanc, 2002)			•								
(Schafer et al., 2009)							•				
(Sigg et al., 2000)	•		•								
(Tang et al., 2002)			•		•						
(Taylor and Hudson-Edwards, 2008)						•					
(Tessier et al., 2003)			•								
(Thévenot et al., 2009)	•		•			•					
(Tueros et al., 2009)					•						
(Vandelannoote et al., 1984)	•					•					
(Vencelides et al., 2010)				•							
(Vigano et al., 2003)						•					
(Wedepohl, 1995)											•
(Wendland et al., 2008)				•							
(Wu et al., 2009)	•			•		•					
(Wu et al., 2010)	•					•					
(Zwolsman et al., 1997)			•								

Annexe 2 : Compilation bibliographique des méthodes d'identification des fonds géochimiques

Compilation bibliographique des méthodes d'identification des fonds géochimiques

Références	Objectifs de l'article ou du rapport	Géographie				Types de pressions anthropiques	Méthodologie						Commentaires	Indices de références bibliographiques utilisant les mêmes approches. Se référer à la feuille "ressources bibliographiques"				
		Grand Bassin Versant ou Pays	Sous-bassin versant	Aire (km²)	Contexte géologique		Principe	Les différents types de matrices (sol, sédiments, eau, ...)	Dates des prélèvements	Type d'échantillon	Stratégie d'échantillonnage	Méthodes d'analyse * Nom des matrices ciblées dans la feuille "Apparets"			Estimation de l'effort de prélèvement	Métaux étudiés	Méthodes de calcul et types de résultats	
Rémy, S. & al. (2003) Total mercury concentrations in an industrialized catchment, the Thur River basin (north-eastern France): geochemical background level and contamination factors. <i>Chemosphere</i> , 52 (n° 3), 433-444.	Calcul le facteur de contamination du Hg	Rhin-Meuse	La Thur	273	Séries granitiques et séries schiste-grauwacke (classe des arenites "argile primitif" abondante en Allemagne)	Industrielles et urbaines	Estimer le fond géochimique en localisant une zone "peu" anthrop.	Sédiment de rivière Dépôt d'alluvion Sols	1999-2000	46 échantillons de sédiments de rivière 4 échantillons d'horizon de sol (alluvions)	Multiplier les prélèvements en amont du bassin versant par rapport à une zone industrielle. Cette zone est supposée "peu" anthropisée.	Analyse d'un échantillon sec de 200 mg au CV-AFS.	+++	Hg	Sélection des échantillons en utilisant un diagramme de fréquence. Réflexion de la concentration en Hg Moyenne des mesures sur les échantillons sélectionnés.	Des échantillons de sol et de sédiment ont été comptabilisés pour déterminer le fond géochimique. (Est-ce que la valeur est faible si elle est déterminée à partir de deux matrices différentes ?)	2,4,6,7,8,9,10	
Audy S., & al (2004) Fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution (Cd,Zn, Cu, Pb) in the Lot River reservoir (France). <i>Environmental Pollution</i> 132, 413-426.	Etude de la variation des métaux lourds sur les 50 dernières années du bassin versant du Lot	Adour-Garonne	Le Lot	12000	Micaschiste principalement	Agricoles, industrielles et urbaines	Prélever une carotte de sédiment d'un lac situé en amont d'une zone industrielle pour servir de référence.	Sédiment lacustre	2001	3 carottes de sédiments de lac de 100m/10cm sur 1,4m de long sur 3 sites différents (1 carotte par site)	3 sites de prélèvement : le plus en amont (Marcenac) au dessus d'une zone d'activité industrielle, site de référence. le second (Cajarc) juste en dessous de la zone industrielle. le dernier (Tempière) juste en amont de la confluence Lot-Garonne.	analyse des métaux lourds avec un ICP-MS.	++	Pb,Cd,Zn et Cu	Les valeurs mesurées sur le site de Marcenac sont "inopercées" pour chaque élément. Mais ils ne retiennent que les valeurs les plus basses car elles sont les plus proches des valeurs de l'Upper Continental Crust (UCC).	Les valeurs mesurées sur le site de Marcenac sont retenues comme fond géochimique naturel car elles se rapprochent des valeurs mesurées de la croûte continentale pour le système fluvial du Lot.	3,52,53,66	
Horowitz A. J., & al. (1999) Variation in trace element geochemistry in the Seine river Basin based on floodplain deposits and bed sediments. <i>Jour. of Environ. Process</i> , 13, 1329-1340.	Variation des E.T.M. dans le Bassin de la Seine	Seine-Normandie	La Seine	78600	Essentiellement monolithologique (78 % des roches sédimentaires sont des carbonates (craie et calcaire)).	Industrielles et urbaines	Prélever dans une zone "peu" anthrop.	Sédiment de ruisseau de forêt MES Dépôt de plaines inondables.	1996	56 échantillons prélevés à la main (sédiments, MES et dépôt de plaines inondables) plus 2 échantillons préhistoriques (vieux de 5000 ans).	Pour définir le "background", ils prélèvent des sédiments de lit de ruisseau traversant des bois ("peu anthropisé" mais aussi des MES de ces ruisseaux inondables et préhistoriques vieux de 5000 ans).	Analyse des métaux lourds des sédiments de rivière avec un ICP-MS. Le Cd, le Cu et le Pb des MES sont analysés avec un GFAS et le Zn avec un spectromètre d'absorption atomique à flamme.	++	Pb,Cd,Zn,Cu et Hg	Moyenne des mesures obtenues.	Le fond géochimique des ETM dans les sédiments d'origine monolithologique est semblable à ceux mesurés aux US et au Canada.	32,33,34,35,59,60	
