



Etablissement de la liste des paramètres chimiques pertinents pour la prise en compte des impacts des eaux souterraines sur les eaux de surface

Rapport final

BRGM/RP-63127-FR
Décembre 2015



Etablissement de la liste des paramètres chimiques pertinents pour la prise en compte des impacts des eaux souterraines sur les eaux de surface

Rapport final

BRGM/RP-63127-FR
Décembre 2015

Étude réalisée dans le cadre de la convention ONEMA-BRGM 2013-2015

L. Cary, N. Surdyk, C. Auterives

Vérificateur :

Nom : Laurence GOURCY

Fonction : CS

Date : 12/02/2016

Signature :



Approbateur :

Nom : S. DUPRAZ

Fonction : Resp. unité

Date : 07/04/2016

Signature :



Le système de management de la qualité et de l'environnement
est certifié par AFNOR selon les normes ISO 9001 et ISO 14001.



ONEMA
Office national de l'eau
et des milieux aquatiques



brgm
Géosciences pour une Terre durable

RESUME

Dans l'application de la DCE, divers aspects touchent à une analyse qualitative des relations entre les eaux souterraines et les eaux de surfaces. Le bon état d'une eau souterraine comme défini à l'article R. 212-12 du code de l'environnement nécessite, entre autres, d'évaluer si les concentrations en polluants dues aux activités humaines ne dépassent ni les normes définies par arrêté du Ministre chargé de l'environnement ni les valeurs seuils établies au niveau national ou des bassins et n'empêchent pas d'atteindre les objectifs fixés pour les eaux de surface alimentées par cette masse d'eau souterraine. Ainsi il est demandé de regarder pour quels éléments il existe un risque de dégradation du bon état des eaux de surface du fait d'un apport dominant d'eaux souterraines et de leur (mauvaise) qualité chimique.

L'objectif de cette étude est d'établir une liste de paramètres chimiques pertinents pour la prise en compte des impacts des eaux souterraines sur les eaux de surface connectées et d'évaluer, sur quelques paramètres, l'impact d'un abaissement de la valeur seuil sur l'évaluation de l'état chimique des masses d'eau souterraines (MESO).

Ce rapport présente la liste des éléments à prendre en compte a minima et les critères ayant permis à leur sélection. Les propriétés de ces éléments ont été décrites pour estimer un potentiel transfert des eaux souterraines vers les eaux de surface dans la zone hyporhéique. Les aspects qualitatifs de la zone hyporhéique sont difficiles à appréhender car très dépendants des conditions du site. Finalement, les critères de choix des éléments d'intérêts dans le cas de relations eau souterraine - eau de surface sont :

- une valeur seuil des eaux souterraines supérieure à la NQE-MA (ou autre valeur guide environnementale) des eaux de surface ;
- le caractère mobile de l'élément ou de la molécule au travers de la barrière hyporhéique ;
- une contamination avérée des eaux souterraines et de surface par l'élément considéré.

Le travail effectué en 2014-2015 s'est déroulé comme suit :

- synthèse des informations permettant une analyse des relations nappes-rivières dans le cadre d'études de bilan de contaminants pour sélectionner, selon leurs propriétés intrinsèques, les paramètres (physiques et chimiques ; éléments organiques et inorganiques) pertinents pour une analyse des relations ESO-ESU ;
- établissement d'une liste des éléments qui, selon leurs propriétés intrinsèques, sont susceptibles de déclasser les ESU, parmi les éléments les plus susceptibles d'un échange ESO-ESU ;
- proposition d'une liste des éléments à étudier en priorité établie à partir de la liste des paramètres pour lesquels la « norme » ESU (NQE) est significativement inférieure à la « norme » ESO (valeur seuil) ;

La liste finale proposée comporte 17 éléments pour lesquels une adaptation de la valeur seuil en cas de relations avérées entre les eaux souterraines et les eaux de surface devrait être proposée. Toutefois cette liste est amenée à évoluer avec l'évolution de la réglementation et notamment les arrêtés d'évaluation de l'état écologique et chimique des eaux de surface et souterraines fixant les éléments et valeurs seuils et NQE à considérer.

Dans le cas d'une relation ESO-ESU avérée il est donc nécessaire, afin d'évaluer la possible dégradation de la masse d'eau de surface par les eaux souterraines, d'effectuer l'analyse « classique » du bon état en considérant comme valeur de référence non plus les valeurs seuils définies pour les eaux souterraines mais les concentrations qui pourraient entraîner une dégradation de l'état chimique et/ou écologique des eaux de surface. Ainsi, à titre indicatif, et afin d'évaluer les résultats d'une application de la NQE (ou autre valeur environnemental « eau de surface ») aux eaux souterraines, des tests de comparaison pour le plomb, la dieldrine, l'endosulfan, le toluène et le pentachlorophénol ont été réalisés sur l'ensemble des points d'eau ayant des données de mesures de concentrations dans la base ADES. Pour les éléments considérés un abaissement de la valeur seuil entraînerait un changement de statut de moins de 1,5% des qualitomètres. Une des premières leçons est la difficulté d'utilisation d'un grand nombre de données du fait de limites de quantification analytique supérieures à la NQE pour les eaux souterraines. Un ajustement de valeur seuil à une valeur NQE pourrait pour certains paramètres nécessiter une amélioration des limites de quantification des laboratoires d'analyses aujourd'hui trop élevées par rapport aux NQE.

Mots-clés : eau souterraine, eau de surface, zone hyporhéique, DCE, Directive Cadre Eau, valeur seuil, norme de qualité environnementale

Niveau géographique : national

Couverture géographique : France

Citations locales : masses d'eau souterraine et de surface

Niveau de lecture : Professionnels, experts

CORRESPONDANTS ONEMA : STAUB Pierre-Francois

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

Cary L. Surdyk N., Auterives C. (2015) - Etablissement de la liste des paramètres chimiques pertinents pour la prise en compte des impacts des eaux souterraines sur les eaux de surface. Rapport final. BRGM/RP-63127-FR. 49 p., 9 tableaux, 6 figures, 2 annexes.

Sommaire

1. Contexte et objectifs de l'action	9
1.1. CONTEXTE.....	9
1.2. OBJECTIFS	9
2. Sélection des éléments chimiques d'intérêt dans la détermination des impacts des ESO sur les ESU.....	11
2.1. BREF RAPPEL SUR L'ETABLISSEMENT DES VALEURS SEUILS	11
2.2. ELEMENTS DECLASSANTS DES EAUX DE SURFACE ET DES EAUX SOUTERRAINES	12
2.3. CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES ELEMENTS MAJORITAIREMENT RETROUVES DANS LES EAUX DE SURFACE ET SOUTERRAINES	16
2.3.1. Nutriments / sels / composés ioniques / éléments chimiques autres que des métaux	17
2.3.2. Métaux / métalloïdes et dérivés	18
2.3.3. COHV.....	23
2.3.4. Hydrocarbures aromatiques	23
2.3.5. Les pesticides	27
2.3.6. Alkylphénols, nonylphénols et autres phénols	29
2.4. SYNTHESE ET LISTE DES ELEMENTS A TESTER POUR UN CHANGEMENT DE VALEUR SEUIL.....	30
3. Etude des conséquences des changements de valeurs seuils.....	33
4. Conclusions	41
5. Bibliographie.....	43

Liste des tableaux

Tableau 1 : Gammes de valeurs des valeurs seuils dans les pays européens et fixées par la France dans les eaux souterraines (extrait du rapport SEC(2010) 166 de la commission européenne et de la circulaire du 12/10/2012).....	12
Tableau 2 : Eléments déclassant des masses d'eaux de surface (rapportage 2010) par districts hydrographiques : ES Escaut Somme, ME Meuse, SA Sambre,	

RH Rhin, RM Rhône Méditerranée, CO Corse, AG Adour Garonne, LB Loire Bretagne, SN Seine Normandie) (Rapportage ONEMA 2010, Maniglier et al., 2010), en gris les éléments pour lesquels la VS excède la NQE (so = sans objet).....	13
Tableau 3 : Eléments déclassant des masses d'eaux souterraines, VS et NQE (Rapportage ONEMA, Maniglier et al., 2009), en gris sont surlignés les paramètres pour lesquels la VS excède la NQE	14
Tableau 4 : Substances communes ESO et ESU de la surveillance ; indication des VS, NQE et rapports VS/NQE, en gris les éléments pour lesquels la VS excède la NQE (so = sans objet)	16
Tableau 5 : Principaux processus affectant le comportement des éléments dans la zone hyporhéique (Environment Protection Agency, 2000)	19
Tableau 6 : Liste des métaux dont la capacité à franchir la zone hyporhéique est évaluée	19
Tableau 7 : Synthèse des informations sur la mobilité des molécules et liste non exhaustive des éléments dont la VS pourrait être adaptée dans le cas de relations avérées entre eaux souterraines et eaux de surface et NQE définies	31
Tableau 8 : Statistiques relatives aux tests effectués sur 5 éléments.....	35
Tableau 9 : Principaux processus affectant le comportement des éléments dans la zone hyporhéique (Environment Agency, 2000).	51

Liste des figures

Figure 1. Traitement des données pour le calcul de la MMA dans le cas où les analyses ont un code remarque 10, inférieure à la limite de quantification	34
Figure 2. Evaluation de l'état des qualimètres en cas d'abaissement de la valeur seuil à la valeur de la NQE pour le plomb	37
Figure 3. Evaluation de l'état des qualimètres en cas d'abaissement de la valeur seuil à la valeur de la NQE pour la dieldrine	38
Figure 4. Evaluation de l'état des qualimètres en cas d'abaissement de la valeur seuil à la valeur de la NQE pour l'endosulfan	39
Figure 5. Evaluation de l'état des qualimètres en cas d'abaissement de la valeur seuil à la valeur de la NQE pour le toluène	40
Figure 6. Evaluation de l'état des qualimètres en cas d'abaissement de la valeur seuil à la valeur de la NQE pour le pentachlorophénol	40

1. Contexte et objectifs de l'action

1.1. CONTEXTE

Dans l'application de la DCE, divers aspects touchent à une analyse qualitative des relations entre les eaux souterraines et les eaux de surfaces tels que i) l'évaluation de l'état chimique des eaux souterraines, ii) la définition des valeurs seuils, iii) l'estimation des pressions et impacts et iv) l'établissement des programmes de surveillance.

Le bon état d'une eau souterraine comme défini à l'article R. 212-12 du code de l'environnement nécessite, entre autres, d'évaluer si les concentrations en polluants dues aux activités humaines ne dépassent ni les normes définies par arrêté du Ministre chargé de l'environnement ni les valeurs seuils établies au niveau national ou des bassins et n'empêchent pas d'atteindre les objectifs fixés pour les eaux de surface alimentées par cette eau souterraine. Ainsi il est demandé de regarder pour quels éléments il existe un risque de dégradation du bon état des eaux de surface du fait d'un apport dominant d'éléments inorganiques ou organiques dissous dans les eaux souterraines en relation avec les eaux de surface.

Selon l'arrêté du 17 décembre 2008, « lorsque, pour une masse d'eau souterraine donnée, on considère que les normes de qualité pourraient empêcher de réaliser les objectifs environnementaux [...] pour les eaux de surface associées ou entraîner une diminution significative de la qualité chimique ou écologique de ces masses [...], des valeurs seuils plus strictes sont définies conformément à l'article 3 et annexe 2 de la DCE ».

1.2. OBJECTIFS

L'objectif de cette action est d'établir une liste de paramètres chimiques à prendre en compte dans l'analyse des impacts des eaux souterraines sur les eaux de surface connectées et de proposer les éléments pour lesquels une révision des valeurs seuils serait à envisager. Cette liste permettra également de prioriser les éléments dissous à analyser lors de la deuxième partie de l'étude qui proposera de donner des clefs pour la réalisation du test « eau de surface » dans l'évaluation de l'état chimique des eaux souterraines dans le cadre de la mise en œuvre de la DCE de manière plus pragmatique.

Pour atteindre l'objectif spécifique de ce rapport il est nécessaire de procéder en plusieurs étapes qui permettront la construction de la méthode globale d'évaluation.

- Quels sont les paramètres chimiques susceptibles de transfert des eaux souterraines vers les eaux de surface et quelles sont les processus susceptibles d'augmenter ou d'atténuer les concentrations lors de ces transferts ? En effet, la zone hyporhéique, située en dessous et en bordure des rivières, doit être prise en compte du fait de ses caractéristiques spécifiques ;
- Lorsqu'un échange entre eau souterraine (ESO) et eau de surface (ESU) est confirmé doit-on prendre en compte les valeurs seuils (VS) définies pour les eaux souterraines ou doit-on regarder les Normes de Qualité Environnementales NQE disponibles pour les eaux de surface en les adaptant éventuellement ?

Cette étude est complémentaire des méthodes permettant de déterminer l'existence de relations entre les eaux de surface et les eaux souterraines, étudiées dans le cadre d'une autre

action ONEMA intitulée « NAPROM ». L'analyse des liens entre les référentiels ESU et ESO fait également l'objet d'une action ONEMA.

2. Sélection des éléments chimiques d'intérêt dans la détermination des impacts des ESO sur les ESU

Afin de sélectionner les paramètres chimiques d'intérêts dans l'analyse des relations qualitatives eau souterraine - eau de surface, nous avons étudié la liste des éléments déclassant les masses d'eau de surface et les masses d'eau souterraine lors du premier cycle de la DCE et répertorié les éléments faisant l'objet d'une surveillance dans les eaux de surface et les eaux souterraines. L'objectif est de comparer les NQE des eaux de surface et les VS des eaux souterraines et d'identifier les éléments pour lesquels la NQE est inférieure à la VS. Dans ce cas, la masse d'eau souterraine peut ne montrer aucun dépassement et pour autant venir altérer l'état de masses d'eau de surface.

Pour chaque paramètre ou substance, les valeurs des NQE et des VS seront comparées. Comportement et capacité de transfert des eaux souterraines vers les eaux de surface de ces substances (c'est-à-dire paramètres) seront étudiés et permettront d'identifier les substances les plus susceptibles de migrer des eaux souterraines vers les eaux de surface et de venir dégrader l'état des eaux de surface.

2.1. BREF RAPPEL SUR L'ETABLISSEMENT DES VALEURS SEUILS

Pour les eaux souterraines, des valeurs seuils ont été établies par les pays membres pour 158 paramètres, « polluants » et indicateurs (European Commission, 2010 ; Scheidleder, 2012) parmi lesquels :

- 12 substances figurant sur l'Annexe II de la directive fille (Directive 2008/105/EC),
- 39 pesticides,
- 8 nutriments (nitrates, nitrites, phosphore, etc.),
- 21 métaux,
- 62 « substances synthétiques »,
- 10 autres substances (bore, cyanures, etc.),
- et 6 indicateurs (dureté, pH, etc.),

Les valeurs seuils des eaux souterraines ont été principalement établies en considérant les normes pour la consommation d'eau potable et, dans quelques cas, les normes de qualité environnementale qui proviennent principalement des eaux de surface réceptrices (Scheidleder, 2012). Une synthèse de la gamme de quelques valeurs seuils adoptées par au minimum 5 Etats Membres de l'Union Européenne est proposée dans le tableau suivant (Tableau 1). Pour tous les éléments, la gamme des valeurs seuils proposées peut être très large en raison de la variabilité naturelle des éléments dans le milieu et de la prise en compte des différentes « cibles » (écosystèmes aquatiques et terrestres, eaux littorales, AEP).

Substance	Nbre d'états membres ayant fixé des VS	Valeur seuil		Valeur seuil en France ¹	Unité
		de	à		
Nitrates	5	18	50	50	mg/L
Nitrites	8	0,05	1,4	0,5	mg/L
Ammonium	20	0,084	52	0,5	mg/L
Chlorures	22	24	12300	250	mg/L
Arsenic	21	0,75	189	10	µg/L
Cadmium	20	0,08	27	5	µg/L
Plomb	20	5	320	10	µg/L
Cuivre	10	10,1	2000	2000	µg/L
Nickel	11	10	60	20	µg/L
Zinc	6	60	5000	5000	µg/L
Mercure	18	0,03	1	1	µg/L
Chrome	8	5	50	50	µg/L
1,2 Dichloroéthane	9	1,5	3	3	µg/L
Trichloroéthylène	10	1,5	50	10	µg/L
Tétrachloroéthène	10	1,1	50	10	µg/L
Benzène	9	0,5	10	1	µg/L
Benzo(a)pyrène	8	0,005	0,03	0,01	µg/L

Tableau 1 : Gammes de valeurs des valeurs seuils dans les pays européens et fixées par la France dans les eaux souterraines (extrait du rapport SEC(2010) 166 de la commission européenne et de la circulaire du 12/10/2012).

2.2. ELEMENTS DECLASSANTS DES EAUX DE SURFACE ET DES EAUX SOUTERRAINES

Afin d'évaluer les potentialités de transfert des contaminants, le premier travail a été de construire la liste des éléments déclassant les eaux de surface et souterraines issue des données du rapportage DCE 2010 (tables du rapportage 2010 ; Maniglier et al., 2010).

L'ensemble des éléments déclassant les eaux de surface et leurs normes respectives est présenté dans le Tableau 2 et l'ensemble des éléments déclassant les eaux souterraines est présenté dans le Tableau 3.