Meybeck M. et al., (1998) La Seine en son bassin - Fonctionnement écologique d'un système fluvial antérieur. Paris : Elsevier ISBN 2-84299-058-7, 400.	Fonctionnement écologique du système fluvial de la Seine	Seine-Normandie	La Seine	78600	Essentiellement monolithologique (78 % des roches sédimentaires sont des carbonates (craie et calcaire)).	Industrielles et urbaines	Déterminer le fond géochimique à partir d'un sol pas anthrop.	Sédiment, eau brute.	1993-1994	Echantillons de dépôt sédimentaire. Carottes de sédiment.	Echantillonnage en amont et à l'aval par rapport de Paris dans la Seine et des affluents mais également sur des sites forestiers, agricoles et urbains.	les métaux en traces sont analysés avec un ICP-MS.	+++	As, Ti, Cr, Cu, Hg, Ni, Zn et Pb	Moyennes arithmétiques, avec l'écart type, des mesures pour chaque site.	Les concentrations en Cd, Pb et Zn dissous en Seine amont et Cu, Ni et Fe à Poise sont semblables à celles dans les fleuves rivières peu pollués tels que l'Amazonie et l'Orénoque.	Le fond géochimique des particules transportées par la Seine et ses affluents est estimé à partir de sédiments peu ou pas pollués. (La difficulté dans cette étude a été de déterminer une zone acceptable pour servir de zone de référence)	2,21,22,33,34,35,59,60
Riboulet O., & al. (2001) Speciation and origin of particulate copper in the water from a Mediterranean vineyard catchment. <i>Environmental Pollution</i> , 117 : 261-271.	Etude du comportement des particules de Cu dans les eaux de ruissellement d'un secteur viticole	Rhône-Méditerranée-Corse	Le Roujan	0,91	Calcaire	Agricoles	Pratiquer une extraction séquentielle sur les échantillons MES d'une crue pour comparer la concentration en Cu de chaque fraction obtenue des MES aux profils des sols environnants.	MES et sol	1994	50 échantillons d'eau ont été prélevés à l'aveugle lors de la crue survenue le 4-5 nov. 1994.	10 échantillons sur les 50 ont été sélectionnés pour déterminer les caractéristiques minéralogiques et chimiques des MES au plus haut pic de crue. 40 autres sont filtrés à 0,45 µm. L'équipe de recherche pratique des extractions séquentielles sur les MES dans le but de mesurer la concentration en Cu libre à chaque séquence.	Les séquences des MES sont analysées avec spectromètre d'absorption atomique (perkin-Elmer, 2100).	+	Cu	N.R.	Cette étude utilise l'analyse du cuivre faite sur plusieurs points stratégiques de la zone d'étude. Les analyses permettent d'obtenir plusieurs profils de sol de la concentration en cuivre en fonction de la profondeur. On constate sur les profils des différents points que les courbes de concentration en cuivre convergent autour de la même valeur (µg/g) à 60 cm de profondeur.		
Biger E. (1996) DEA - Mesure du bruit de fond géochimique naturel et mise en évidence de l'influence anthropique en zone rurale - Application au bassin de la Seine - encadré par Meybeck M., Laboratoire de Géologie Appliquée - Université Pierre et Marie Curie Paris VI.	Mesure du bruit de fond géochimique naturel	Seine-Normandie	La Seine	78600	Essentiellement monolithologique (78 % des roches sédimentaires sont des carbonates (craie et calcaire)).	Agricoles, industrielles et urbaines	Déterminer le fond géochimique à partir d'un sol pas anthrop.	Eau brute Sédiment	1996	Eau filtrée sur 0,7 µm Sédiments prélevés sur la fine couche à l'interface eau-sédiment des rivières.	56 bassins ont été choisis pour couvrir un maximum de formation géologique : 22 bassins forestiers (utilisés pour définir le fond géochimique) 19 bassins agricoles 13 bassins ruraux Les échantillons de sol sont utilisés pour l'analyse des paramètres majeurs (Nitrate, ...)	Les éléments en trace sont analysés à l'ICP-MS.	+++	Fe, Al, Cu, Ni, Cd, Cr et Zn	Normalisation au Ti des ETM.	Utilisation des zones forestières sont des sites qui permettraient le mieux de minimiser les risques de contaminations et qui se rapprochent le plus de l'état naturel. Pour les ETM, cette étude démontre que les bassins ruraux et agricoles sont faiblement contaminés au regard des bassins forestiers de référence.	32,33,34,35,59,60	
Salpêtreur I & al. (2010) Mesure de référence pour les métaux en éléments traces dans les eaux de rivières et les sédiments, obtenus en France dans le cadre du nouvel Atlas géochimique européen (I). <i>Environnement, Risques & Santé - Vol. 9, n° 2 : 125-135. (FOREGS)</i>	Mesure de valeur de référence pour le nouvel Atlas géochimique européen	France		675400		Agricoles, industrielles et urbaines		Sédiment de rivière Sédiments de sol Eau brute de surface Sol	N.R.	126 échantillons d'eau de surface 260 échantillons de sols 326 échantillons de sédiment de rivière	Dans les grands bassins (taillé moyenne de 1465 km²), deux échantillons de 20-30 cm d'épaisseur (1-4 kg de matériel) de limons sont prélevés, de premier à 5 et 35 cm et le second en dessous de 80 cm. Dans les petits bassins de premier ordre (taillé moyenne : 58 km²), 3 types de milieux ont été échantillonnés : - Eau de surface : 3 faciès d'eau non filtrées (éléments majeurs, CdT, Hg) et 1 faciès d'eau filtré à 0,45 µm (dosage des métaux) - Les sédiments actifs : 5 échantillons répartis sur 150 m dans le lit de la rivière (dosage des métaux)	Les éléments en trace sont analysés à l'ICP-MS.	+++		Utilisation de deux types de statistiques : Moyenne médiane Moyenne avec écart-type	Cette étude démontre que les éléments majeurs sont contrôlés par le substrat naturel des petits bassins versants à l'exception du Pb et de Li. L'analyse préliminaire des sédiments de prélèvement avec un maillage de 1000 km². L'étude démontre aussi que la plupart des bassins situés en région calcaire ont une très faible concentration en Pb dissous (0,1-0,4 µg/l).	17,27,48	
Vencelides Z., & al. (2010) Determination of the natural background content of metals in groundwater. <i>Journal of Applied Geochemistry</i> , 25 : 755-762.	Estimation du bruit de fond naturel des eaux souterraines (Tchécoslovaquie de la République tchèque de 9 éléments (As, Al, Cd, Pb et Hg)).	République tchèque		78870		Agricoles, industrielles et urbaines	Détermination du fond géochimique des métaux lourds dans les eaux souterraines pour la DCE.	Eau souterraine	N.R.	N.R.	Les échantillons d'eau souterraine sont prélevés dans des puits, à différentes profondeurs (3 niveaux : 10m / 10-50 m / 50-140 m) et sur l'ensemble du territoire tchèque. Pour chaque échantillon, le substrat géologique est identifié.	N.R.	+++	Cd, Pb, Hg, As et Al	Analyse statistique	Cette étude a été faite en réponse à la DCE sur les eaux souterraines. L'équipe de recherche a compilé et traité plusieurs données de différentes études. L'utilisation des données provenant de la même matrice (eau souterraine) a permis d'obtenir de bons résultats sur le fond géochimique en métaux dissous des eaux souterraines.		
Tueros I. & al. (2008) Dissolved metal background levels in marine water, for the assessment of the physico-chemical status, within the European Water Framework Directive. <i>Science of the total environment</i> , 407 : 40-52.	Estimation du fond géochimique des métaux dissous des estuaires et côtes du Pays Basque	Espagne		509500	Roches sédimentaires provenant de la période du Paléozoïque au Quaternaire avec une abondance du matériel de l'Oligocène.	Agricoles, industrielles et urbaines	Estimer le fond géochimique des métaux dissous en utilisant les méthodes statistiques classiques.	Eau marine Eau d'estuaire Eau douce	1995-2007	1994 échantillons d'eau (marine, estuaire et douce) dont 83 échantillons d'eau prélevés dans les estuaires. Au total, 1994 échantillons d'eau de surface sont collectés.	2 grands réseaux d'échantillonnage : 32 sites localisés dans les estuaires 19 sites localisés le long des côtes 3 sites localisés à 10 km des côtes Aut total, 1994 échantillons d'eau de surface sont collectés.	ETAAS	+++	As, Cu, Mn, Ni, Pb et Zn	Traitement des données par des calculs statistiques.	Cette étude démontre que la qualité physico-chimique d'eau est nécessaire pour estimer le fond géochimique. Il est démontré que la salinité de l'eau contrôle la solubilité des métaux.	42,62	
Reimann C., & al. (2005) Geochemical background - concept and reality. <i>Journal of the Total Environment</i> , 350 : 112-27.	Reflexion sur la définition et sur la cartographie des fonds géochimiques	Nord-Est de l'Europe				Agricoles, industrielles et urbaines	Elaboration d'un carte des fonds géochimiques de la région de surveillance du sol balotique (BSS-Project)	Sol agricole Mousse terrestre	N.R.	2 jeux de données : Premier jeu issu de prélèvements de 750 sites sur 1,8 million de km² : Sol d'horizon de type A (0-25 cm) Sol d'horizon de type B (50-75 cm) Second jeu issu de prélèvements de 600 sites sur 188.000 km² : Mousse terrestre Sol d'horizon	Les sites de prélèvements couvrent l'ensemble de la zone d'étude. Les données traitées servent à la construction d'une carte de fond géochimique.	N.R.	+++	Pb, Cu, Bi, Ag, Zn, Ni, Cd, As et V	Traitement des données par des calculs statistiques. Valeurs médianes	Cette étude montre que l'estimation des fonds géochimiques dépend de la localisation et de l'échelle de la carte. En effet une échelle trop grande ne permet pas de faire la différence entre une concentration naturellement élevée ou une contamination anthropogénique. C'est aussi pourquoi la cartographie cartographique est mieux adaptée pour visualiser l'influence humaine. Pour déterminer un fond géochimique d'une zone d'étude il faut collecter un grand nombre d'échantillon afin de différencier la concentration naturelle et les sources anthropiques.	17,19,31,32,67	