¹ Circulaire du 23 octobre 2012 relative à l'application de l'arrêté du 17 décembre 2008 établissant les critères d'évaluation et les modalités de détermination de l'état des eaux souterraines et des tendances significatives et durables de dégradation de l'état chimique des eaux souterraines (NOR : DEVL1227826C)

Etablissement de la liste des paramètres chimiques pertinents dans l'analyse ESO-ESU

BASSIN				Eléments déclassants des ESU	NQE ² (µg.L ⁻¹)	VS ESO ³ (µg.L ⁻¹)			
CO		LB	SN	Métaux lourds (somme)					
ME	RH	CO	SN	Cadmium	0,08 – 0.25	5			
			SN	Plomb	1,2	10			
ME	RH		LB SN	Mercuré	0,05	1			
RH		CO	LB	Nickel	4	20			
RM		AG	SN	Pesticides (somme)		0.5			
RM		AG	LB SN	Alachlore	0,3	0,1			
RM				Trifluraline	0,03	0,1			
		AG		Atrazine	0,6	0,1			
RM		AG		Chlorpyriphos	0,03	0,1			
RM				Chlorvenfinphos	0,1	0,1			
ES	ME	SA	RH RM	AG	SN	Diuron	0,2	0,1	
RM		AG	SN	Endosulfan	0,005	0,1			
ES	ME	SA	RH RM	AG	LB SN	Isoproturon	0,3	0,1	
ES		RM	AG	LB	SN	Hexachlorocyclohexane	0,02	0,1	
RM				Pentachlorobenzène	0,007	0.1			
RM		CO		Polluants industriels (somme)					
RM				Anthracène (HAP)	0,1	so			
ES		SA	RH		Nonylphénol	0,3	so		
			LB		Octylphenol	0,1	so		
ES					diphényléthers bromés	0,0005	so		
ME	RH	RM	CO		LB	Di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP)	1,3	so	
RM		CO	AG	SN		Autres polluants (somme)		so	
			SN			Pentachlorophénol	0,4	9	
			SN			HAP (somme)		so	
ME	RH	RM		LB	SN	Benzo(a)pyrène	1.7 10 ⁻⁴	0,01	
ME	RH	RM			SN	Benzo(b)fluoranthène	Σ = 0,03	Σ = 0.1	
ME	RH	RM		LB	SN	Benzo(k)fluoranthène			
ES	ME	SA	RH	RM		LB	SN		Benzo(g,h,i)perylène
ES	ME	SA	RH	RM		LB	SN		Indeno(1,2,3-cd)pyrène
RH		RM	CO		LB	Tributylétain – composés (TBT)	0,0002		so
RM						DDT total	0,025	0,1	
RM						para-para-DDT	0,01	0,1	
RH		RM		LB	SN	Fluoranthène	0,063 ⁴	so	

Tableau 2 : Eléments déclassant des masses d'eaux de surface (rapportage 2010) par districts hydrographiques : ES Escaut Somme, ME Meuse, SA Sambre, RH Rhin, RM Rhône Méditerranée, CO Corse, AG Adour Garonne, LB Loire Bretagne, SN Seine Normandie) (Rapportage ONEMA 2010, Maniglier et al., 2010), en gris les éléments pour lesquels la VS excède la NQE (so = sans objet)

² Directive 2008/105-CE du 16 décembre 2008 établissant les normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau : valeurs de NQE-MA « eaux de surface intérieures » et directive 2013/39-CE du 12 août 2013

³ Circulaire du 23 octobre 2012 relative à l'application de l'arrêté du 17 décembre 2008 établissant les critères d'évaluation et les modalités de détermination de l'état des eaux souterraines et des tendances significatives et durables de dégradation de l'état chimique des eaux souterraines (valeur moyenne annuelle)

⁴ Directive 2013/39/CE du 12 août 2013 venant modifier les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE concernant les substances prioritaires

BASSIN	Eléments déclassants des ESO (rapportage 2010)	Valeurs seuils ESO niveau national ⁵		NQE ESU ⁶
ES ME SA RH RM AG LB SN	Nitrates	50 mg/L		so
RM AG LB SN	Pesticides (somme)	0,5 µg/L		so
RH	Alachlore	0,1 µg/L		0,3 µg/L
ES ME RH RM SN	Atrazine	0,1 µg/L		0,6 µg/L
ME RH SN	Isoproturon	0,1 µg/L		0,3 µg/L
RH	Hexachlorocyclohexane	0,1 µg/L		0,02 µg/L
RH RM SN	Simazine	0,1 µg/L		1 µg/L
RM SN	Arsenic	10 µg/L		4,2 µg/L ⁷
RM	Conductivité	1100 µS/cm à définir localement		so
SN	Plomb	10 µg/L		1,2 µg/L ⁸
SN	Mercure	1 µg/L		0,05 µg/L
SN	Ammonium	500 µg/L		
RH RM	Chlorures	250 mg/L à définir localement		so
RH	Sulfates	250 mg/L à définir localement		so
RM SN	Trichloréthylène	10 µg/L	Σ = 10 µg/L	10 µg/L
RM SN	Tétrachloroéthylène	10 µg/L		10 µg/L

Tableau 3 : Eléments déclassant des masses d'eaux souterraines, VS et NQE (Rapportage ONEMA, Maniglier et al., 2009), en gris sont surlignés les paramètres pour lesquels la VS excède la NQE

Pour la quasi-totalité des substances, les valeurs seuils établies pour les eaux souterraines ont pour origine une norme de qualité eau potable issue de la directive 1998/83/EC ou des valeurs guides recommandées par l'OMS (WHO, 2011).

Pour pouvoir effectuer le test eau de surface pour les éléments dissous, il est nécessaire que l'élément considéré fasse parti de la surveillance des eaux souterraines et des eaux de surface. Pour établir cette liste nous avons pris l'arrêté surveillance du 7 août 2015. Nous ne considérerons que les éléments de la surveillance régulière et photographique pour les eaux souterraines et les éléments de l'état chimique et de l'état écologique pour les eaux de surface.

⁵ Directive 2006/118/CE du Parlement européen et du Conseil du 12 décembre 2006 sur la protection des eaux souterraines contre la pollution et la détérioration, Circulaire du 23 octobre 2012 relative à l'application de l'arrêté du 17 décembre 2008 établissant les critères d'évaluation et les modalités de détermination de l'état des eaux souterraines et des tendances significatives et durables de dégradation de l'état chimique des eaux souterraines.

⁶ Valeurs de NQE-MA « eaux de surface intérieures » (valeur moyenne annuelle) des directive 2008/105/CE du 16 décembre 2008 et directive 2013/39/UE du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau.

⁷ Arrêté du 27 juillet 2015 modifiant l'arrêté de janvier 2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface pris en application des articles R.212-10, R 212-11 et R 212-18 du code de l'environnement. Limite de classe bon/moyen

⁸ Valeurs de NQE-MA « eaux de surface intérieures » (valeur moyenne annuelle) de la directive 2013/39/UE du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau

52 molécules sont communes pour les deux milieux considérés (Tableau 4).

Famille	Paramètre	VS ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	NQE ⁹ ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	VS/(NQE ou limite de classe)
Métaux / métalloïdes et dérivés	Zinc	5 000	7,8	641
	Cuivre	2 000	1	2000
	Cadmium	5	0,08-0,25 ¹⁰	20-62,5
	Mercure	1	nd	so
	Chrome (total)	50	3,4	14,7
	Arsenic	10	0,83	12
	Nickel	20	4	5
	Plomb	10	1,2	8,3
Nutriments / Sels / Composés ioniques / Eléments chimiques autres que métaux (en mg/L)	Nitrate	50	50 ¹¹	1
	Nitrite	0,5	0,3 ⁷	1,67
	Ammonium	0,1	0,5 ⁷	0,2
	Phosphore total	nd	0,2 ⁷	so
	Orthophosphates	nd	0,5 ⁷	so
Pesticides et métabolites de pesticides	Aminotriazole	0,1	0,08	1,25
	AMPA	0,1	452	$2,2 \cdot 10^{-4}$
	Bentazone	0,1	70	$1,43 \cdot 10^{-3}$
	Dichlorvos	0,1	Nd	So
	Glyphosate	0,1	28	$3,57 \cdot 10^{-3}$
	Heptachlore	0,1	Nd	So
	Métazachlore	0,1	0,019	5,26
	Terbutryne	0,1	Nd	So
	Boscalid	0,1	11,6	$8,62 \cdot 10^{-3}$
	Simazine	0,1	1	0,1
	Atrazine	0,1	0,6	0,17
	2,4-D	0,1	2,2	0,045
	Azoxystrobine	0,1	0,95	0,1
	Diflufenicanil	0,1	0,01	10
	Imidaclopride	0,1	0,2	0,5
	Iprodione	0,1	0,35	0,29
	Tébuconazole	0,1	1	0,1
	Aclonifène	0,1	nd	so
	Endosulfan	0,1	0,005	20
	Isoproturon	0,1	0,3	0,3
	2,4 MCPA	0,1	0,5	0,02
	Chlordécone	0,1	$5 \cdot 10^{-6}$	20000
	Linuron	0,1	1	0,1

⁹ Directive 2013/39/CE du 12 août 2013, directive 2008/105/CE du 16 décembre 2008, arrêté 28 juillet 2011, arrêté du 25 janvier 2010, arrêté du 28 août 2015, circulaire du 7 mai 2007 (NQE provisoire).

¹⁰ Elément qui n'est pas dans le tableau 88 de l'arrêté du 27 juillet 2015 suite à une erreur

¹¹ Pour ces éléments, il ne s'agit pas de la valeur NQE mais de la valeur de limite de classe du bon état des eaux de surface.

	Chlortoluron	0,1	0,1	1
	Hexachlorocyclohexane (somme)	nd	0,02	so
	Dieldrine	0,03	$\Sigma 0,01^{12}$	3
HAP	Benzo(k)fluoranthène	$\Sigma 0,1$	nd	so
	Benzo(b)fluoranthène			so
	Indeno(1,2,3-cd)pyrène		nd	so
	benzo(g,h,i)perylène			so
	Benzo(a)pyrène	0,01	$1,7 \cdot 10^{-4}$	58,8
	Fluoranthène	nd	0,63	so
	Naphtalène	nd	2	so
	Toluène	700	74	9,5
COHV	Tétrachloroéthylène	10	10	1
Alkylphénols, nonylphénols et autres phénols	4-nonylphénol ramifié	nd	0,3	so
	Pentachlorophénol	9	0,4	22,5
Autres organiques	Métaldéhyde	nd	60,6	so
Phtalates	Di(2-ethylhexyl)phtalate (DEHP)	nd	1,3	so
Carbamates	Chlorprophame	nd	4	so

Tableau 4 : Substances communes ESO et ESU de la surveillance ; indication des VS, NQE et rapports VS/NQE, en gris les éléments pour lesquels la VS excède la NQE (so = sans objet)

Pour l'ensemble de ces paramètres les valeurs seuils (pour les eaux souterraines), les NQE moyenne annuelle (ou les limites de classe d'état « bon/moyen » pour les nutriments) ont été compilées. Comme sont considérés les éléments de la nouvelle surveillance plusieurs valeurs seuils ou NQE ne sont pas encore définies (Tableau 4). Le rapport entre les deux valeurs environnementales, VS pour les eaux souterraines et NQE (ou limite de classe) pour les eaux de surface varie de $2,2 \cdot 10^{-4}$ (AMPA) à 20000 (pour la chlordécone).

Lorsque le rapport entre les deux valeurs de référence sont inférieures ou égales à 1, il semble difficile, à partir des données eaux souterraines, d'établir un lien avec les eaux de surface et plus particulièrement une dégradation des eaux de surface. Les eaux souterraines seront dégradées par le test qualité générale en premier lieu.

Pour les rapports les plus élevés les plus grands écarts entre les valeurs environnementales feront que, même en prenant compte de l'effet de dilution ou de l'adsorption lors du passage entre les milieux, une dégradation des eaux de surface par les eaux souterraines sera possible. Pour tous ces paramètres, la plausibilité de leur présence dans des masses d'eaux de surface associées aux eaux souterraines sera discutée, ainsi que la possibilité de prendre en compte la NQE dans l'établissement de la valeur seuil pour les eaux souterraines.

2.3. CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES ELEMENTS MAJORITAIREMENT RETROUVES DANS LES EAUX DE SURFACE ET SOUTERRAINES

Nous détaillons maintenant les caractéristiques principales des éléments responsables du mauvais état des masses d'eau de surface et au rapport VS/NQE élevé afin d'évaluer leur capacité à traverser la zone hyporhéique. En effet cette zone particulière joue un rôle important

¹² La NQE se rapporte à la somme de 4 substances : aldrine, dieldrine, endrine et isodrine

dans les échanges nappe-rivière pour les éléments dissous (cf Annexe 1). La première sélection repart du tableau des éléments communs de la surveillance (Tableau 4).

Le comportement et le devenir des substances lors du passage dans les alluvions de la zone hyporhéique dépend de leurs propriétés intrinsèques et des conditions du milieu comme le potentiel redox et les caractéristiques hydrologiques et géologiques. Selon leur nature, les composés peuvent être dégradés de façon biologique, plus rarement chimique, s'adsorber sur les particules et donc être retenus par l'aquifère ou parvenir de façon diluée jusqu'aux eaux de surface. Bien qu'il soit difficile de prédire l'efficacité avec laquelle un polluant peut être dégradé par les microorganismes du sol ou de l'eau à partir de sa structure chimique, les paragraphes suivants proposent une analyse préliminaire de la mobilité des éléments.

2.3.1. Nutriments / sels / composés ioniques / éléments chimiques autres que des métaux

- **Nitrates, nitrites et ammonium**

Nitrates, nitrites et ammonium font partie du cycle très complexe de l'azote. De très nombreux programmes se sont portés sur les nitrates et les mécanismes de dénitrification dans la zone riparienne et la zone hyporhéique mais n'ont pas rendu plus facile la réponse à la question du transfert des nitrates de la nappe vers les eaux de surface (Vernoux et al., 2010). Dénitrification, ammonification et nitrification vont dépendre des caractéristiques du milieu comme le pH, la teneur en matière organique, en argiles, limons, l'oxygénation du milieu, la température, etc. La pollution des rivières par les substances azotées peut trouver son origine dans les eaux souterraines mais pas uniquement, les eaux de ruissellement peuvent contribuer à la dégradation des eaux de surface. De plus, l'apport souterrain provient parfois d'un mélange d'apport des parties profondes de l'aquifère à faibles teneurs en nitrates (le milieu étant réduit) et des parties peu profondes riches en nitrates (par lixiviation des sols). Il peut y avoir un apport direct de nitrates à la nappe au travers de la lixiviation des sols qui peut être important (Vernoux et al., 2010). Les éléments azotés que sont les nitrates, nitrites, ammonium peuvent transiter des eaux souterraines vers les eaux de surface.

- **Phosphore**

Le phosphore dans les aquifères et dans la zone non saturée peut être présent principalement sous deux formes (Burkart et al., 2004; Holman et al., 2008). La première est sous la forme de minéraux phosphatés. La seconde forme est la forme sorbée notamment sur des oxydes ou des argiles. Les deux formes sous lesquelles le phosphore est naturellement présent impliquent que la concentration en ions orthophosphates soit faible, en l'absence de source de contamination anthropique. Toutefois, il est possible que la concentration en phosphate totale soit élevée car celui-ci peut être adsorbé à la surface des colloïdes naturellement présents dans les aquifères.

Dans la zone hyporhéique, la mobilité des ions orthophosphates est favorisée dans les conditions réductrices telles que rencontrées dans les milieux anoxiques (e.g. aquifères confinés, zones humides, etc.). En effet, les conditions réductrices impliquent la dissolution des oxydes de fer sur lesquels sont sorbés les ions phosphates (Griffioen, 2006; Surridge et al., 2006). Or, les ions Fe^{2+} ont une solubilité plus élevée que celle des ions Fe^{3+} . Ainsi, le passage d'eau souterraine réduite vers des eaux de surface oxydées diminuera les risques de transfert du phosphore.

Il a été souligné que lorsque les mécanismes d'atténuation atteignent leur limite, la contamination en phosphore des eaux n'est plus limitée. Ce phénomène de saturation est notamment observé dans les systèmes où les zones de contact entre les eaux souterraines et les eaux de surface ont une surface réduite (Howden et al., 2009).

A part lors de contaminations initiales importantes qui amènent la saturation de la zone, le phosphore est un élément peu mobile et est peu susceptible de traverser la zone hyporhéique.

2.3.2. Métaux / métalloïdes et dérivés

Les principales réactions biogéochimiques qui se produisent dans la zone hyporhéique sont (Tableau 5):

- la précipitation/dissolution de minéraux ;
- les phénomènes de sorption et d'échanges d'ions, en particulier sur les argiles ;
- les réactions d'oxydo-réduction ;
- la biodégradation en présence de matières organiques ;
- la méthylation, volatilisation (sélénium par exemple).

Les processus de rétention des métaux sont l'absorption, par les particules solides, et la précipitation, essentiellement sous forme de carbonates, de sulfures, de phosphates ou d'hydroxydes. L'affinité relative entre les métaux et les phases solides caractérise la rétention ou la mobilité des métaux. Certains métaux restent en quantité notable sous forme soluble (bore, strontium...) et donc mobile, tandis que d'autres forment des complexes, par exemple avec la matière organique et sont beaucoup moins mobiles (cuivre, plomb). (Vernoux et al., 2010).