Coyne A., & al. (2009) Assessment of metal contamination in a small mining-and-smelting affected watershed : a high resolution monitoring concept with spatial analysis by GIS. <i>Journal of Environmental Monitoring</i> , 11 : 963-976.	Estimer la contamination métallique d'un bassin versant et détecter les anomalies géochimiques	Adour-Garonne	Riou-Mort	150	Dépôts miniers, Bas Jurassiques, Roches Magnésiques, Carbonifère, Permien, Roches métamorphiques	Mines et sidérurgie	Estimation de fonds géochimiques en utilisant des outils d'information géographique et des résultats d'analyse.	Sédiment de rivière MES	07/2003-07/2006	Les MES sont collectées manuellement tous les 24 jours pendant 1 an pour cela, 800 litres d'eau de rivière sont pompés à 50 cm du bord et entre 10-20 cm de profondeur. Les MES sont recueillies par centrifugation et séchées à 65 °C. 35 échantillons de sédiments de rivière sont recueillis manuellement dans la première couche de sédiment (1 cm).	Sur l'ensemble du bassin versant : 10 sites permanents mesurent le débit (2 en amont, 1 à la confluence et 1 le long de l'estuaire) et où s'effectue le prélèvement d'eau. Entre les sites, 35 points de prélèvement ont été localisés pour obtenir les sédiments de rivières. Ces points ont été sélectionnés en fonction de la carte géologique.	Les éléments en trace sont analysés à l'ICP-MS.	+++		Traitement des données à l'aide des outils statistiques. Les concentrations ont été calculées grâce une relation qui combine les concentrations et les surfaces des formations géologiques du bassin versant. Les valeurs sont comparées aux concentrations standards obtenues à partir de la croûte continentale terrestre.	Cette étude montre que la composition géochimique des sédiments de rivière calculée en fonction de la lithologie n'est pas ou peu influencée par la présence des activités humaines. Elle démontre aussi que la comparaison avec UCC ou la composition mondiale moyenne avec les échantillons étudiés doit être utilisée avec précaution car elle surestime l'influence anthropique. Les fonds géochimiques dépendent de la lithologie doivent être comparés avec la surestimation de la contribution anthropogénique, surtout pour les bassins versants hétérogènes.	Reimann L. & al. (2003) Agricultural Soils in Northern Europe : a Geochemical Atlas. Geologische Geobotanische Sonderhefte, Reihe D, Heft 50, Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, Allemagne. P. 1-1	
Bourg, A. C. M., D. Darmendradil & J. Ricour (1989) Geochemical filtration of riverbank and migration of heavy-metals between the Delle river and the Anserreilles alluvion-chalk aquifer (Nord, France). <i>Geoderma</i> , 44, 229-244.	Etude de sédiments de rivière d'un aquifère exposés sur un long terme à une pollution industrielle.	Artois-Picardie	La Delle		L'aquifère est posé sur du jurassien (Crétacé) et la Delle traverse des alluvions du quaternaire.	Industrielles et urbaines	Mesurer le fond géochimique à partir de carottes de sédiment de rivière.	Sédiment marin	1985	1 Carottes de sédiment de 80 cm	Echantillonnage à "Les Anserreilles" (champ captant situé à 20 km de Lille). Détermination du fond géochimique des sédiments à 80 cm de profondeur dans l'CP des alluvions du quaternaire (sédiments de rivière).	N.R.		AS, Cd, Co, Ni, Cr, Cu, Pb, Sr, Zn, Mn et Fe	Pas de calcul. Les données proviennent d'un seul échantillon.	Cet article montre que les sédiments présents dans l'aquifère servent de filtre naturel. Ainsi les polluants n'atteignent pas la zone des champs captants.		

Brenot A., B. A., Gourcy, M., Mascré, Pons A., Chery L. 2007a. Identification des zones à risque de fond géochimique élevé en éléments traces dans les cours d'eau et les eaux souterraines. BRGM. 65 rapports pour chaque grands bassins)	Délimiter des zones à risque de fond géochimique élevé, en attribuant des indices de confiance.	France				Agricoles, industrielles et urbaines	Utiliser les données du BRGM pour estimer les fonds géochimiques des eaux de surface et souterraines et des sols.				Les données sont issues de plusieurs banques de données : ADES (Acides aux Données Souterraines) ADAME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) BDAT (Bases de Données des Analyses de Terre) BSS (Banque des données du Sous-Sol) FOREGS (Forum of European Geological Survey) RNB (Réseau National de Bassin) Corne Land Cover 2000	...		Traitement statistique classique sur le jeu de données.	Les rapports recensent les zones à risque de fond géochimique élevé des six grands bassins. Les données chiffrées en métaux dissous sont peu nombreuses. Les niveaux de confiance des zones à risque de fond géochimique élevé sont souvent faibles.		
Loubet, M., & Dupre, B., (2000) Etude géochimique des eaux du bassin de la garonne. Caractérisation du fond géochimique naturel et des apports anthropiques. Rapport Final - Agence de l'Eau Adour Garonne. (Convention Agence de l'Eau Université Paul Sabatier - n° E136/98)	Déterminer le fond géochimique de la Garonne et de ses affluents	Adour-Garonne	Garonne	55000		Agricoles, industrielles et urbaines	Prélever dans des zones "non-polluées".	Eaux filtrées (< 0,2 µm) Sédiments	début 9/4/98 fin 25/3/99	11 sites situés sur la Garonne et ses affluents, 12 échantillons sont prélevés chaque mois pendant 1 an.	Les ruisseaux considérés non-pollués se trouve le plus en amont. Ils sont le Salat et l'Arriège.	ICP-MS	...	Na, K, Ca, Mg, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Se, Au, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Pb	Données brutes, traitées seulement graphiquement.	Jeu de données brutes, ce rapport ne propose pas de valeurs de fond géochimique. Travail de traitement des données à faire.	
Casiot, C., Egal, M., Elbaz-Poulichet, F., Brunel, O., Besson-Mestigny, C., Corder, M.-A., Gomez, E., Altaume, C. (2009) Hydrological and geochemical control of metals and arsenic in a Mediterranean river contaminated by acid mine drainage (the Amour River, France) : preliminary assessment of impacts on fish (Leuciscus cephalus) Applied Geochemistry, 24, 787-796.	Etude de la géochimie des métaux et As d'une rivière méditerranéenne contaminée par les effluents acides de mine.	Rhône-Méditerranée-Corse	Amous	20		Mines	Prélever des échantillons dans un affluent à côté de la zone d'étude (mine).	Eaux filtrées (<0,22 µm)	Début mars 2002 Fin octobre 2002	Les échantillons sont collectés au centre de la rivière à des profondeurs comprises entre 1-5 m.	Les échantillons collectés pour déterminer le fond géochimique sont situés à 1500 m en amont de la confluence entre l'affluent "non-pollué" (l'Amous) et l'affluent contaminé (le Reigbou).	ICP-MS	**	Fe, Al, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Ti et Pb.	Les outils statistiques utilisés sont la moyenne et la médiane.	Dans ce rapport, la méthode pour identifier une valeur de référence comme fond géochimique est de mesurer les concentrations de fond géochimique sur un bassin versant non-anthropisé et connecté au même réseau hydrologique. Cependant cette approche ne prend pas en compte le contexte géologique qui est hétérogène.	
Grosbols, C., Schäfer, J., Brel, H., Blanc, G., Bossy, A. (2009) Deconvolution of trace element (As, Cr, Mo, Pb, U) sources and pathways by surface waters of a gold mining influenced watershed Science of the total environment. 407, 2063-2076.	Etude de la déconvolution des métaux d'une rivière inspectée par une zone minière.	Adour-Garonne	L'Isle	432		Mines	Utiliser un petit affluent proche de la zone d'étude et "non-pollué" comme site de référence.	eau filtrée <0,45µm	Mai-septembre 2005	10 échantillons provenant de la zone de référence pour déterminer le fond géochimique.	La zone de référence est choisie en amont de la zone d'étude. Le petit bassin versant est "non-pollué" et sa surface 10 km².	ICP-MS	...	As, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Th, U, V et Zn.	Dans cette étude les résultats des teneurs sont calculés en tenant compte du débit tel que (Q1-Q3)/Q1250 il est exposé également le minimum et le maximum.	Les valeurs de fond géochimique sont calculées en tenant compte du débit. Cette approche permet de comptabiliser les variations des concentrations saisonnières.	

Références indexées au tableau de l'annexe 2 (Compilation bibliographique des méthodes d'identification des fonds géochimiques)

Indices

- ¹ Audry, S., J. Schafer, G. Blanc & J. M. Jouanneau (2004) Fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the Lot River reservoirs (France). *Environmental Pollution*, 132, 413-426.
- ² Biger E. (1996) DEA - Mesure du bruit de fond géochimique naturel et mise en évidence de l'influence anthropique en zone rurale : Application au bassin de la Seine - encadré par Meybeck M., Laboratoire de Géologie Appliquée - Université Pierre et Marie Curie Paris VI. p. 38
- ³ Bosch, B., M. Leleu, P. Oustriere, C. Sarcia, J. F. Sureau, W. Blommaert, R. Gijbels, A. Sadurski, R. Vandelannoote, R. Vangrieken & L. Vantdack (1986) Hydrogeochemistry in the zinc lead mining district of Les-Malines (Gard, France). *Chemical Geology*, 55, 31-44.
- ⁴ Bourg, A. C. M., D. Darmendrail & J. Ricour (1989) Geochemical filtration of riverbank and migration of heavy-metals between the Deûle river and the Ansereuilles alluvion-chalk aquifer (Nord, France). *Geoderma*, 44, 229-244.
- ⁵ Boutier, B., J. F. Chiffolleau, D. Auger & I. Truquet (1993) Influence of the Loire river on dissolved lead and cadmiul concentrations in coastal waster of brittany. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 36, 133-145.