L'intensité de la rétention est spécifique aux métaux mais également à la quantité et à la nature des constituants de la phase solide. Chacun des constituants de la phase solide a des propriétés différentes :

- Les oxy-hydroxydes de fer et de manganèse sont des acteurs majeurs dans la rétention des métaux du fait de leurs propriétés de surface. La quantité d'ions métalliques adsorbée sur ces groupes dépend du pH car leurs propriétés de sorption sont associées à la présence de charges (Sigg et al., 2000)
- Les sulfures sont impliqués dans des réactions d'oxydoréduction. Les sulfures authigéniques peuvent participer au piégeage des métaux dans les sédiments. Il apparaît qu'au-delà d'un certain seuil, ces sédiments se comportent comme un filtre efficace (Van den Berg et al., 1998a)
- Les carbonates peuvent également jouer un rôle dans la filtration des contaminants métalliques. Les carbonates peuvent co-précipiter avec des métaux. Lors d'une acidification du milieu, les carbonates auront tendance à relarguer les ions métalliques.
- La matière organique a un fort pouvoir immobilisateur vis-à-vis des métaux (Calace et al., 2001). Le taux de matière organique est souvent important dans la zone hyporhéique. La matière organique provient, en effet, du ruissellement et de la végétation avoisinant le cours d'eau (Battin, 1999).

Les propriétés des métaux influent sur leur mobilité. De manière générale, l'état d'oxydation des métaux a une influence. Par exemple, des métaux comme le fer, le manganèse, le chrome, l'arsenic sont solubles sous forme réduite.

Il faut retenir de l'explication ci-dessus que les réactions de précipitation-dissolution, de sorption et d'oxydo-réduction sont réversibles en fonction des conditions de pH et de potentiel d'oxydo-réduction et que l'immobilisation des éléments peut être temporaire. Ainsi, des éléments, qui peuvent être liés, peuvent se resolubiliser en cas de changement de paramètres du milieu (Vernoux et al., 2010). De même, l'alternance des conditions aérobies-anaérobies générées par les niveaux piézométriques et les flux engendrera généralement l'immobilisation puis la mobilisation des éléments métalliques.

Le temps de transfert des eaux entre l'aquifère et la rivière est un autre facteur essentiel puisqu'il favorisera ou non la survenue des réactions, en particulier lorsque celles-ci impliquent les micro-organismes.

Contaminant		Méthylation	Précipitation, échange cationique	Sorption	Volatilisation	Dégradation aérobie	Dégradation anaérobie	Oxydo-réduction
Métaux lourds	Hg, Cd, Zn, Pb, Ni	x	x	xx				
	CrO ₄ , AsO ₄ , AsO ₃			xx				
Autres éléments inorganiques	PO ₄		xx	xx				
	NH ₄		xx	x				
	NO ₃						x	xx

Tableau 5 : Principaux processus affectant le comportement des éléments dans la zone hyporhéique (Environment Protection Agency, 2000)

Le tableau suivant présente un récapitulatif de la capacité de certains métaux à franchir la zone hyporhéique (Tableau 6).

Paramètre	Capacité à franchir la zone hyporhéique
Arsenic	-/+
Zinc	+
Cuivre	+
Cadmium	-
Nickel	+
Mercure	-
Chrome (total)	-
Plomb	-

Tableau 6 : Liste des métaux dont la capacité à franchir la zone hyporhéique est évaluée

- Arsenic**

L'arsenic est un élément présent sous de nombreuses formes aussi bien inorganiques qu'organiques. Il est présent naturellement dans certaines nappes et un fond géochimique élevé a pu être établi.

En milieu oxydant, l'arsenic se trouve sous forme arséniate (As^V) et tend à être adsorbé ou à co-précipiter avec des hydroxydes de fer. L'arsenic peut aussi être adsorbé sur les argiles, dans les marnes ou être associé aux matières organiques ou à la pyrite. En milieu réducteur, la forme dominante est la forme trivalente (As^{III}). La mobilité de l'arsenic augmente donc avec les conditions réductrices. Le transfert de l'arsenic au travers de la zone hyporhéique est possible dans ces conditions. L'arsenic, présent sous forme d'oxyanions, voit sa concentration augmenter en phase aqueuse avec l'augmentation du pH (Vernoux et al., 2010).

En contexte minier, les eaux souterraines peuvent être particulièrement enrichies en As. En Corse, le fond géochimique naturel et les activités minières passées sont à l'origine des fortes teneurs en As dans les eaux souterraines et de surface dans le bassin versant de la Bravone, déclassée en raison de teneurs en arsenic supérieures à 4,2 µg/L (Cary et Genevier, 2013).

L'adsorption présente un moyen efficace de piégeage de l'arsenic. Néanmoins, la plupart des réactions sont réversibles et l'arsenic piégé dans les phases solides peut être libéré. En fonction des types de milieu (conditions réductrices), l'arsenic peut traverser la zone hyporhéique des eaux souterraines vers les eaux de surfaces. Dans le cas inverse (conditions oxydantes), l'arsenic sera filtré. Les contextes particuliers des zones minières montrent que l'arsenic provenant des eaux souterraines peut avoir un impact sur les eaux de surface. Les différences de comportement entre conditions naturelles et conditions liées à une contamination par une exploitation minière ne sont pas propres à l'arsenic (Gandy et al., 2007).

- **Cadmium**

Les eaux souterraines ne contiennent en général que quelques microgrammes de cadmium par litre. Cependant des concentrations plus élevées peuvent être mesurées dans les eaux de surface en raison d'apports par des effluents industriels (galvanoplastie en particulier), le lessivage de l'atmosphère contenant des fumées industrielles par les pluies et les épandages d'engrais et de boues de station d'épuration. Le cadmium est souvent associé aux sulfures métalliques, la pyrite, la blende et la galène.

Le cadmium a donc tendance à être mobile en conditions oxydantes, en particulier lors de l'oxydation des phases porteuses comme la pyrite. Les chlorures en se complexant avec le cadmium augmentent sa solubilité (Lions et al., 2007). Dans les conditions réductrices d'une zone hyporhéique classique, le cadmium pourra être probablement immobilisé. Néanmoins, plusieurs études ont montré que cette immobilisation n'était pas importante.

Une étude menée en Thaïlande a montré que 10 % à 13 % du cadmium s'accumulaient dans les sédiments, ceci était le taux d'accumulation le plus faible mesuré lors de l'étude (Cheevaporn et al., 1995). Une étude réalisée sur le Rhin a montré qu'un flux de diffusion pouvait exister entre la rivière et la nappe et pouvait contribuer à la contamination de l'eau souterraine par le cadmium (Van den Berg, 1998b). Lors d'une étude de remise en suspension des sédiments de la rivière d'Elbe, le cadmium est l'élément présentant le pourcentage net d'éléments libérés le plus important (Vernoux et al., 2010).

Le cadmium est un élément mobile qui peut traverser la zone hyporhéique et être facilement remis en suspension.

- **Chrome**

En solution, il existe six formes stables de chrome : quatre formes réduites (chrome trivalent), Cr^{3+} , CrOH^{2+} , $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$; et deux formes oxydées (chrome hexavalent), l'ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et l'ion chromate CrO_4^{2-} . A des pH communs, les formes CrOH^{2+} et $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ prédominent. La forme trivalente du chrome est très insoluble et immobile, mais peut, sous certaines conditions (oxydantes, entre autre), être mobilisée. Cr^{3+} s'oxyde en Cr^{6+} et forme l'ion chromate CrO_4^{2-} .

Les teneurs en chrome sont généralement inférieures à 1 ou 2 $\mu\text{g/L}$ dans les eaux souterraines. De fortes concentrations en Cr^{VI} ne sont possibles que dans les eaux très oxygénées (hors complexation), mais *a priori* ne dépassent jamais la valeur seuil. Le temps de résidence joue un rôle important, les eaux les plus vieilles étant les plus concentrées. Un pH alcalin (Ford et al., 2007) et un milieu oxygéné favorisent la mise en solution du chrome et sa mobilité croît en conséquence. Les sulfates jouent un rôle de complexant avec le chrome qui facilite sa mise en solution (Ford et al., 2007).

Plusieurs études montrent qu'entre un quart et la moitié du chrome est retenu dans la zone hyporhéique (Cheevaporn et al., 1995). Jonsson et al., (2003) ont mis en évidence une réduction de la concentration de chrome de l'ordre de 76% sur une distance de 30 km après

avoir injecté l'élément en amont (le chrome a été fixé au sein de la zone hyporhéique, le chrome s'est désorbé ensuite).

De manière générale, le chrome est présent en faible quantité dans les eaux souterraines. De plus, il se transfère difficilement à travers la zone hyporhéique.

- **Cuivre**

Le cuivre existe dans l'écorce terrestre sous trois degrés d'oxydation différents : Cu^0 , Cu^I , Cu^{II} . En solution, on retrouve les ions Cu^+ et Cu^{2+} . La forme Cu^{2+} prédomine. La forme solide la plus courante est le carbonate de cuivre (CuCO_3). Les carbonates de cuivre sont peu solubles et maintiennent des concentrations basses en cuivre dans les eaux naturelles.

Les caractéristiques chimiques du cuivre n'autorisent généralement pas l'existence de fortes concentrations dans les eaux naturelles. Celles-ci ne dépassent habituellement pas $1 \mu\text{g/L}$, même si des teneurs plus fortes sont possibles à un pH plus acide et s'il y a oxydation de sulfures de cuivre. Les conditions réductrices dans un aquifère captif sont favorables à une présence naturelle du cuivre (solubilisation d'oxydes de fer et de manganèse contenant du cuivre). Des concentrations de quelques microgrammes par litre ne peuvent quasiment jamais être attribuées à une origine géologique.

Le cuivre ne sera *a priori* pas transféré à travers la zone hyporhéique et sa resolubilisation est peu possible en condition non acide.

- **Mercure**

Notons que le mercure n'est plus un élément du suivi dans la matrice eau de l'arrêté du 25 juillet 2015 car cette mesure n'était pas la plus pertinente toutefois il reste nécessaire d'étudier les éventuels apports d'eaux souterraines vers les milieux superficiels.

Dans les eaux naturelles, la forme stable du mercure est la forme dissoute, non ionisée $\text{Hg}(\text{aq})$. Le mercure peut former différents complexes comme avec le chlorure ou avec le radical méthyl (HgCH_3^+ , méthylmercure qui se décompose très lentement). Dans les roches, le mercure se rencontre essentiellement sous forme de sulfure de mercure (HgS) ou cinabre, minéral abondant dans le Massif Armoricaïn.

Le mercure est faiblement mobile dans le sol. En effet, le mercure mis en contact avec le sol est rapidement immobilisé (par les oxydes de fer, d'aluminium et de manganèse et surtout par la matière organique) et il a tendance à rester dans les horizons de surface (Vincent et al., 2010).

La connaissance de la mobilité du mercure est compliquée en raison de la volatilité du mercure élémentaire (Hg^0). Cette propriété permet au mercure de se déplacer dans l'atmosphère. Son cycle dans l'environnement, via l'atmosphère comporte du transport, des dépôts et de la réémission. Cela permet d'expliquer la présence de mercure dans de nombreux compartiments sans que ceux-ci ne communiquent directement. Dans les sols et les sédiments, le mercure peut former des complexes qui seront transférés en milieux aqueux (Thomassin et al., 2003). La concentration en Hg dans les eaux souterraines ne dépasse généralement pas $1 \mu\text{g/L}$. Les valeurs se situent le plus souvent autour de $0,1 \mu\text{g/L}$. Dans les sédiments, le mercure peut être transformé en méthylmercure qui est très volatil (cette transformation est optimale en milieu anoxique). Dans les rivières, la présence de mercure serait dû au dépôt ou ruissellement (Thomassin et al., 2003).

Etant donné la volatilité de mercure et sa faible mobilité dans les sols, les échanges de mercure aqueux nappe-rivière ne semblent pas être privilégiés.

- **Nickel**

Le nickel est utilisé dans la production d'aciers inoxydables et d'aciers spéciaux. Il est également employé dans la production d'alliages non ferreux utilisés par exemple dans la fabrication de pièces de monnaie, d'outils, d'ustensiles de cuisine (Bisson et al., 2006a)

Le nickel à l'état divalent peut former une large gamme de composés et constitue le seul état d'oxydation important du nickel (d'autres états d'oxydation comme le nickel^{IV} peuvent être présents dans quelques complexes ou oxydes). Le nickel incorporé dans certains réseaux minéraux peut se révéler inerte (Gouzy et al., 2006).

Dans les sols, les principales formes du nickel, et en particulier NiOH^+ , sont adsorbées à la surface d'oxydes amorphes de fer, d'aluminium ou de manganèse et dans une moindre mesure à la surface de minéraux argileux (Bisson et al., 2006a)

La mobilité du nickel augmente aux pH faibles, alors que l'adsorption sur certains composés adsorbants du sol peut devenir irréversible en milieu alcalin. Le pH est le paramètre influençant le plus la mobilisation du nickel dans les sols.

Dans les systèmes aquatiques, le nickel existe uniquement sous forme d'ions Ni^{2+} qui est mobile en dessous de pH 6-7. Au-dessus, les anions présents naturellement (OH^- , SO_4^{2-} ou Cl^-), forment des complexes avec le nickel que dans une faible proportion (Gouzy et al., 2006).

De manière générale, le nickel est un élément mobile, il est possible que des échanges aqueux nappe-rivière puissent avoir lieu surtout pour des eaux à pH neutre voire acide.

- **Plomb**

Le plomb peut être présent sous forme de carbonates (cérusites), de phosphates (pyrophosphites), mais surtout de sulfures (galène). Bien que très peu soluble, la galène peut se transformer en hydroxyde ou en carbonate, après avoir été oxydée en sulfate. La présence de plomb à des teneurs plus élevées que la normale, qu'il soit solubilisé ou fixé sur les matières en suspension dans les eaux de surface, peut essentiellement être reliée à une cause externe.

La solubilité du plomb dans l'eau potable est régie par la cinétique des réactions et par des facteurs liés aux conditions d'équilibre du système. Le plomb est peu mobile dans les eaux souterraines en raison de la faible solubilité des complexes carbonatés ou phosphatés auxquels il est associé. Il peut s'adsorber sur des surfaces organiques ou inorganiques ou co-précipiter avec des oxydes de fer ou de manganèse.

Une étude menée sur les sédiments du Lot a montré que le plomb avait une faible tendance à la resolubilisation (< 3 %) même en cas de variation de pH (Bertin et al., 1991). Lors d'une étude de remise en suspension des sédiments de la rivière d'Elbe, le plomb était l'élément présentant le pourcentage net d'éléments libérés le moins important (Vernoux et al., 2010). Le plomb est donc très peu mobile, néanmoins il peut devenir mobile dans le cas particulier où la teneur en matière organique dissoute est forte et où le plomb est lié à celle-ci (Ford et al., 2007)

Le plomb est peu présent dans les eaux souterraines. De plus, il est peu probable qu'il puisse traverser la zone hyporhéique et atteindre les eaux de surface.

- **Zinc**

Le zinc est, comme le nickel ou le cuivre, assez abondant dans la croûte terrestre. Le seul état d'oxydation du zinc est Zn^{II} . Il est relativement plus soluble que le cuivre et le nickel. La solubilité du carbonate de zinc reste relativement faible. D'autre part, le zinc s'adsorbe facilement sur certaines surfaces minérales et peut co-précipiter.

Des études menées sur le zinc montrent que la solubilité du zinc est limitée pour des pH supérieurs à 6 et il a été conseillé de suivre le pH pour estimer la mobilité du zinc (Delmas-

Gadras, 2000). En effet, en cas de pH plus faibles une resolubilisation est possible (Bertin et al., 1991). Une étude menée en Thaïlande a montré que 11 % à 26 % du zinc s'accumulait dans les sédiments (Cheevaporn et al., 1995).

L'ensemble de ces propriétés tend à limiter sa concentration dans les eaux naturelles. Il est, de manière générale, faiblement immobilisé dans la zone hyporhéique. En fonction des conditions, sa resolubilisation est possible.

2.3.3. COHV

Les COHV (composés organiques halogénés volatils) sont susceptibles de migrer profondément dans les eaux souterraines depuis les sols pollués. Ils sont également retrouvés dans les eaux de surface. En fonction de leur densité, ils sont classés en deux catégories et auront les propriétés suivantes:

- Solvants « lourds » (type xylène)
 - Migration descendante dans la nappe
 - Piégeage par lentilles peu perméables intermédiaires
 - Accumulation du polluant dans les points bas du substratum
 - Migration latérale sous l'effet du gradient de charge horizontal
- Solvants « légers »
 - Accumulation du polluant à la surface de la nappe
 - Migration latérale de la lentille de polluant flottant
- **Tétrachloroéthylène**

Le tétrachloroéthylène est un liquide utilisé comme solvant ou nettoyant à sec ainsi que dans la fabrication, la finition des textiles, dans le nettoyage ou le dégraissage des métaux (Andres et al., 2014).