- ⁶ Brenot A., B. A., Gourcy., Mascré., Pons A., Chery L. 2007a. Identification des zones à risque de fond géochimique élevé en éléments traces dans les cours d'eau et les eaux souterraines - Bassin Loire-Bretagne. BRGM. p. 130
- ⁷ Brenot A., G. L., Allier D., Mascré C., Pons A., Blum A., Chery L. 2007b. Identification des zones à risque de fond géochimique élevé en éléments traces dans les cours d'eau et les eaux souterraines - Bassin Adour-Garonne. BRGM. p. 123
- ⁸ Brenot A., G. L., Allier D., Mascré C., Pons A., Chery L., Blum A. 2007c. Identification des zones à risque de fond géochimique élevé en éléments traces dans les cours d'eau et les eaux souterraines - Bassin Rhin-Meuse. BRGM. p. 126
- ⁹ Brenot A., G. L., Allier D., Mascre C., Pons., Chery L. and Blum A. 2007d. Identification des zones à risque de fond géochimique élevé en éléments traces dans les cours d'eau et les eaux souterraines - Bassin Artois-Picardie. BRGM. p. 102
- ¹⁰ Brenot A., G. L., Mascré C., Pons A., Blum., Chery L. 2007e. Identification des zones à risque de fond géochimique élevé en éléments traces dans les cours d'eau et les eaux souterraines - Bassin Seine-Normandie. BRGM. p. 129
- ¹¹ Byrne, P., I. Reid & P. J. Wood (2010) Sediment geochemistry of streams draining abandoned lead/zinc mines in central Wales: the Afon Twymyn. *Journal of Soils and Sediments*, 10, 683-697.
- ¹² Chapman, D. 1992. Water quality assessments : a guide to the use of biota, sediments and water in environmental monitoring. London, GBR: Chapman & Hall.
- ¹³ Comber, S. D. W., G. Merrington, L. Sturdy, K. Delbeke & F. van Assche (2008) Copper and zinc water quality standards under the EU Water Framework Directive: The use of a tiered approach to estimate the levels of failure. *Science of the Total Environment*, 403, 12-22.

- 14 Coquery, M. (2009) Origin of priority and emerging substances and at-source control. An overview of French and European research projects. *Le contrôle et la réduction des apports de substances chimiques vers les milieux aquatiques: Panorama des programmes en cours, en France et en Europe*, 18-32.
- 15 Coynel, A., G. Blanc, A. Marache, J. Schafer, A. Dabrin, E. Maneux, C. Bossy, M. Masson & G. Lavaux (2009) Assessment of metal contamination in a small mining- and smelting-affected watershed: high resolution monitoring coupled with spatial analysis by GIS. *Journal of Environmental Monitoring*, 11, 962-976.
- 16 Crane, M., K. W. H. Kwok, C. Wells, P. Whitehouse & G. C. S. Lui (2007) Use of field data to support European water framework directive quality standards for dissolved metals. *Environmental Science & Technology*, 41, 5014-5021.
- 17 Farkas, A., C. Erratico & L. Vigano (2007) Assessment of the environmental significance of heavy metal pollution in surficial sediments of the River Po. *Chemosphere*, 68, 761-768.
- 18 Galuszka, A. (2007) A review of geochemical background concepts and an example using data from Poland. *Environmental Geology*, 52, 861-870.
- 19 Gandhi, N., M. L. Diamond, D. Van De Meent, M. A. J. Huijbregts, W. J. G. M. Peijnenburg & J. Guinée (2010) New method for calculating comparative toxicity potential of cationic metals in freshwater: Application to Copper, Nickel, and Zinc. *Environmental Science and Technology*, 44, 5195-5201.
- 20 Grosbois, C., A. Meybeck, A. Horowitz & A. Ficht (2006) The spatial and temporal trends of Cd, Cu, Hg, Pb and Zn in Seine River floodplain deposits (1994-2000). *Science of the Total Environment*, 356, 22-37.
- 21 Hill, D. M. & A. C. Aplin (2001) Role of colloids and fine particles in the transport of metals in rivers draining carbonate and silicate terrains. *Limnology and Oceanography*, 46, 331-344.
- 22 Horowitz, A. J., M. Meybeck, Z. Idlafkih & E. Biger (1999) Variations in trace element geochemistry in the Seine River Basin based on floodplain deposits and bed sediments. *Hydrological Processes*, 13, 1329-1340.
- 23 Huffmeyer, N., J. Klasmeier & M. Matthies (2009) Geo-referenced modeling of zinc concentrations in the Ruhr river basin (Germany) using the model GREAT-ER. *Science of the Total Environment*, 407, 2296-2305.
- 24 Kottelat, R., D. A. L. Vignati, A. Garcia-Bravo, J. Dominik & B. J. D. Ferrari (2010) Characterization of trace element geochemistry in continuous flow-through microcosms: A preliminary step to environmentally meaningful ecotoxicological experiments. *Chemosphere*, 81, 1407-1415.
- 25 Kraepiel, A. M. L., J. F. Chiffoleau, J. M. Martin & F. M. M. Morel (1997) Geochemistry of trace metals in the Gironde estuary. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 61, 1421-1436.
- 26 Lado, L. R., T. Hengl & H. I. Reuter (2008) Heavy metals in European soils: A geostatistical analysis of the FOREGS Geochemical database. *Geoderma*, 148, 189-199.

- 27 Liu, W. X., X. D. Li, Z. G. Shen, D. C. Wang, O. W. H. Wai & Y. S. Li (2003) Multivariate statistical study of heavy metal enrichment in sediments of the Pearl River Estuary. *Environmental Pollution*, 121, 377-388.
- 28 Lourino-Cabana, B., L. Lesven, G. Billon, N. Proix, P. Recourt, B. Ouddane, J. C. Fischer & A. Boughriet (2010) Impacts of Metal Contamination in Calcareous Waters of DeA >> le River (France): Water Quality and Thermodynamic Studies on Metallic Mobility. *Water Air and Soil Pollution*, 206, 187-201.