Le tétrachloroéthylène a une sorption moyenne (247 L.kg^{-1}), cela signifie qu'il s'adsorbe en faible quantité dans les sols. Il est assez mobile et peut donc gagner facilement les eaux souterraines. Le tétrachloroéthylène se volatilise dans l'air rapidement à partir des eaux de surface. En revanche, la biodégradation du tétrachloroéthylène en milieu aérobie est considérée comme nulle de même que l'hydrolyse en eau douce (INERIS, 2015, Andres et al., 2014). Certaines études montrent qu'une biodégradation en milieu anaérobie est possible mais celle-ci est très dépendante des conditions d'essai (Andres et al., 2014).

Une des principales voies de dissipation du tétrachloroéthylène est la volatilisation. En effet, la demi-vie en rivière se situe entre 3 heures et 7 jours (Lyman et al., 1981). Ainsi, en milieu aquatique, bien que la dégradation du tétrachloroéthylène soit assez lente, la persistance peut être faible car la volatilisation est son principal processus de disparition.

Le tétrachloroéthylène est une substance modérément mobile qui se dégrade peu en milieu aquatique. Il peut tout à fait atteindre les eaux de surface depuis les eaux souterraines. Néanmoins, sa persistance dans les eaux de surface est faible du fait de la volatilisation.

2.3.4. Hydrocarbures aromatiques

Les hydrocarbures n'ont pas tous le même comportement dans l'environnement. Des tendances, en fonction du nombre d'atomes de carbone et du nombre de cycles, peuvent être établies (Vernoux et al., 2010). De façon générale, plus le nombre d'atomes de carbone de la molécule hydrocarbonée est important, plus la solubilité, la volatilité et la biodégradabilité sont faibles. A l'inverse, l'adsorption sera importante pour une molécule présentant un grand nombre d'atomes de carbone.

- **Toluène**

Le toluène dans les eaux de surface et les eaux souterraines provient du déversement de produits pétroliers et de solvants ainsi que de fuites de station-service ou autres points de stockage (Bisson et al., 2005a).

Le toluène ne reste généralement pas dans le sol. Il a tendance à s'évaporer (Pression vapeur = 3000 Pa) et sa persistance à la surface du sol en milieu aérobie est moyenne (DT50 = 90 j). Dans les eaux de surface, sa persistance devient faible (DT50 = 30 j) (INERIS, 2015). En effet, le toluène s'est avéré être facilement biodégradable en milieu aérobie (essais standards, Price et al., 1974). Dissous dans les eaux souterraines, la faible présence de microorganismes limite sa dégradation. Sa mobilité est moyenne ($K_{oc} = 100 \text{ L.kg}^{-1}$).

Ainsi, le toluène est persistant dans les eaux souterraines mais il peut être dégradé en partie dans la zone hyporhéique. Si la concentration dans la nappe est importante, le toluène de la nappe peut avoir un impact sur les eaux superficielles. Dans le cas contraire, le risque est relativement faible.

- **Fluoranthène**

Le fluoranthène était utilisé en revêtement de protection pour l'intérieur des cuves et des tuyaux en acier. Il était utilisé comme intermédiaire dans certains processus chimiques, notamment dans la fabrication de teinture, des huiles diélectriques et comme stabilisant ou colle. Il était également utilisé en pharmacie. (Bisson et al., 2005b). Il ne semble plus être utilisé en France (Brignon et al., 2015). Les rejets actuels sont non intentionnels.

Le fluoranthène semble être peu biodégradable. Les demi-vies disponibles varient entre 560 et 1760 jours en milieu aqueux (Howard, et al., 1991). Les essais montrent que la dégradation n'est jamais totale. Il n'existe pas de donnée sur la dégradation abiotique (Bisson et al., 2005b).

Les caractéristiques du fluoranthène ($K_{oc} = 140\,000 \text{ L.kg}^{-1}$, INERIS, 2015) se traduisent par une tendance à se fixer sur les fractions organiques (sédiment et matières en suspension). Cela implique que la présence de fluoranthène sur les matières en suspension dans l'eau puisse être importante (Brignon et al., 2015). Du fait de son fort coefficient de sorption, le fluoranthène a tendance à rester dans les sols. Selon les estimations, la majeure partie du fluoranthène serait dans les sols (97 %, Brignon et al., 2015).

Le fluoranthène est non mobile, il y a peu de risque qu'il traverse la zone hyporhéique. Puisqu'il est très peu dégradable, un suivi attentif doit être fait puisque des transferts sous forme de matière en suspension peuvent avoir lieu.

- **Benzo(a)pyrène**

Le benzo(a)pyrène entre dans la fabrication de produits étalons, de produits pétroliers et peut apparaître lors de la combustion incomplète de ces derniers (Bisson et al., 2006b).

Le benzo(a)pyrène est considéré comme peu dégradable. La demi-vie dans le sol en condition aérobie varie entre 57 jours et 530 jours. La volatilisation du benzo(a)pyrène depuis les sols ou les surfaces aquatiques est très peu importante.

Toutes les données disponibles tendent à prouver que le benzo(a)pyrène est peu mobile voire très peu mobile. Dans une étude réalisant la moyenne de plusieurs K_{oc} (3 valeurs), une valeur supérieure à 1 million a été calculée (Reinbold et al., 1979). D'autres études confirment un K_{oc} très élevé pour cette substance (Bisson et al., 2006b).

Le benzo(a)pyrène est non mobile, les risques de le voir être transféré à travers la zone hyporhéique sont limités. Néanmoins, puisqu'il est très peu dégradable, il peut voyager sous forme particulaire longtemps après son introduction dans l'environnement.

- **Benzo(g,h,i)perylène**

Le benzo(g,h,i)perylène est formé principalement lors de la combustion de combustibles fossiles. Sa présence anthropique dans l'environnement résulte de la combustion de produit pétrolier et du raffinage du pétrole. Il est aussi associé à l'utilisation d'incinérateur (Bisson et al., 2011a).

Plusieurs valeurs expérimentales rapportent un K_{oc} supérieur à 1 000 000 L/kg (INERIS, 2015) pour le benzo(g,h,i)perylène ce qui implique une forte affinité pour la matière organique. Il est considéré comme très peu mobile. (HSDB, 2015, Bisson et al., 2011a).

Les vitesses et les taux de biodégradation du benzo(g,h,i)perylène varient en fonction des conditions du milieu et notamment en fonction des conditions initiales. Néanmoins, une demi-vie de biodégradation aérobie supérieure à un an ou presque est pratiquement toujours observée (Coovers et Sims, 1987, Bisson et al., 2011a). Sa dégradation abiotique paraît négligeable compte tenu de sa structure chimique. La volatilisation à partir de sols ne semble pas être un processus significatif (pression de vapeur = $1,4 \times 10^{-8}$ Pa, INERIS, 2015).

Le benzo(g,h,i)perylène est non mobile, sa mobilité à travers la zone hyporhéique est réduite. Néanmoins, puisqu'il est très peu dégradable, il peut voyager sous forme particulaire, liée à la matière organique par exemple.

- **Indeno(1,2,3-cd)pyrène**

Les principales sources de production de l'indeno(1,2,3-cd)pyrène sont la combustion incomplète de bois, charbon et de carburant d'origine fossile. Il est aussi produit par les incinérateurs (Bisson et al., 2005c).

Les données disponibles présentent un K_{oc} supérieur à 1 000 000 L/kg (INERIS, 2015) pour le indeno(1,2,3-cd)pyrène. Une valeur maximale de 33 millions a été obtenue à partir de plusieurs valeurs expérimentales. Cette substance est donc considérée comme très peu mobile dans les sols (Bisson et al., 2005c).

La biodégradation dans le sol est un processus lent, les demi-vies rapportées s'étendant de 139 jours à 289 jours (HSDB, 2015). Aucune dégradation abiotique (photolyse, hydrolyse) n'est attendue (HSDB, 2015 ; Bisson et al., 2005c). La volatilisation à partir de sols n'est pas retenue comme un processus significatif (pression de vapeur $1,3 \times 10^{-8}$ Pa, INERIS, 2015).

L'indeno(1,2,3-cd)pyrène est considéré comme non mobile, il peut se lier fortement à la matière organique, cela limite sa mobilité à travers la zone hyporhéique. Néanmoins, puisqu'il est très peu dégradable, il peut voyager sous forme particulaire.

- **Benzo(b)fluoranthène**

L'introduction du benzo(b)fluoranthène provient essentiellement de la combustion incomplète des hydrocarbures et du charbon (Bisson et al., 2005d).

Les valeurs disponibles de K_{oc} du benzo(b)fluoranthène varient de $150\,000 \text{ L.kg}^{-1}$ à $630\,000 \text{ L.kg}^{-1}$. De ce fait, le benzo(b)fluoranthène s'absorbe sur les sédiments et sur la phase particulaire, il est considéré comme très peu mobile dans les sols (Bisson et al., 2005d).

Les vitesses de biodégradation rapportées pour le benzo(b)fluoranthène varient en fonction des compartiments. Dans les eaux de surface, la demi-vie variait entre 1 an et 3 ans. Dans les sols

des demi-vies allant jusqu'à un an ont été mesurées. Une étude sur la dégradation en eaux souterraines (milieu anoxique) a estimé des demi-vies variant entre 4 et 7 ans (Howard et al., 1991 ; Bisson et al., 2005d). La dégradation abiotique du benzo(b)fluoranthène peut être relativement rapide. Dans de bonnes conditions, l'hydrolyse peut être de moins de 24 heures (HSDB, 2015). En revanche, il n'y a pas de photolyse significative.

Le benzo(b)fluoranthène est non mobile, le risque de le voir traverser de la zone hyporhéique est faible. Néanmoins, s'il est attaché à la matière organique de la zone hyporhéique, il peut se détacher et être transféré sous forme particulaire.

- **Benzo(k)fluoranthène**

Le benzo(k)fluoranthène est présent dans les combustibles fossiles. Son introduction dans l'environnement provient essentiellement de la combustion d'hydrocarbure et de charbon (Doornaert et al., 2005).

Les données disponibles pour le K_{oc} sont toutes élevées. Plusieurs données expérimentales proposent des valeurs supérieures à 1 million $L.kg^{-1}$ (INERIS, 2015). La valeur la plus souvent avancée est de 790 000 $L.kg^{-1}$ (Doornaert et al., 2005 ; HSDB, 2015). Cette substance est donc très peu mobile.

De manière générale, le benzo(k)fluoranthène se dégrade très lentement. Des demi-vies de 5 à 15 ans ont été reportées dans les eaux de surface et de 10 à 23 ans dans les eaux souterraines (conditions anoxiques). Dans les sols, les demi-vies reportées vont de 3 à 6 ans (Howard et al., 1991 ; Doornaert et al., 2005). Aucun phénomène de dégradation abiotique n'est attendu (HSDB, 2015). De même aucune volatilisation n'est sensée se produire (pression de vapeur = $1,3 \times 10^{-7}$ Pa; INERIS 2015).

Le benzo(k)fluoranthène est non mobile, il peut se lier fortement à la matière organique, il y a peu de risque de le voir traverser la zone hyporhéique. Puisqu'il est très peu dégradable il peut voyager sous forme particulaire.

- **Naphtalène**

Le naphtalène est principalement utilisé dans la production d'anhydride phtalique. Ce dernier sert dans la production de phtalates, de plastifiants, de résines, de teintures, ou de répulsifs pour insectes (Bisson et al., 2011b).

Les données de K_{oc} disponibles pour le naphtalène montrent des valeurs relativement moyennes. La valeur proposée est généralement de 1250 $L.kg^{-1}$ (INERIS, 2015). Cette substance est donc considérée comme mobile dans les sols. Des mesures spécifiques au sédiment donnent une valeur de 1320 $L.kg^{-1}$ (CE, 2001).

Le naphtalène est considéré comme peu biodégradable. Néanmoins dans les bonnes conditions (conditions aérobies et dénitrifiantes), plusieurs études ont montré que le naphtalène pouvait disparaître en 8 à 12 jours (Bisson et al., 2011b). Dans les eaux de surface, un temps de demi-vie de 150 jours est retenu pour la biodégradation (CE, 2001). En revanche comme il est très volatil (y compris depuis la surface de l'eau), sa persistance dans l'eau est faible (demi-vie $< 1j$, INERIS, 2015).

Compte tenu de son K_{oc} le naphtalène est mobile et peut tout à fait traverser la zone hyporhéique. En fonction des conditions, sa persistance peut être longue.

2.3.5. Les pesticides

Les pesticides dont les NQE sont plus basses que les VS sont peu nombreux (Tableau 4). Les produits repris ici spécifiquement sont l'endosulfan, la dieldrine, le 2,4 MCPA et la chlordécone. Tous ont un rapport VS/NQE ≥ 1 .

- **Endosulfan**

L'endosulfan est un produit phytosanitaire de la famille chimique des organochlorés. Ce pesticide est préconisé en tant qu'insecticide des parties aériennes des céréales, crucifères oléagineuses, pois protéagineux et colza. Son utilisation est interdite en France depuis 2007.

L'endosulfan peut être transporté sur de longues distances par voie atmosphérique mais est relativement immobile dans les sols (son K_{oc} est de 11 500 L.kg⁻¹, PPDB, 2015). Dans le sol, le temps de demi-vie de l'endosulfan est de 50 jours tandis que le temps de demi-vie de ces deux stéréo-isomères dans les eaux naturelles est estimé entre 4 à 7 jours (ATDSR, 2000). Une persistance de 12 jours est avancée pour l'endosulfan en eau douce (INERIS, 2015). A pH bas, et dans des conditions anaérobiques, le temps de demi-vie peut atteindre 5 mois (ATDSR, 2000). Une partie très importante de l'endosulfan s'évapore des cultures traitées et se trouve transportée dans l'atmosphère sur de longues distances (UNECE, 2003). En effet, ces deux stéréo-isomères sont relativement résistants à la photo dégradation.

Il semble peu probable que l'endosulfan puisse transiter facilement des eaux souterraines vers les eaux de surface à la vue des valeurs de K_{oc} . La voie de condamnation via l'atmosphère semble privilégiée. Des études plus spécifiques seraient nécessaires pour répondre plus précisément à cette question.

- **Dieldrine**

La dieldrine, a été très largement utilisée à partir des années 1950 à des fins agricoles pour le traitement des sols et des semences, mais aussi en santé publique, dans l'industrie du bois et à des fins vétérinaires en tant qu'antiparasitaire. La dieldrine est interdite en France depuis 1992. Dans les sols, du fait de la rapide conversion de l'aldrine en dieldrine, plus de dieldrine que d'aldrine sont détectées (ATDSR, 2002). La présence de dieldrine témoigne soit de rejets directs de dieldrine, soit d'une dégradation de l'aldrine.

Les processus abiotiques ont un rôle très limité dans la dégradation de la dieldrine dans l'environnement. La dieldrine est intrinsèquement biodégradable dans l'eau ou les sols, mais le processus est lent (DT50 estimée entre 1400 et 2000 jours; PPDB, 2015). Il est estimé que la dégradation microbienne est une voie mineure de la dégradation dans les sols, même en anaérobiose.

La dieldrine est peu soluble dans l'eau et s'adsorbe fortement sur la matière en suspension et les sédiments, le K_{oc} de cette substance est de 12 000 L.kg⁻¹, (PPDB, 2015). La dieldrine est non mobile dans les sols et son transfert vers les eaux souterraines est peu favorisé. La volatilisation depuis l'eau et le sol est peu importante (pression de vapeur = 4.5×10^{-5} Pa).

Au vu de son K_{oc} , elle aura donc tendance à ne pas passer la zone hyporhéique.

- **2,4 MCPA**

Le 2,4-MCPA est un herbicide principalement utilisé dans le désherbage des céréales (E-phy, 2015). Le MCPA est un acide, mais il peut également être utilisé sous forme de sels ou d'esters.

2,4-MCPA est considéré comme mobile ($K_{oc} = 74 \text{ L.kg}^{-1}$, PPDB, 2015). Les K_{oc} disponibles varient de 10 L.kg^{-1} (très mobile) à 157 L.kg^{-1} (modérément mobile) (INERIS, 2015). De manière générale, l'absorption baisse quand le pH augmente mais il n'existe pas de données chiffrées.

Le temps de biodégradation du 2,4-MCPA est de 24 jours dans le sol et de 13 jours dans les sédiments. Dans les deux cas, il peut être considéré comme peu persistant. La dégradation par hydrolyse et photolyse est considérée comme rapide (PPDB, 2015).

Au vu de son coefficient de sorption, il est possible que 2,4-MCPA puisse transiter des eaux souterraines vers les eaux de surface. Néanmoins, au vu de la vitesse de dégradation dans tous les compartiments (y compris dans les sédiments), l'impact de cette molécule est minimisé en ce qui concerne les transferts eau souterraine – eau de surface.

- **Chlordécone**

La chlordécone est un insecticide organochloré qui a été utilisé sur agrume, tabac et banane. Aucun usage agricole n'est autorisé aujourd'hui en Europe. Sa production et son utilisation ont été prohibée par la convention de Stockholm au niveau international. La chlordécone, bien qu'interdite depuis 1993, se mesure encore couramment dans l'eau souterraine de Martinique et de Guadeloupe.

Le K_{oc} avancé pour la chlordécone est de $2\,500 \text{ L.kg}^{-1}$ (PPDB, 2015) mais des valeurs plus importantes ont déjà été mesurées ($>15\,000 \text{ L.kg}^{-1}$, INERIS, 2015). En fonction de ces données, cette molécule peut être considérée comme peu mobile, voire non mobile.

Le temps de biodégradation de la chlordécone semble compris en 300 jours et 450 jours (PPDB, 2015) bien que des valeurs plus hautes aient été avancées (10 ans, INERIS, 2015). Cette molécule est considérée comme stable vis-à-vis de l'hydrolyse et de la photolyse (PPDB, 2015) et n'est pas considérée comme volatile (Pression de vapeur = $4.1 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$).

La chlordécone est une substance peu mobile mais aussi très peu dégradable. Elle peut très probablement être transférée, via les matières en suspension, depuis les eaux souterraines vers les eaux de surface. Une étude récente a montré que les eaux souterraines dégradaient les eaux de surface en Martinique (Arnaud et al., 2013).

- **Diflufenicanil**

Le diflufenicanil (ou diflufenican) est un produit de désherbage utilisé principalement sur céréales à pailles. Il est apprécié car il peut être utilisé en mélange avec d'autres matières actives à faible dose (E-phy, 2015). Le diflufenicanil est peu mobile son coefficient de sorption est élevé ($K_{oc} = 1996 \text{ L.kg}^{-1}$, $1/n=0,9$; PPDB, 2015).

Des valeurs plus élevées ($K_{oc}>3000 \text{ L.kg}^{-1}$) sont citées. Il est classé comme persistant, son temps de demi-vie est de 180 jours. Pour des dossiers d'homologation, des essais aux champs ont abouti à des temps de demi-vie de plus de 600 jours (PPDB, 2015). Les suivis dans des parcelles drainées montrent que le produit peut être transféré plusieurs années après son application. Des transferts importants peuvent avoir lieu si la molécule est appliquée sur des sols mal ressuyé (Surdyk, 2007).

Au vu de son coefficient de sorption, il est peu probable que le diflufenicanil puisse transférer des eaux souterraines vers les eaux de surface. Au vu de son temps de dégradation, relativement long, il est possible qu'il puisse se transférer de manière particulière.

- **Les autres pesticides**

Nous reprenons ici de façon plus succincte les pesticides dont le rapport VS/NQE ne peut pas être calculé car aucune NQE n'est définie pour ces substances que sont l'aminotriazole, l'AMPA, le bentazone, le dichlorvos, le glyphosate, l'heptachlore, le métazachlore, le terbutryne et la simazine.

Ces pesticides présentent une gamme limitée de l'étendu des produits disponibles. Mais les produits peuvent être appliqués à peu près à n'importe quelle période de l'année avec des pics à l'automne et à la fin de hiver pour les herbicides (qui visent les plantes concurrentes des cultures) et des pics au printemps pour les insecticides/fongicides (qui visent les insectes/champignons parasites des plantes). Ces substances sont souvent détectées dans les nappes. Le dichlorvos, l'heptachlore, la terbutryne et la simazine sont des molécules interdites pour toute utilisation agricole.

L'aminotriazole (herbicide) avec sa DT50 de 7,4 jours et son K_{oc} dans les sols entre 20-202 L.kg⁻¹ est considéré comme non persistant et est modérément mobile. La bentazone est un herbicide de contact sélectif principalement utilisé sur le maïs (E-phy, 2015). Le K_{oc} proposé pour cette molécule est de 53 L.kg⁻¹ avec des valeurs déposées de 17 à 176 L.kg⁻¹ dans le dossier d'homologation de la molécule (PPDB, 2015) et une DT50 de 45 jours (valeur en laboratoire à 20°C).

Le dichlorvos présente une DT50 de 2 jours et un K_{oc} de 50 L.kg⁻¹. Ce produit est considéré comme non persistant et mobile. Il a été interdit, notamment, à cause de sa toxicité. Le glyphosate (herbicide) a une DT50 de 14 jours et un K_{oc} dans les sols de 1 400 L.kg⁻¹, il est considéré comme peu persistant et peu mobile. Dans les sédiments, une valeur de 884 L.kg⁻¹ est proposée (INERIS, 2015). Ce produit est très utilisé, parfois à de fortes doses (>1kg/ha), notamment par les jardiniers amateurs et les collectivités. L'heptachlore présente une demi-vie de 285 jours et un K_{oc} de 24 000 L.kg⁻¹. Il est considéré comme persistant et non mobile. La terbutryne a une DT50 de 74 jours et un K_{oc} de 2 400 L.kg⁻¹. Cette molécule est considérée comme modérément persistante et modérément mobile. Le métazachlore (herbicide) est considéré comme mobile et non persistant. Ses caractéristiques de DT50 et de K_{oc} sont respectivement de 8,6 jours et de 54-75 L.kg⁻¹ (PPDB, 2015, INERIS, 2015). La simazine a une DT50 de 60 jours et un K_{oc} de 130 L.kg⁻¹. Cette molécule est considérée comme modérément persistante et modérément mobile (PPDB, 2015 ; INERIS, 2015).

Tous ces pesticides ont été détectés dans les nappes. Ces produits ont des caractéristiques de sorption et de dégradation différentes. Des produits ayant de fortes sorptions et des produits ayant de très faibles sorptions sont présents. Il est donc assez difficile de tirer une conclusion générale. La quantité d'utilisation et la date d'application peuvent influencer les transferts vers la nappe. Néanmoins, comme seul le transfert de la nappe vers la rivière est considéré ici, des produits aux K_{oc} élevés ont peu de risque de transférer. La présence de ces molécules dans les rivières peut toutefois être due à d'autres phénomènes (ruissellement, dérive de pulvérisation).

2.3.6. Alkyl phénols, nonylphénols et autres phénols

- **Pentachlorophénol**

Le pentachlorophénol est un pesticide organochloré multi-action utilisé pour contrôler des insectes sur bois, des champignons sur bois et comme un herbicide sur de nombreuses espèces. Ce produit a été introduit en 1936 et toute utilisation a été interdite depuis 2007. (PPDB, 2015). De manière générale, beaucoup de ses utilisations ont été limitées en raison de leur persistance dans l'environnement.

Dans les systèmes aquatiques, le pentachlorophénol est adsorbé sur les sédiments et la matière organique de la colonne d'eau. En fonction des études, le K_{oc} peut varier grandement,

des valeurs allant de 30 L.kg⁻¹ (PPDB, 2015) à presque 4 000 L.kg⁻¹ (INERIS, 2015) ont été rapportées dans les sols. Cette différence est probablement liée au fait que cette molécule est ionique est que sa charge influe sur sa sorption (pKa = 4.75). En passant de pH 5,3 à pH 6,3, le K_{oc} passe de 7500 L.kg⁻¹ à 1500 L.kg⁻¹ (Marineau, 1991). Des valeurs supérieures à 50 000 sont rapportées dans les sédiments (INERIS, 2015). Dans les sols, le temps de demi-vie est d'environ 50 jours, en eau douce, il serait d'environ 5 jours.

Des fragments de pentachlorophénol peuvent aussi être entraînés et se déposer au fond d'un cours d'eau, puis s'y solubiliser. Une fois la source disparue, la phase adsorbée disparaît lentement en libérant les formes gazeuse et soluble (principalement) du contaminant. Les conditions aérobies de certaines zones hyporhéiques peuvent permettre la minéralisation du pentachlorophénol (Landmeyer et al., 2001).

Le pentachlorophénol pourrait transiter des eaux souterraines vers les eaux de surface surtout dans le cas d'eau neutre voire alcaline (pH > 7). Néanmoins, cette molécule ne semble pas favorable aux transferts au vu du coefficient de sorption dans les sédiments.

2.4. SYNTHÈSE ET LISTE DES ÉLÉMENTS À TESTER POUR UN CHANGEMENT DE VALEUR SEUIL

Bien qu'il soit difficile de prédire l'efficacité avec laquelle un polluant peut être dégradé par les microorganismes du sol ou de l'eau à partir de sa structure chimique, il est cependant possible de classer les éléments en fonction du rapport VS/NQE et de ces propriétés *a priori* favorables au transfert des eaux souterraines vers les eaux de surface (Tableau 7).

L'objectif ici est de lister les éléments qui, s'ils étaient présents dans les eaux souterraines, seraient susceptibles de venir dégrader les eaux de surface. Nous retenons donc ici :

- les substances qui font l'objet d'une surveillance conjointe dans les eaux de surface et les eaux souterraines (Tableau 4).
- les substances dont le rapport VS/NQE est supérieur à 1. En effet, le risque de dégradation des eaux de surface par les eaux souterraines porte sur les substances pour lesquelles la valeur seuil dépasse la NQE. Si aucun dépassement n'est constaté dans les eaux souterraines, la masse d'eau est déclarée en bon état, l'enquête appropriée n'est pas déclenchée, le test « eau de surface » n'est pas mené. C'est dans cette situation qu'il y a un risque d'eau de surface dégradée par les eaux souterraines mais que la procédure d'évaluation de l'état des eaux souterraine ne permette pas de s'en rendre compte.

Pour mener le test « eaux de surface » et vérifier que les eaux souterraines ne viennent pas dégrader l'état des eaux de surface, il est nécessaire :

- de constater au moins un dépassement de la valeur seuil dans la masse d'eau souterraine pour déclencher l'enquête appropriée. Il est donc nécessaire d'avoir une valeur seuil.
- de constater une dégradation des eaux de surface. Il est donc nécessaire d'avoir une valeur de NQE pour constater une dégradation des eaux de surface.

Parmi les substances listées :

- pour certaines (Tableau 4), aucune NQE n'est définie (aminotriazole, AMPA, bentazone, dichlorvos, glyphosate, heptachlore, métazachlore, terbutryne, simazine). Une définition des NQE serait donc nécessaire pour pouvoir mener une réflexion sur l'éventuelle modification de la valeur seuil de ces substances,
- pour d'autres substances (Tableau 4), aucune VS n'est définie (par exemple fluoranthène, naphthalène, DEHP, orthophosphate, phosphore total, etc.). Une définition de la valeur seuil serait nécessaire et devrait se faire en prenant en considération la valeur de la NQE existante.

Pour les autres substances, où NQE et VS sont définies (Tableau 7), la question est « doit-on envisager un ajustement de la valeur seuil ? Cet ajustement doit-il être la NQE ? ». Notre analyse repose sur les caractéristiques physico-chimiques de ces substances et leur potentialité à transiter des eaux souterraines vers les eaux de surface à travers la zone hyporhéique :

- Le plomb, le mercure, le chrome, le cadmium, l'endosulfan et la dieldrine sont peu susceptibles de transiter via la zone hyporhéique des eaux souterraines vers les eaux de surface. Pour ces substances, dans le cas d'une dégradation des eaux de surface, il apparaît peu probable que l'origine de la contamination soit les eaux souterraines. Toutefois le rapport VS/NQE est très élevé pour certains éléments (>20 pour Hg, Cd, endosulfan) et il convient donc de rester prudent quant au diagnostic si l'un de ces éléments est retrouvé dans les ESU.
- Le zinc, le cuivre, l'arsenic, le nickel, les nitrites, le benzo(k)fluoranthène, le benzo(b)fluoranthène, l'indeno(1,2,3-cd)pyrène, le benzo(g,h,i)perylène, le toluène et le pentachlorophénol ont des caractéristiques physico-chimiques qui leur permettent de transiter via la zone hyporhéique des eaux souterraines vers les eaux de surface. Pour ces substances, un ajustement des valeurs seuils est à envisager en prenant en compte la valeur de la NQE existante. Des facteurs d'atténuation/dilution devraient être considérés (cf Annexe 2) mais l'approche paraît difficile à appliquer à l'échelle des bassins.

Famille	Paramètre	VS/(NQE ou limite de classe)	Possibilité de transfert vers les ESU
Métaux / métalloïdes et dérivés	Zinc	641	+
	Cuivre	2000	+
	Cadmium	20-62,5	-
	Chrome (total)	14,7	-
	Arsenic	12	+ / -
	Nickel	5	+
	Plomb	8,3	-
Nutriments (en mg/L)	Nitrite	1,67	+
Pesticides et métabolites de pesticides	Aminotriazole	1,25	+
	Métazachlore	5,26	+
	Diflufenicanil	10	+
	Endosulfan	20	-
	Chlordécone	20000	+
	Dieldrine	3	-
HAP	Benzo(a)pyrène	58,8	+
	Toluène	9,5	+
Alkylphénols, nonylphénols et autres phénols	Pentachlorophénol	22,5	+ / -

Tableau 7 : Synthèse des informations sur la mobilité des molécules et liste non exhaustive des éléments dont la VS pourrait être adaptée dans le cas de relations avérées entre eaux souterraines et eaux de surface et NQE définies

Parmi les substances déclassant les eaux de surfaces (Tableau 2), le cadmium, le mercure, le plomb apparaissent comme des éléments ne pouvant transiter que faiblement au travers la zone hyporhéique. La dégradation des eaux de surface pourrait ne pas être du fait d'un transfert de contaminant des eaux souterraines vers les eaux de surface. Il serait pertinent d'étudier les voies et conditions de transfert de ces éléments pour identifier l'origine de la

dégradation des eaux de surface. De fortes différences entre les valeurs seuils et les NQE pourraient également expliquer que, même avec de faibles transferts, une dégradation des ESU serait possible du fait d'une contamination (sans doute locale) forte des eaux souterraines. Il est important également d'analyser d'éventuelles anomalies locales du fond hydrogéochimique.

Parmi les substances déclassant les eaux de surface (Tableau 2) qui pourraient transiter à travers la zone hyporhéique, on trouve le nickel, les HAP (benzo(k)fluoranthène, benzo(b)fluoranthène, indeno(1,2,3-cd)pyrène, benzo(g,h,i)perylène) et le pentachlorophénol. Pour ces substances, les eaux souterraines pourraient être responsables de la dégradation des eaux de surface et pourtant aucune de ces substances n'apparaît comme déclassant les eaux souterraines très probablement puisqu'il n'y a pas de dépassement de la valeur seuil. Pour ces substances, une réévaluation de la valeur seuil en prenant en compte la valeur de la NQE (et éventuellement des facteurs d'atténuation/dilution) serait pertinente puisqu'elle conduirait à déclencher l'enquête appropriée, mener le test « eau de surface » et vérifier la possibilité d'une contamination des eaux de surface par les eaux souterraines.

3. Etude des conséquences des changements de valeurs seuils

Les implications de l'adaptation des VS aux valeurs des NQE aux eaux souterraines pour les éléments listés dans le Tableau 7 ont été étudiées pour tous les points d'eau de la base de données ADES sur la période de référence 2007-2012. La moyenne des moyennes annuelles sur 6 ans a été calculée relativement à la valeur seuil (MMA-VS) et à la norme de qualité environnementale (MMA-NQE). La comparaison de ces deux valeurs a permis d'évaluer l'impact qu'aurait un abaissement des valeurs seuils des eaux souterraines aux valeurs des NQE sur l'évaluation de l'état chimique des qualitomètres.

Toutes les données disponibles sur la période 2007-2012 ont été extraites de la base de données ADES en novembre 2015 :

- Plusieurs analyses ont été supprimées :
 - o Les données dont le résultat était égal à zéro ou nul, nul dans le sens où aucune valeur n'était renseignée ;
 - o Les données dont le code remarque était 0 correspondant à des « analyses non faites » ;
 - o Les données dont la « qualification » était qualifiée d'« incorrecte ».

Toutes les données disponibles ne sont pas utilisables pour le calcul de la moyenne des moyennes des concentrations. En effet, les limites de quantification et/ou détection influence le calcul et donc la valeur de la MMA. En fonction de la valeur de la limite de quantification et/ou de détection, certaines valeurs sont écartées du calcul de la MMA-VS et/ou de la MMA-NQE :

- Pour les concentrations mesurées inférieures au seuil de détection (code remarque 2) ou de quantification (code remarque 10) ou entre le seuil de détection et de quantification (code remarque 7), il est nécessaire de comparer la valeur de la limite de quantification à la valeur de la norme de qualité environnementale et à celle de la valeur-seuil (Figure 1). Le résultat de cette comparaison va conduire à prendre en compte la valeur mesurée ou non dans le calcul de la MMA :
 - o Si la concentration mesurée est inférieure à la limite de quantification et que cette limite de quantification est elle-même supérieure à la valeur seuil, alors la mesure de concentration est inexploitable. Il est impossible de savoir si la concentration mesurée est supérieure ou inférieure à la valeur seuil. Dans ce contexte, l'analyse est identifiée « HORS VS » ce qui signifie qu'elle ne peut pas être utilisée dans le calcul de la MMA-VS ni de la MMA-NQE (Figure 1).
 - o Si la concentration mesurée est inférieure à la limite de quantification et que celle-ci est supérieure à la NQE, alors il est impossible de savoir si la concentration mesurée est supérieure ou inférieure à la NQE. Dans ce contexte, l'analyse est inexploitable

- pour le calcul de la MMA-NQE, elle est identifiée « HORS-NQE » (Figure 1).
- Si la concentration mesurée est de code remarque 2, 7 ou 10 et que la limite de quantification est inférieure à la NQE alors les analyses sont dans le domaine de validité et peuvent être utilisées pour le calcul de MMA-NQE et MMA-VS.
- Les concentrations mesurées dans le « domaine de validité » (code remarque 1) sont utilisées pour le calcul de MMA-VS et MMA-NQE.