- 29 Luo, W., Y. Lu, Y. Zhang, W. Fu, B. Wang, W. Jiao, G. Wang, X. Tong & J. P. Giesy (2010) Watershed-scale assessment of arsenic and metal contamination in the surface soils surrounding Miyun Reservoir, Beijing, China. *Journal of Environmental Management*, 91, 2599-2607.
- 30 Martin, J. M. & M. Meybeck (1979) Elemental Mass-balance of material carried by major world rivers. *Marine Chemistry*, 7, 173-206.
- 31 Matschullat, J., R. Ottenstein & C. Reimann (2000) Geochemical background - can we calculate it? *Environmental Geology*, 39, 990-1000.
- 32 Meybeck, M. 1998. *La Seine en son bassin - Fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé*. Gap: Elsevier. p. 749
- 33 Meybeck, M., A. J. Horowitz & C. Grosbois (2004) The geochemistry of Seine River Basin particulate matter: Distribution of an integrated metal pollution index. *Science of the Total Environment*, 328, 219-236.
- 34 Meybeck, M., A. J. Horowitz, C. Grosbois & Y. Gueguen (2003) Changes in sediment-associated trace element concentrations in the Seine river basin (1994-2001). *Journal De Physique Iv*, 107, 871-874.
- 35 Meybeck, M., L. Lestel, P. Bonte, R. Moilleron, J. L. Colin, O. Rousselot, D. Herve, C. de Ponteves, C. Grosbois & D. R. Thevenot (2007) Historical perspective of heavy metals contamination (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) in the Seine River basin (France) following a DPSIR approach (1950-2005). *Science of the Total Environment*, 375, 204-231.
- 36 Michel, P., B. Boutier & J. F. Chiffolleau (2000) Net fluxes of dissolved arsenic, cadmium, copper, zinc, nitrogen and phosphorus from the Gironde Estuary (France): Seasonal variations and trends. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 51, 451-462.
- 37 Nolting, R. F., M. vanDalen & W. Helder (1996) Distribution of trace and major elements in sediment and pore waters of the Lena Delta and Laptev Sea. *Marine Chemistry*, 53, 285-299.
- 38 Point, D., G. Bareille, D. Amouroux, H. Etcheber & O. F. X. Donard (2007) Reactivity, interactions and transport of trace elements, organic carbon and particulate material in a mountain range river system (Adour River, France). *Journal of Environmental Monitoring*, 9, 157-167.
- 39 Preziosi, E., G. Giuliano & R. Vivona (2010) Natural background levels and threshold values derivation for naturally As, V and F rich groundwater bodies: a methodological case study in Central Italy. *Environmental Earth Sciences*, 61, 885-897.
- 40 Reimann, C. & P. de Caritat (2005) Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors. *Science of the Total Environment*, 337, 91-107.

- 41 Reimann, C., P. Filzmoser & R. G. Garrett (2005) Background and threshold: critical comparison of methods of determination. *Science of the Total Environment*, 346, 1-16.
- 42 Reimann, C. & R. G. Garrett (2005) Geochemical background - concept and reality. *Science of the Total Environment*, 350, 12-27.
- 43 Remy, S., P. Prudent, C. Hissler, J. L. Probst & G. Krempp (2003) Total mercury concentrations in an industrialized catchment, the Thur River basin (north-eastern France): geochemical background level and contamination factors. *Chemosphere*, 52, 635-644.
- 44 Ribolzi, O., V. Valles, L. Gomez & M. Voltz (2002) Speciation and origin of particulate copper in runoff water from a Mediterranean vineyard catchment. *Environmental Pollution*, 117, 261-271.
- 45 Rodriguez, J. G., I. Tueros, A. Borja, M. J. Belzunce, J. Franco, O. Solaun, V. Valencia & A. Zuazo (2006) Maximum likelihood mixture estimation to determine metal background values in estuarine and coastal sediments within the European Water Framework Directive. *Science of the Total Environment*, 370, 278-293.
- 46 Rumlalis, D. D., T. A. Shepherd & E. E. Arigino (1992) Metals in determining natural background concentrations in mineralized areas water. *Environmental Science & Technology*, 26, 2216-2222.
- 47 Sakan, S. M., D. S. Dordević & D. D. Manojlović (2010) Trace elements as tracers of environmental pollution in the canal sediments (alluvial formation of the Danube River, Serbia). *Environmental Monitoring and Assessment*, 167, 219-233.
- 48 Salminen R., T. T., Demetriades A., Duris M., Fordyce F.M., Gregorauskiene V., Kahelin H., Kivisilla J., Klaver G., Klein H., Larson J.O., Lis J., Locutura J., Marsina K., Mjartanova H., Mouvet C., O'Connor P., Odor L., Ottonello G., Paukola T., Plant J.A., Reimann C., Schermann O., Siewers U., Steenfelt A., Van der Sluys J., de Vivo B. & Williams L. 1998. *Foregs geochemical mapping field manual*.
- 49 Salpeteur, I. & J. M. Angel (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, 121-135.
- 50 Saulnier, I. & C. Gagnon (2006) Background levels of metals in St. Lawrence River sediments: implications for sediment quality criteria and environmental management. *Integrated environmental assessment and management*, 2, 126-141.
- 51 Schafer, J. & G. Blanc (2002) Relationship between ore deposits in river catchments and geochemistry of suspended particulate matter from six rivers in southwest France. *Science of the Total Environment*, 298, 103-118.