Le traitement des données montre que le champ « limite de quantification » ou « limite de détection » se révèle être très peu renseigné. Lorsque le code remarque est égal à 2, 7 ou 10, la valeur du champ « résultat analyse » est prise par défaut comme limite de quantification. C'est cette valeur qui est comparée à la NQE et la valeur seuil pour décider si la mesure sera utilisée pour le calcul de la MMA-VS et/ou de la MMA-NQE et c'est cette valeur qui est divisée par deux pour le calcul de la moyenne des moyennes annuelles comme le recommande la circulaire du 23 octobre 2012 relative à l'application de l'arrêté du 17 décembre 2008 établissant les critères d'évaluation et les modalités de détermination de l'état des eaux souterraines et des tendances significatives et durables de dégradation de l'état chimique des eaux souterraines (NOR DEVL1227826C).

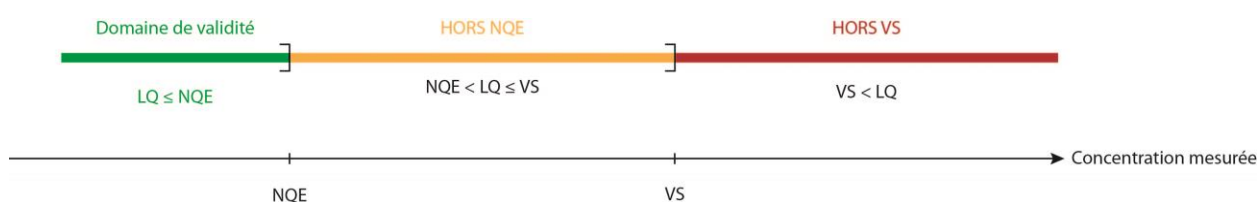


Figure 1. Traitement des données pour le calcul de la MMA dans le cas où les analyses ont un code remarque 10, inférieure à la limite de quantification

Le traitement des données permet d'aboutir ainsi à deux valeurs, MMA-VS et MMA-NQE, calculées respectivement par rapport à la valeur seuil et par rapport à la norme de qualité environnementale. La comparaison de ces deux valeurs va permettre de mesurer l'impact d'une modification de la valeur seuil abaissée à la valeur de la NQE. Plusieurs cas se présentent :

- **Dépassement de VS** : $MMA-NQE > NQE$ et $MMA-VS > VS$: Quel que soit le calcul de la moyenne des moyennes annuelles (relativement par rapport à VS ou à NQE), l'état du qualimètre est mauvais. Quelle que soit la référence utilisée (VS ou NQE), l'état du point d'eau ne change pas même si la valeur seuil est abaissée à la valeur de la NQE.
- **Pas de dépassement de NQE** : $MMA-NQE \leq NQE$ et $MMA-VS \leq VS$: Quel que soit le calcul de la moyenne des moyennes annuelles, le qualimètre ne présente pas de dépassement. Quelle que soit la référence, VS ou NQE, la classification de l'état du point d'eau n'est pas modifiée même si la valeur seuil est abaissée à la valeur NQE.
- **$NQE < MMA < VS$** : $MMA-NQE \geq NQE$ et $MMA-VS \leq VS$. Dans ce cas, le qualimètre ne présente pas de dépassement de VS alors que, si la VS est abaissée à la NQE la classification de l'état du point d'eau changerait.

- **Analyse impossible** : Ces trois cas ne suffisent pas à décrire l'ensemble des possibles. Des limites de quantification élevées peuvent conduire à éliminer beaucoup de données dans le calcul de la MMA-NQE et diminuer le nombre de qualitomètres où MMA-NQE est calculable. Sans MMA-NQE, aucune comparaison n'est possible entre la deux MMA (Tableau 8).

Cette analyse de comparaison des MMA-VS et MMA-NQE a été menée pour quelques substances :

- Le plomb qui est reconnu comme paramètre déclassant des eaux de surface et des eaux souterraines, dont le rapport NQE/VS est supérieur à 1 mais dont le transfert à travers la zone hyporhéique est peu probable.
- La dieldrine et le toluène, qui ne sont pas des paramètres déclassant des eaux de surface au rapportage de 2010 mais dont le rapport VS/NQE est supérieur à 1, le premier a priori de transiterait pas à travers la zone hyporhéique alors que le deuxième pourrait.
- L'endosulfan et le pentachlorophénol, tous deux sont déclassant des eaux de surface au rapportage de 2010, tous deux ont un rapport VS/NQE > 1 et peuvent transiter des eaux souterraines vers les eaux de surface à travers la zone hyporhéique.

Les résultats sont présentés sous forme cartographique. Pour chaque paramètre, les qualitomètres sont cartographiés (Figure 2 à Figure 6) en fonction des quatre catégories décrites précédemment :

- « Dépassement de VS » ou « Pas de dépassement de NQE » : l'état du qualitomètre ne change pas quelle que soit la référence, VS ou NQE.
- « NQE<MMA<VS » : l'abaissement de la valeur seuil à la valeur de la NQE entraîne un déclassement du qualitomètre qui pourrait entraîner un déclassement de la masse d'eau souterraine associée ;
- « Analyse impossible » : l'abaissement de la valeur seuil à la NQE et des limites de quantification trop élevées (> NQE) conduisent à écarter de nombreuses données et ne permettent pas de calculer MMA-NQE. Aucune comparaison n'est possible.

Le Tableau 8 indique le nombre de qualitomètres qui changeraient d'état si la valeur de NQE était considérée. On constate que malgré des différences importantes entre VS et NQE un faible nombre de qualitomètre serait affecté par un abaissement de la valeur seuil.

	% de qualitomètres qui changent d'état	% de qualitomètres où l'analyse est impossible
Plomb	1.4	11.8
Dieldrine	0.0	27.7
Endosulfan	0.0	82.1
Toluène	1.4	0.1
Pentachlorophénol	0.1	1.1

Tableau 8 : Statistiques relatives aux tests effectués sur 5 éléments

Sur les cartes, il apparaît de grandes hétérogénéités en fonction de l'élément considéré. Le premier point à soulever est qu'en raison d'une limite de quantification élevée pour certains éléments pour les analyses des eaux souterraines, une grande quantité de données disparaît de l'évaluation lors de l'application de la NQE aux eaux souterraines ce qui conduit à ne pas pouvoir calculer MMA-NQE et rend l'analyse impossible.

Parmi les paramètres choisis, le nombre de qualitomètre déclassé peut être conséquent, jusqu'à 158 pour le plomb (Figure 2) sur 72 MESO (dont au moins 4 qualitomètres sur 11 MESO, de 2 à 3 sur 19 MESO et 1 seul sur 42 MESO) et 111 pour le toluène (Figure 5) sur 38 MESO (dont au moins 4 qualito sur 5 MESO, de 2 à 3 qualito sur 14 MESO et 1 seul qualito sur 19 MESO). Même si l'abaissement de la valeur seuil n'impacte qu'un faible pourcentage de point, quelques masses d'eau pourraient être amenées à être déclassées si un changement de valeur seuil est proposé. Le plomb et le toluène ne sont pas identifiés comme des paramètres déclassant des eaux de surface au cours du rapportage de 2010. La question qui se pose « est-ce toujours le cas ? » si oui, il n'y aurait pas de pertinence à venir modifier les valeurs seuils surtout pour le plomb qui n'est pas identifié comme pouvant transiter à travers la zone hyporhéique. Si oui, si ces éléments apparaissent comme des éléments déclassant des eaux de surface, et plus spécifiquement pour le toluène identifié comme pouvant transiter à travers les eaux souterraines, l'abaissement de la valeur seuil à la NQE permettrait de mener le test « eau de surface » sur les masses d'eau souterraine concernées.

L'abaissement de la valeur seuil à la valeur de la NQE met en évidence certaines disparités régionales sur les limites de quantification des analyses. Par exemple, pour la dieldrine (Figure 3), en Charente-Maritime, le Lot, le Cantal, la Lozère, l'Aveyron, les Pyrénées-Orientales, l'Ariège, le Tarn-et-Garonne, la Haute-Corse, les qualitomètres où l'analyse est « impossible » sont prédominants mettant en évidence une limite de quantification trop haute si on abaissait la valeur seuil à la NQE. Dans ces départements, mais pas uniquement, nombreux qualitomètres sont également concernés en Ile-de-France, l'Hérault, le Gard, la Vienne, la Nièvre, la Seine-et-Marne, l'Essonne, etc., les laboratoires d'analyses auraient besoin d'abaisser leur limite de quantification. Ce problème de limites de quantification est également marqué pour le paramètre endosulfan (Figure 4) : les régions Centre, Languedoc-Roussillon, Rhône-Alpes, et les départements de la Somme et de la Seine-Maritime sont particulièrement concernés où nombreux sont les qualitomètres identifiés comme « analyse impossible ». Pour le plomb il s'agit surtout du bassin Rhône-Méditerranée. Pour le toluène et le pentachlorophénol, les qualitomètres « analyse impossible » sont assez peu nombreux témoignant d'une limite de quantification déjà assez basse pour prendre en compte la valeur seuil comme référence à partir des analyses déjà disponibles.

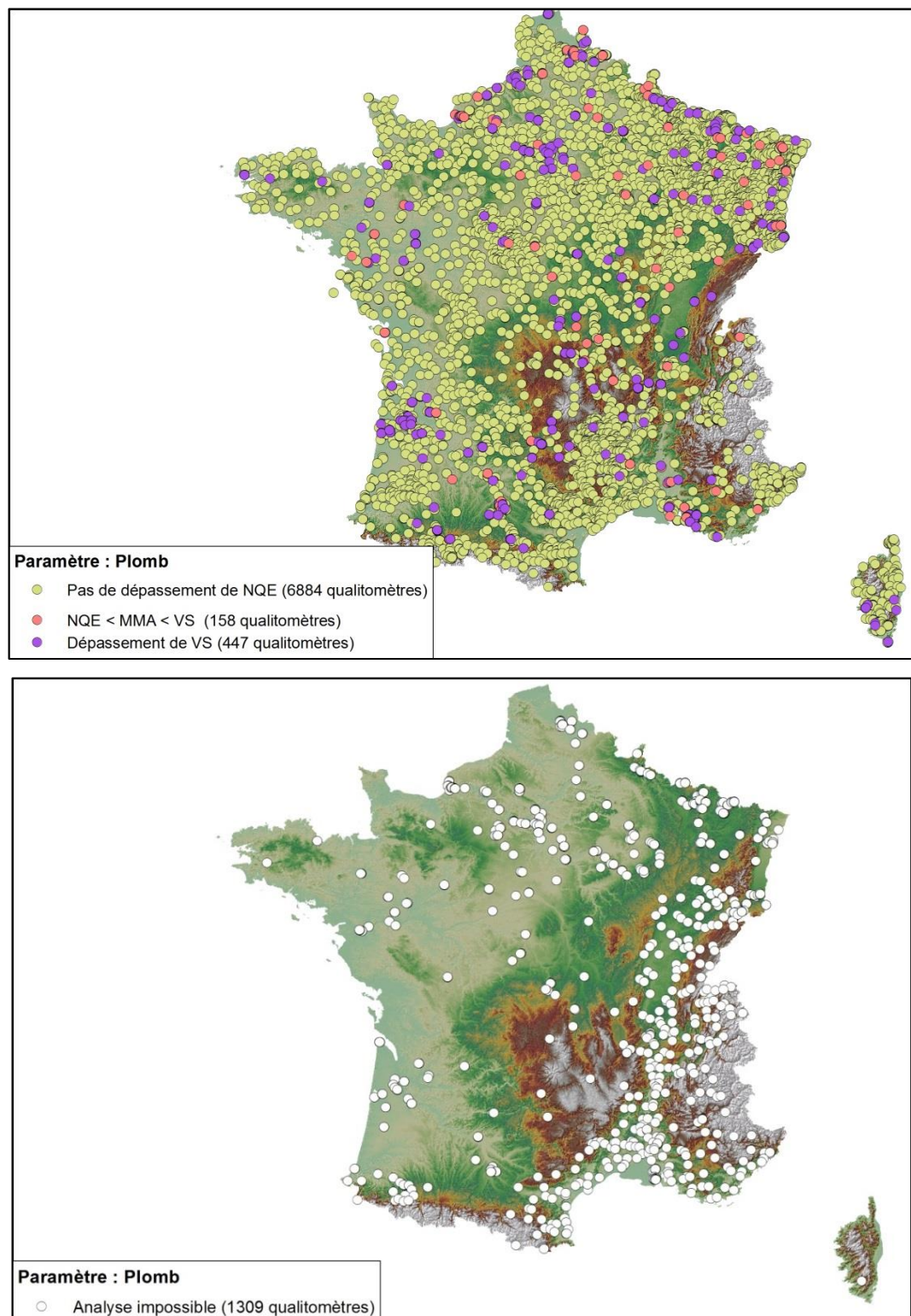


Figure 2. Evaluation de l'état des qualitèmetres en cas d'abaissement de la valeur seuil à la valeur de la NQE pour le plomb

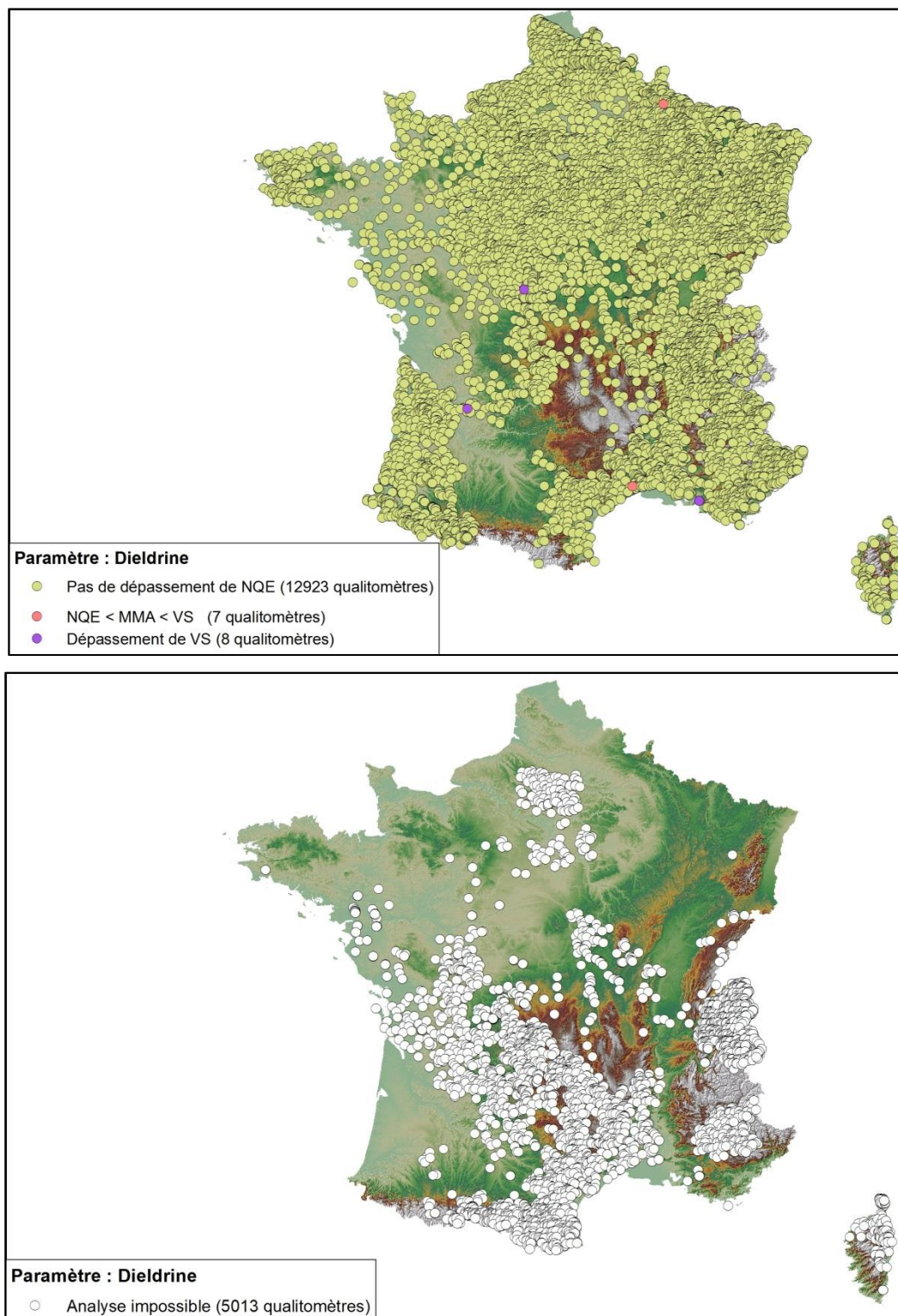


Figure 3. Evaluation de l'état des qualitèmetres en cas d'abaissement de la valeur seuil à la valeur de la NQE pour la dieldrine

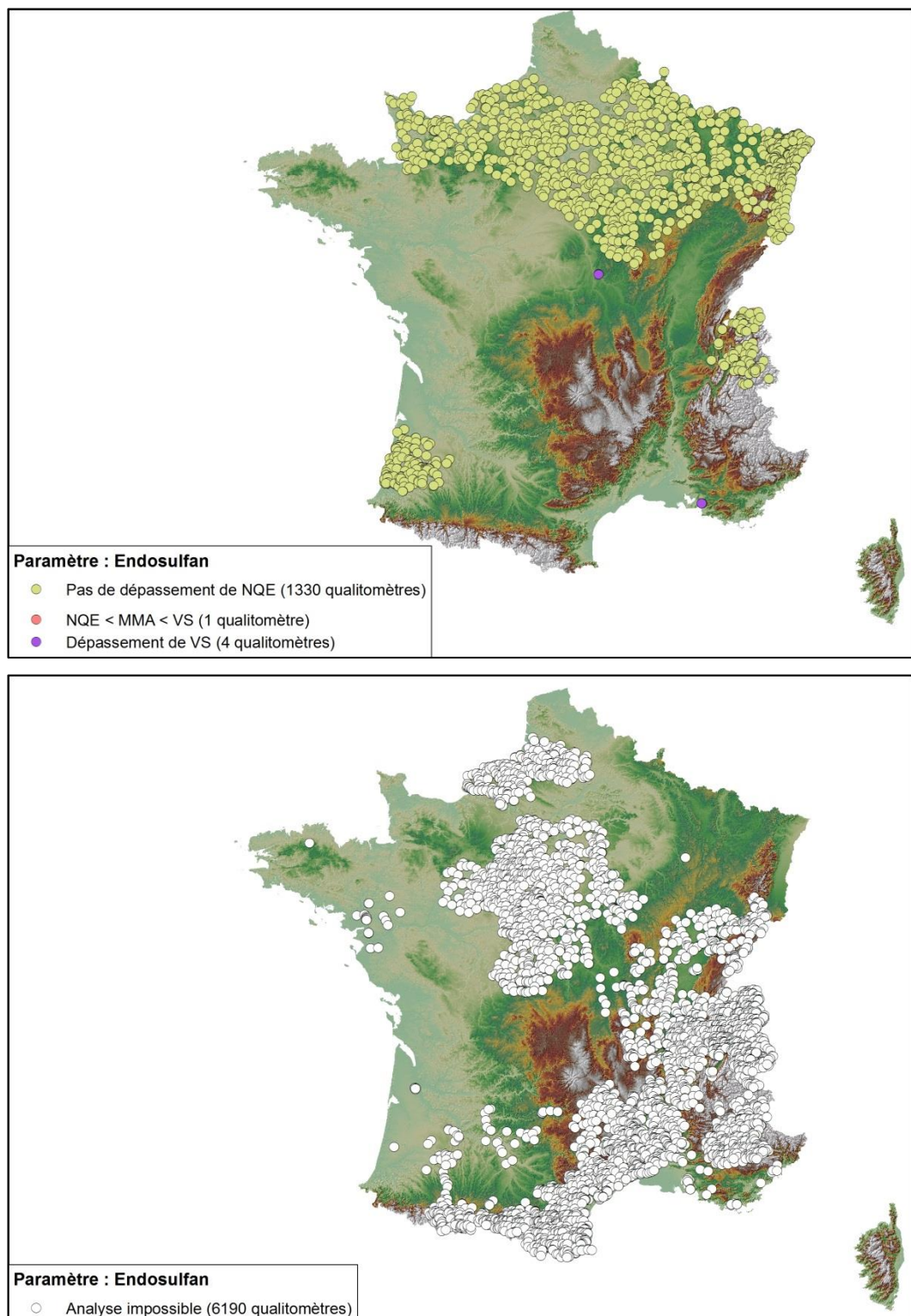


Figure 4. Evaluation de l'état des qualitomètres en cas d'abaissement de la valeur seuil à la valeur de la NQE pour l'endosulfan

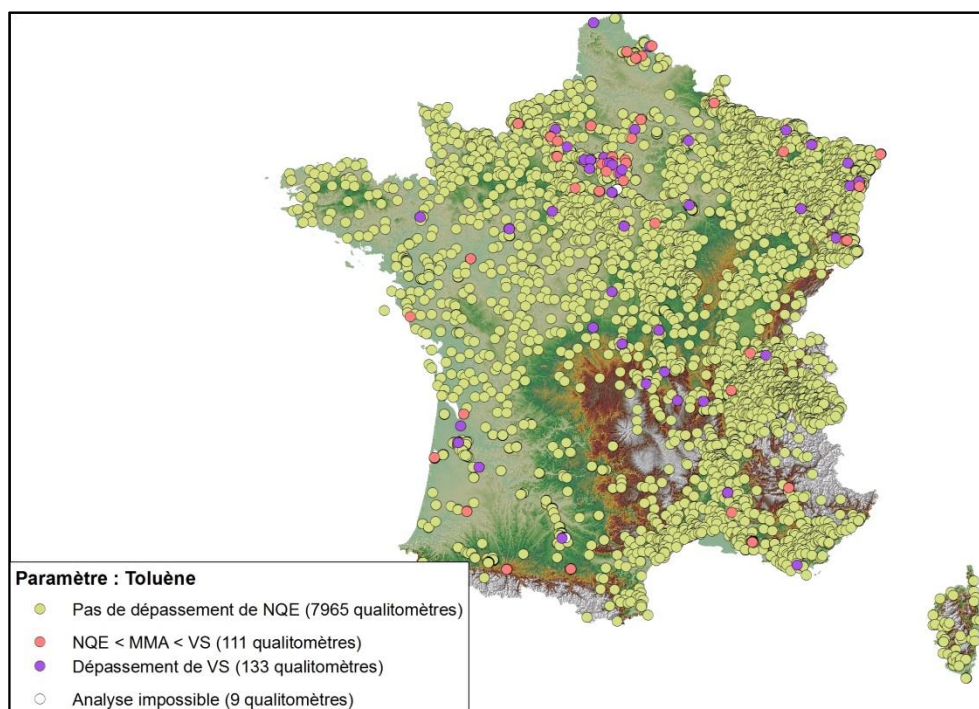


Figure 5. Evaluation de l'état des qualimètres en cas d'abaissement de la valeur seuil à la valeur de la NQE pour le toluène

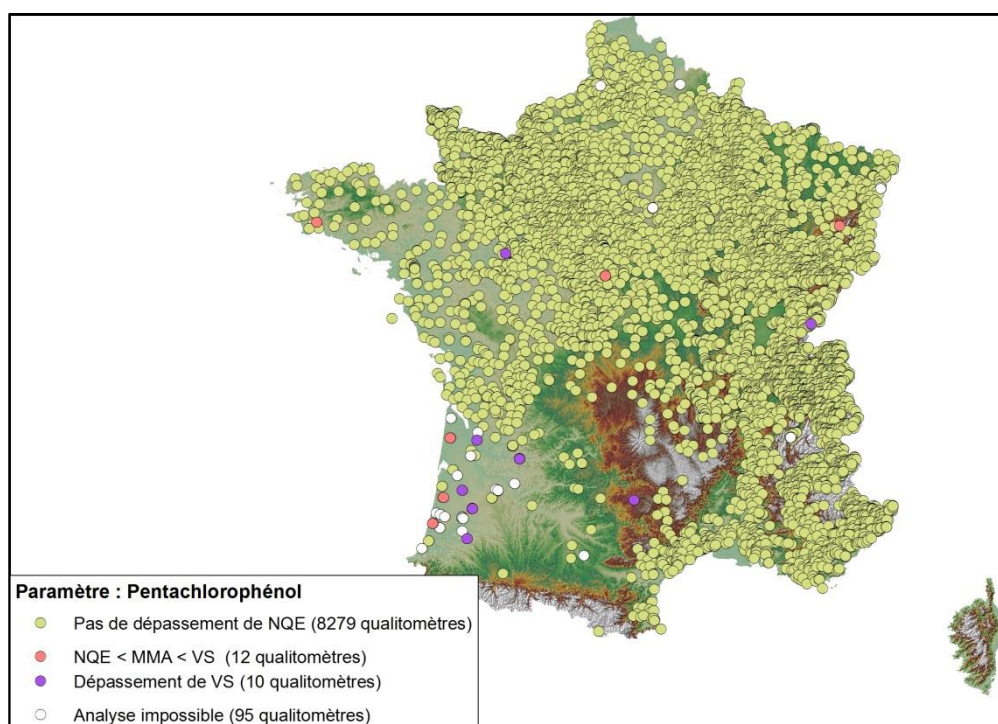


Figure 6. Evaluation de l'état des qualimètres en cas d'abaissement de la valeur seuil à la valeur de la NQE pour le pentachlorophénol

4. Conclusions

L'objectif de cette étude est d'établir une liste de paramètres chimiques pertinents pour la prise en compte des impacts des eaux souterraines sur les eaux de surface connectées et d'évaluer pour ces éléments la nécessité d'adapter les valeurs seuils. La liste initiale de travail est composée des éléments communs de la surveillance des eaux souterraines et de surface pour lesquels le rapport VS/NQE est supérieur à 1.

Les propriétés de ces éléments ont été décrites pour estimer un potentiel transfert des eaux souterraines vers les eaux de surface dans la zone hyporhéique. Les aspects qualitatifs de la zone hyporhéique sont difficiles à appréhender car très dépendants des conditions du site. Des phénomènes d'atténuation naturelle permettent la biodégradation de certains composés organiques, l'élimination des particules en suspension, la précipitation ou l'adsorption d'éléments. Les conditions de pH et de potentiel d'oxydo-réduction peuvent au contraire favoriser la mobilité de certains métaux et influencer sur la qualité des eaux de surface. Les processus contrôlant la mobilité des éléments dans la zone hyporhéique sont dépendants des propriétés de chaque substance et de la composition des sédiments. Certains éléments par exemple resteront mobiles lors de leur transfert des eaux souterraines vers les eaux de surface, tandis que d'autres formeront des complexes avec les matières organiques (plomb).

Dans le cas d'une relation ESO-ESU avérée il est nécessaire, afin d'évaluer la possible dégradation de la masse d'eau de surface par les eaux souterraines, d'effectuer l'analyse « classique » du bon état en considérant comme valeur de référence non plus les valeurs seuils définies pour les eaux souterraines mais les concentrations qui pourraient entraîner une dégradation de l'état chimique et/ou écologique des eaux de surface (soit les NQE ou autre valeur environnemental « eau de surface »).

Ainsi, dans un deuxième temps et à titre indicatif, pour évaluer les résultats d'une application de la NQE aux eaux souterraines, des tests de comparaison ont été réalisés sur l'ensemble des points d'eau ayant des données de chimie dans la base ADES sur la période 2007-2012. Cet exercice met en évidence des besoins d'amélioration de la limite de quantification de certains paramètres comme la dieldrine ou l'endosulfan, si un abaissement de la valeur seuil était envisagé.

Une question se pose : en cas d'abaissement de la valeur seuil à la NQE, peut-on prendre en compte les effets de dilution/atténuation ? à quelle échelle d'espace définir les valeurs seuils ? Un abaissement des valeurs seuils à la valeur de la NQE pourrait être envisagé à une échelle spatiale plus réduite de la masse d'eau : celle des zones où les masses d'eau de surface sont dégradées pour le paramètre considéré. La difficulté principale de cette option est qu'elle implique de connaître l'état des eaux de surface avant de pouvoir évaluer l'état des eaux souterraines ce qui nécessite des connaissances préalables à l'évaluation de l'état chimique des ESO.

5. Bibliographie

Andres, S. Bisson, M. Houeix, N. (2014) - Tétrachloroéthylène. INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. 89p

Arnaud, L., Baran, N., Gourcy, L. (2013) - Etude du transfert de la chlordécone vers les eaux souterraines de Martinique. Rapport BRGM/RP-61767-FR, 73p. 49 ill.

ATDSR (2000) - Toxicological profile of endosulfan. Agency for toxic substances and disease registry. U.S. Department of Health and Human Services.

ATDSR (2002) - Toxicological profile of aldrin/dieldrin. Agency for toxic substances and disease registry. U.S. Department of Health and Human Services.

Baken, S., Sjostedt, C., Gustafsson, J.P., Seuntjens, P., Desmet, N., De Schutter, J., Smolders, E. (2013) - Characterisation of hydrous ferric oxides derived from iron-rich groundwaters and their contribution to the suspended sediment of streams. Applied Geochemistry 39, 59-68.

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

Becker, M.W., Georgian, T., Ambrose, H., Siniscalchi, J., Fredrick, K. (2004) - Estimating flow and flux of ground water discharge using water temperature and velocity. Journal of Hydrology 296, 221-233.

Bertin, C., Bourg, A., Richard, J. (1991) - Influence de la pollution du Lot par le cadmium et le zinc sur la qualité des eaux souterraines des nappes alluviales. 1er phase (rapport d'avancement). Rapport BRGM/RR-32404-FR.

Bisson, M., Bureau, J., Hulot, C., Doornaert, B., Lacroix, G., Lefevre, J.P., Malleret, L. (2005b) - Fluoranthène. INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. 39p.

Bisson, M., Bureau, J., Hulot, C., Jolibois, B., Lefevre, J.P., Strub, M.P. (2011a) - INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. 44p.

Bisson, M., Diderich, R., Dujardin, R., Hulot, C., Lacroix, G., Lamy, H., Lefevre, J.P., Leveque, S., Magaud, H., Tissot, S. (2006b) - benzo[a]pyrene. INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. 44p.

Bisson, M., Diderich, R., Dujardin, R., Hulot, C., Lacroix, G., Lefevre, J.P., Leveque, S., Magaud, H., Pepin, G., Pichard, A. (2005a) - Toluène. INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. 50p

Bisson M., Doornaert B., Hulot C., Joachim S., Lacroix G., Lefevre J.P., Malleret L., Tissot S. (2005d) - benzo(b)fluoranthène INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. 36p.

Bisson, M., Heuze, G., Lacroix, G., Lefevre, J.P., Magaud, H., Malleret, L. (2005c) - Indeno(1,2,3-cd)pyrène. INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. 35p.

Bisson, M., Houeix, N. (2011b) - Naphtalène. INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. 79p.

Bisson, M., Houeix, N., Gay, G., Jolibois, B., Lacroix, G., Lefevre, J.P., Magaud, H., Morin, A., Tissot, S. (2006a) - Nickel et ses dérivés. INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. 71p.

Brignon, J.-M., Gouzy, A. (2015) - Fluoranthène. INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. 28p.

Burkart MR., Simpkins, WW., Morrow, AJ., Gannon ,JM. (2004) - Occurrence of total dissolved phosphorus in unconsolidated aquifers and aquitards in Iowa. J. Am. Water Ress. Ass. 53, 827-835.

Calace, N., Liberatori, A., Petronio, B.M. (2001) - Characteristics of different molecular weight fractions of organic matter in landfill leachate and their role in soil sorption of heavy metals. Environmental Pollution, 113(3): 331-339

Cary, L., Genevier, M. (2013) - Etude du fond hydrogéochimique de la Corse - Impacts des activités minières sur la qualité des eaux, rapport BRGM/RP-61469-FR, p. 153.

Cheevaporn V., Jacinti G.S. San Diego-McGlone M.L. (1995) - Heavy metal fluxes in Bang Pakong river estuary, Thailand: Sedimentary vs diffusive fluxes, Int Conf. on marine pollution and ecotoxicology held in Hong Kong, Marine Pollution Bulletin 31(4-12):290-294

Claret, C., Marmonier, P., Bravard, J.P. (1998) - Seasonal dynamics of nutrient and biofilm in interstitial habitats of two contrasting riffles in a regulated large river. Aquatic Sciences 60, 33-55.

CE (2001) - Risk assessment. Naphtalene. European Commission. Brussels, Belgium. Final report, October 2001.

Coover, M. and Sims R. (1987) - The effect of temperature on polycyclic aromatic hydrocarbon persistence in an unacclimated agricultural soil. Haz Waste Haz Mat, 4, 69-82.

Delmas-Gadras, C. (2000) - Influence des conditions physico-chimiques sur la mobilité du plomb et du zinc dans le sol et un sédiment en domaine routier. Thèse. Université de Pau et Pays de l'Adour.

Doornaert, B., Hulot, C., Joachim, S., Lacroix, G., Lefevre J.P., Malleret L., Tissot S. (2005) - Benzo[k]fluoranthène. INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. 35p.

E-phy (2015) - Le catalogue des produits phytopharmaceutiques et de leurs usages des matières fertilisantes et des supports de culture homologués en France. Available on internet at : <http://e-phy.agriculture.gouv.fr/>

European Commission (2010) - Commission staff working document accompanying the Report from the Commission in accordance with Article 3.7 of the Groundwater Directive

2006/118/EC on the establishment of groundwater threshold values. SEC(2010) 166 final. European Commission, Brussels.

Environment Agency (2000) - Guidance on the Assessment and Monitoring of Natural Attenuation of Contaminants in Groundwater. Environment Agency R&D Publication 95, Environment Agency, Bristol.

Ford, R.G., Wilkin, R.T., Puls, R.W. (2007) - Monitored attenuation of inorganic contaminants in groundwater. Assessment for non-radionuclides including arsenic, cadmium chromium, copper lead, nickel, nitrate, perchlorate and selenium. United states Environment Protection Agency.

Gandy, C.J., Smith, J.W.N., Jarvis, A.P. (2007) - Attenuation of mining-derived pollutants in the hyperheic zone : A review. Science of the total environment, 373(2-3):435-446

Gouzy, A., Soleille, S., Brignon, J.-M. (2006) -Nickel et principaux composés. INERIS - Données technico-économiques sur les substances chimiques en France. 65p.

Griffioen J. (2006) - Extent of immobilisation of phosphate during aeration of nutrient-rich, anoxic groundwater. J. Hydrol. 320, 359-69.