- 52 Schafer, J., G. Blanc, Y. Lapaquellerie, N. Maillet, E. Maneux & H. Etcheber (2002) Ten-year observation of the Gironde tributary fluvial system: fluxes of suspended matter, particulate organic carbon and cadmium. *Marine Chemistry*, 79, 229-242.
- 53 Schafer, J., S. Norra, D. Klein & G. Blanc (2009) Mobility of trace metals associated with urban particles exposed to natural waters of various salinities from the Gironde Estuary, France. *Journal of Soils and Sediments*, 9, 374-392.
- 54 Sigg, L., H. B. Xue, D. Kistler & R. Sshonenberger (2000) Size fractionation (dissolved, colloidal and particulate) of trace metals in the Thur River, Switzerland. *Aquatic Geochemistry*, 6, 413-434.

- 55 Smolyakov, B. S., A. P. Ryzhikh, S. B. Bortnikova, O. P. Saeva & N. Chernova (2010) Behavior of metals (Cu, Zn and Cd) in the initial stage of water system contamination: Effect of pH and suspended particles. *Applied Geochemistry*, 25, 1153-1161.
- 56 Tang, D. G., K. W. Warnken & P. H. Santschi (2002) Distribution and partitioning of trace metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) in Galveston bay waters. *Marine Chemistry*, 78, 29-45.
- 57 Tappin, A. D., D. J. Hydes, J. D. Burton & P. J. Statham (1993) Concentrations, distributions and seasonal variability of dissolved Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn in the english-channel. *Continental Shelf Research*, 13, 941-969.
- 58 Taylor, M. P. & K. A. Hudson-Edwards (2008) The dispersal and storage of sediment-associated metals in an and river system: The Leichhardt River, Mount Isa, Queensland, Australia. *Environmental Pollution*, 152, 193-204.
- 59 Thénevot D.R., M. M., Lestel L. 2002. Métaux lourds des bilans en mutation. In *Programme PIREN-Seine 1998-2001*. CNRS. p. 60
- 60 Thevenot, D. R., R. Moillon, L. Lestel, M. C. Gromaire, V. Rocher, P. Cambier, P. Bonte, J. L. Colin, C. de Ponteves & M. Meybeck (2007) Critical budget of metal sources and pathways in the Seine River basin (1994-2003) for Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn. *Science of the Total Environment*. 375. 180-203.
- 61 Tueros, I., A. Borja, J. Larreta, J. G. Rodriguez, V. Valencia & E. Millan (2009) Integrating long-term water and sediment pollution data, in assessing chemical status within the European Water Framework Directive. *Marine Pollution Bulletin*, 58, 1389-1400.
- 62 Tueros, I., J. G. Rodriguez, A. Borja, O. Solaun, V. Valencia & E. Millan (2008) Dissolved metal background levels in marine waters, for the assessment of the physico-chemical status, within the European Water Framework Directive. *Science of the Total Environment*, 407, 40-52.
- 63 Vandelannoote, R., W. Blommaert, A. Sadurski, L. Vantdack, R. Gijbels, R. Vangrieken, B. Bosch, M. Leleu, J. Rochon, C. Sarcia & J. F. Sureau (1984) Trace-elemental anomalies in surface water near a small lead zinc mineralization at Menez-Albot (Brittany-France). *Journal of Geochemical Exploration*, 20, 33-46.
- 64 Vencelides, Z., Z. Hrkal & H. Prchalova (2010) Determination of the natural background content of metals in ground waters of the Czech Republic. *Applied Geochemistry*, 25, 755-762.
- 65 Vigano, L., A. Arillo, A. Buffagni, M. Camusso, R. Ciannarella, G. Crosa, C. Falugi, S. Galassi, L. Guzzella, A. Lopez, M. Mingazzini, R. Pagnotta, L. Patrolecco, G. Tartari & S. Valsecchi (2003) Quality assessment of bed sediments of the Po River (Italy). *Water Research*, 37, 501-518.
- 66 Wedepohl, K. H. (1995) The composition of the continental-crust. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 59, 1217-1232.
- 67 Wendland, F., G. Berthold, A. Blum, P. Elsass, J. G. Fritsche, R. Kunkel & R. Wolter (2008) Derivation of natural background levels and threshold values for groundwater bodies in the Upper Rhine Valley (France, Switzerland and Germany). *Desalination*, 226, 160-168.

- 68 Wu, Y., Y. Xu, J. Zhang, S. Hu & K. Liu (2010) Heavy metals pollution and the identification of their sources in soil over Xiaoqinling gold-mining region, Shaanxi, China. *Environmental Earth Sciences*, 1-8.
- 69 Zwolsman, J. J. G. & G. T. M. van Eck (1999) Geochemistry of major elements and trace metals in suspended matter of the Scheldt estuary, southwest Netherlands. *Marine Chemistry*, 66, 91-111.
- 70 Zwolsman, J. J. G., B. T. M. VanEck & C. H. VanderWeijden (1997) Geochemistry of dissolved trace metals (cadmium, copper, zinc) in the Scheldt estuary, southwestern Netherlands: Impact of seasonal variability. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 61, 1635-1652.

Onema
Hall C – Le Nadar
5 square Félix Nadar
94300 Vincennes
01 45 14 36 00
www.onema.fr

Cemagref
Parc de Tourvoie
BP 44,
92163 Antony cedex
01 40 96 61 21
www.cemagref.fr