INERIS (2015) - Portail Substances Chimiques. Available on internet : <http://www.ineris.fr/substances/fr/>

Hinsby, K., de Melo, M.T.C., Dahl, M. (2008) - European case studies supporting the derivation of natural background levels and groundwater threshold values for the protection of dependent ecosystems and human health. Science of The Total Environment 401, 1-20.

Hinsby, K., Markager, S., Kronvang, B., Windolf, J., Sonnenborg, T.O., Thorling, L. (2012) - Threshold values and management options for nutrients in a catchment of a temperate estuary with poor ecological status. Hydrology and Earth System Sciences 16, 2663-2683.

Holman, IP, Howden, NJK, Whelan, MJ, Bellamy, PH, Rivas-Casado, M, Willby, NJ (2008) - An improved understanding of phosphorus origin, fate and transport within groundwater and the significance for associated receptors. SNIFFER project WFD85 Final report 139 pp.

Howard, P.H., Boethling, R.S., Jarvis, W.F., Meylan, W.M., Michalenko, E.M. (1991) - Handbook of environmental degradation rates. Chelsea, Michigan, Lewis Publisher, p 725, Printup HT Ed.

Howden, NJK, Bowes, MJ, Humphries, RN, Neal, C. (2009) - Water quality, nutrients and the European Union's Water Framework Directive in a lowland agricultural region: Suffolk, south-east England. Sci. Total Environ. 407, 2966–2979.

HSDB (2015) - Hazardous Substances Data Bank. US National Library of Medicine. Available on internet at : <http://toxnet.nlm.nih.gov/newtoxnet/hsdb.htm>

INERIS (2015) - Portail Substances Chimiques. Available on internet : <http://www.ineris.fr/substances/fr/>

Jonsson, K., Johanssonb, H., Wôrmanb, A. (2003) - Hyperheic exchange of reactive and conservative solutes in streams-tracer methodology and model interpretation. Journal of Hydrology, 278:153-171

Landmeyer, J.E., F.H. Chapelle, H.H. Herlong, Bradley P.M. (2001) - Methy Tert-Butyl Ether Biodegradation by Indigenous Aquifer Microorganisms Under Natural and Artificial Oxidic Conditions. *Environmental Science and Technology* 35(6):1118-1126

Lions, J., VanDerDee, J., Guerin, V., Bataillard, P., Laboudigue, A. (2007) - Zinc and Cadmium mobility in a 5-year old dredged sediment deposit: experiment and modelling. *Journal of Soils and Sediments*, 7(4):207-217

Lyman W.J., Reehl W.F. and Rosenblatt D.H. (1981) - Handbook of Chemical Property Estimation Methods : Environmental behavior of Organic Compounds. Washington, American Chemical Society.

Maniglier, V., Rougerie F., Fakhri, S. (2010) - Rapportage sur la mise en oeuvre de la directive-cadre sur l'eau. Guide (Version 1.3), Onema.

Marineau, L. (1991) - Influence de la matière organique dissoute, naturelle, provenant d'eau souterraine sur l'adsorption et la mobilité du pentachlorophénol dans un sol sableux. Maitrise à l'institut national de la recherche scientifique (INRS-Eau). Québec.

Orghidan, T. (1959) - Ein neuer Lebensraum des unterirdischen Wassers: Der hyporheische Biotop *Archiv für Hydrobiologie* 55, 392–414.

PPDB (2015) - The Pesticide Properties Database (PPDB.) Available on internet <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/>

Price, K.S., Waggy, G.T., Conway, R.A. (1974) - Brine shrimp bioassay and seawater BOD of petrochemicals. *Journal WPCF*, 46(1):63-77.

Reinbold, KA, Hassett, J.J., Means, J.C., Banwart W.L. (1979) - Adsorption of energy related organic pollutants. A literature review. EPA - 600/3-79-086. p180.

Rozemeijer, J.C., Broers, H.P. (2007) - The groundwater contribution to surface water contamination in a region with intensive agricultural land use (Noord-Brabant, the Netherlands). *Environmental Pollution* 148, 695-706.

Scheidleder, A. (2012) - GROUNDWATER THRESHOLD VALUES. In-depth assessment of the differences in groundwater threshold values established by Member States., in: Austria, E.A.-. (Ed.), p. 57.

Sigg L., Strumm W., Behra P. (2000) - Chimie des milieux aquatiques. Dunod, 567p.

Surdyk N., Dubus I. G., Real B., Dutertre A. (2007) - Modelling the transfer of 2 herbicides in drained clay soil over a 10-year period In *Proceedings of XIII Symposium Pesticide Chemistry - Environmental Fate and Ecological Effects*. pp 452-459.

Surridge, BWJ, Heathwaite, AL, Baird, AJ (2006) - Groundwater — surface water interactions and phosphorus biogeochemistry in river floodplains. *EGU 2006 Geophysical Research Abstracts*, 8: 05792.

Thomassin, J.F., Touzé, S. Baranger Ph. (2003) - Le mercure et ses composées. Comportement dans les sols, les eaux et les boues sédimentaires. Rapport BRGM/RP-51890-FR, 119 p., 20 fig. 4ann.

UNECE (2003) - Nouvelle évaluation des polluants organiques persistants (POP). EB.AIR/WG.5/2003/3, Genève, Suisse.

Van den Berg, G.A., Loch, J.P.G., Winkels, H.J. (1998a) - Effect of fluctuating hydrological conditions on the mobility of heavy metal in soils of freshwater estuary in the Netherlands. Water air and soil pollution, 102(3-4):377-388

Van der Berg, G.A., Loch, J.P.G., Zwolsman, J.J.G. et al. (1998b) - Non steady state behaviour of heavy metals in contaminated freshwater sediments. Water Science and Technology, 37:870-875.

Vernoux, J., Lions, J., Petelet-Giraud, E., Seguin, J., Stollsteiner, P. (2010) - Contribution à la caractérisation des relations entre eau souterraine, eau de surface et écosystèmes terrestres associés en lien avec la DCE. Rapport BRGM/RP-57044-FR.

Vincent, J-M., Houeix, N., Diderich, R., Magaud, H. (2010) - Mercure et ses dérivés. INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. 120p.

WHO (2011) - Molybdenum in drinking water, Background document for development of WHO guidelines for drinking water quality.

http://www.who.int/water_sanitation_health/dwg/chemicals/en/molybdenum.pdf

Annexe 1

Bref rappel sur la mobilité des éléments dans la zone hyporhéique

Les échanges entre eau souterraine et eau de surface mettent en jeu des processus affectant la mobilité des éléments. L'interface entre les eaux de surface et les eaux souterraines est souvent caractérisée par des variations de composition des matériaux géologiques, du gradient hydraulique, des teneurs en carbone organique et en oxygène dans les sédiments, induisant notamment des conditions d'oxydo-réduction variables. Ce chapitre vise à présenter les principaux processus affectant la mobilité des éléments dans la zone hyporhéique. Une description détaillée pourra être trouvée dans le rapport BRGM/RP-57044-FR (Vernoux et al., 2010).

GENERALITES

Généralement maximales dans les eaux de surface, les teneurs en oxygène dissous, les quantités de matière organique particulaire et les densités d'organismes décroissent avec la profondeur dans les sédiments des cours d'eau. A l'interface entre eau de surface et eau souterraine, ce milieu interstitiel particulier à forte variabilité verticale est défini comme "zone hyporhéique" (Illustration 1) (Orghidan, 1959). La zone d'interaction entre la nappe et les eaux de surface peut fluctuer dans l'espace (entre les zones d'entrée d'eau superficielle dans les sédiments ou de sortie d'eau souterraine) et dans le temps (entre les périodes de drainage et les périodes de recharge des nappes)

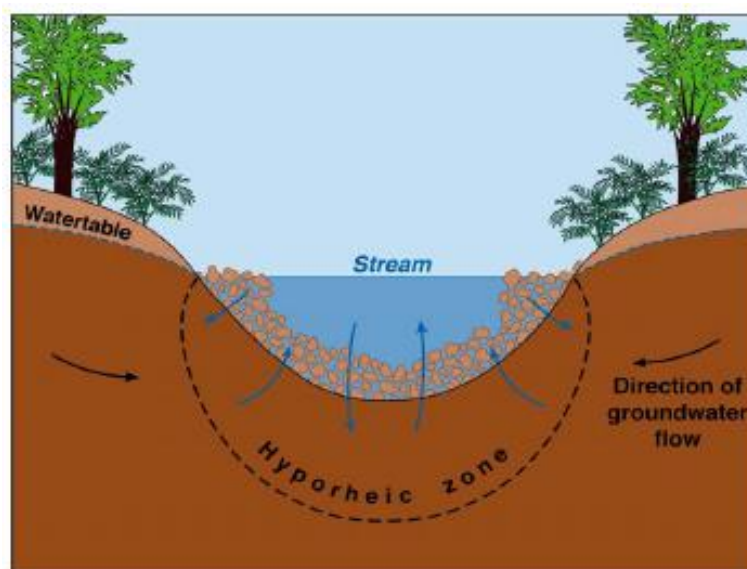


Illustration 1 : Schéma de la zone hyporhéique (USGS, 1998).

Les chimies d'une eau souterraine et d'une eau de surface doivent être traitées ensemble lorsque les deux systèmes interagissent. L'interface entre la nappe et le cours d'eau joue un rôle très important, à la fois quantitatif et qualitatif. Pour comprendre les interactions affectant les éléments dans le cas où les eaux souterraines alimentent les eaux de surface, la zone

hyporhéique doit être bien contrainte. Le transfert des éléments dépendra des conditions physico-chimiques locales liées aux sédiments, de l'épaisseur des sédiments de la zone hyporhéique, de leur perméabilité, de la capacité d'érosion voire de la remise en suspension des sédiments, de la perméabilité des formations géologiques, des écoulements de surface... De plus, certains éléments pourront s'accumuler dans les sédiments de la zone hyporhéique dans un sens d'écoulement de l'eau, puis être remobilisés lors de l'inversion du courant. Le rôle de filtration des berges est effectivement très important, en particulier pour les métaux. En début de période de basses-eaux, l'inversion du gradient hydraulique peut effectivement provoquer un pic des teneurs en polluants par effet de chasse et également diminuer le colmatage des berges.

Un modèle conceptuel régional basé sur des données de surveillance de la qualité des eaux a permis de montrer que, en fonction du débit de base, les eaux souterraines contribuent à dégrader l'état des eaux de surface dans la région agricole danoise du Nord-Brabant où le réseau de drainage a été artificiellement étendu au XX^{ème} siècle, ce qui signifie que la zone hyporhéique doit avoir des caractéristiques particulièrement différentes de celles d'un cours d'eau naturel entouré d'une zone riparienne (Illustration 2) (Rozemeijer and Broers, 2007). Le transport des particules (colloïdes, nanoparticules naturelles) qui contrôlent une partie de la mobilité des métaux dans la zone hyporhéique ne doit pas être oublié. La température peut parfois être utilisée pour estimer l'entrée des eaux souterraines dans les eaux de surface (Becker et al., 2004).

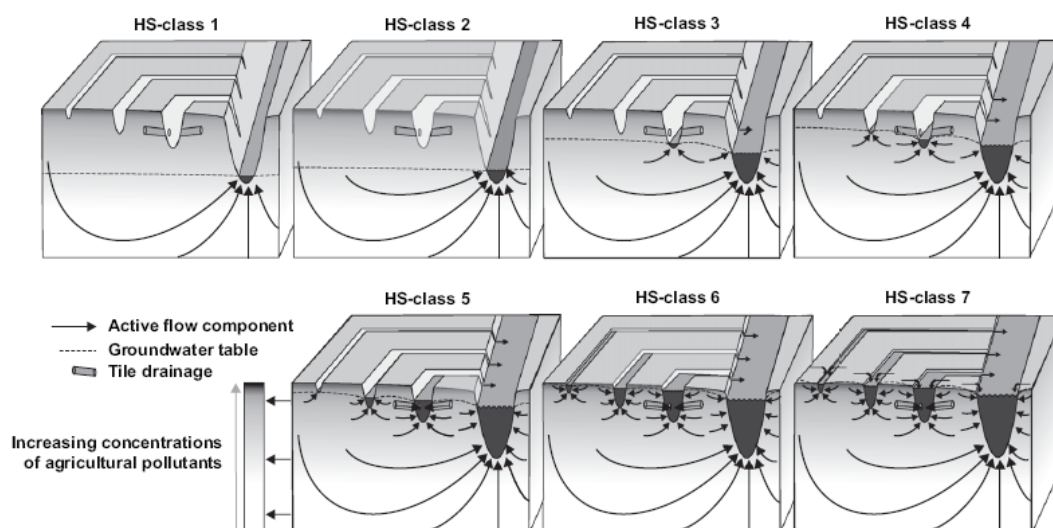


Illustration 2 : Modèle conceptuel (Rozemeijer and Broers, 2007).

PRINCIPALES REACTIONS

Les principales réactions biogéochimiques qui se produisent dans la zone hyporhéique sont (Tableau 9):

- la précipitation/dissolution de minéraux ;
- les phénomènes de sorption et d'échanges d'ion, en particulier sur les argiles ;
- les réactions d'oxydo-réduction ;
- la biodégradation en présence de matières organiques ;
- la méthylation, volatilisation (sélénium, etc).

Le caractère réversible de ces réactions de précipitation-dissolution, de sorption et d'oxydo-réduction en fonction des conditions de pH et de potentiel d'oxydo-réduction est un facteur

essentiel pour comprendre la mobilité des métaux dans la zone hyporhéique. De plus, le temps de transfert des eaux entre l'aquifère et la rivière est un autre facteur essentiel puisqu'il favorisera ou non la survenue des réactions, en particulier lorsque celles-ci impliquent les micro-organismes.

contaminant		méthylation	Précipitation, échange cationique	sorption	Volatilisation	Aérobic dégradation	Dégradation anaérobie	Oxydo-réduction
Métaux lourds	Hg, Cd, Zn, Pb, Ni, Sr, Co	x	x	xx				
	CrO ₄ , AsO ₄ , AsO ₃ , TcO ₄			xx				
Autres éléments inorganiques	Ca, Mg, Si		xx					
	PO ₄ , BO ₃		xx	xx				
	NH ₃ , NH ₄		xx	x				
	NO ₃						x	xx

Tableau 9 : Principaux processus affectant le comportement des éléments dans la zone hyporhéique (Environment Agency, 2000).

La minéralisation des matières organiques est un processus fondamental, permettant aux bactéries de dégrader le carbone en consommant de l'oxygène. Les réactions de réduction contrôlent le potentiel d'oxydo-réduction du milieu qui évolue spatialement. Une fois l'oxygène dissous consommé, les bactéries vont réduire, en fonction de leur quantité, les nitrates, les oxydes de fer et de manganèse, voire les sulfates et le CO₂. Ces processus sont réversibles si l'oxygène dissous réapparaît. Ils ont une influence majeure sur la mobilité des métaux Fe, Mn, Cr, As par exemple, qui sont solubles sous forme réduite. En conséquence, le fonctionnement des zones hyporhéiques joue un rôle fondamental sur le transfert des éléments, et peut être appréhender en étudiant les variations des paramètres O₂dissous, NO₃⁻, NH₄⁺, SO₄²⁻, Fe²⁺ et Mn²⁺.

L'alternance des conditions aérobies-anaérobies générées par les niveaux piézométriques et les flux engendrera l'immobilisation puis la mobilisation des éléments métalliques. Par exemple, la contribution d'eaux souterraines riches en Fe(II) aux matières en suspension sous forme d'oxydes de fer dans les eaux de surface a été évaluée dans un bassin versant belge (Baken et al., 2013). Ce fer « authigénique » plutôt sous forme mal cristallisée représente entre 31 et 59 % des matières en suspension dans les eaux de surface des petits cours d'eau, susceptible d'être un puits pour le phosphore, ce qui pourrait réduire les risques d'eutrophisation du bassin et de contamination des eaux de surface.

Les nitrates dans les rivières ont trois origines principales : les apports par les nappes souterraines pour l'essentiel d'origine agricole, les rejets d'eaux usées urbaines et le lessivage des nitrates agricoles par la pluie, particulièrement en hiver et à la suite d'orages importants peu après les épandages d'engrais. Beaucoup de cours d'eau présentent une forte saisonnalité des teneurs en nitrates avec un maximum de concentrations et de flux en été et un minimum en hiver. Cependant, dans les cas des nappes alluviales par exemple, la teneur en nitrates diminue dans la nappe depuis la plaine alluviale vers la rivière, et est diminuée en étiage estival lorsque la nappe soutient la rivière. La consommation des nitrates par la végétation alluviale et la dénitrification intense par les bactéries dénitrifiantes sont favorisées par la présence de

dépôts fins limoneux et argileux riches en matières organiques. Cette dénitrification n'est souvent pas complète car elle dépend aussi du temps de transfert des nitrates. Ce cas général doit cependant être précisé car le milieu interstitiel des bancs de graviers et des seuils contribue activement à la transformation des nutriments organiques circulant dans les cours d'eau. Dans les cours d'eau de piedmont aux eaux froides et bien oxygénées, les dépôts de sédiments représentent des puits pour le carbone organique dissous où les populations bactériennes dégradent ces particules piégées et stockées dans les couches superficielles des sédiments, et des sources de nitrates (Claret et al., 1998). De plus, comme en Bretagne, l'abattement des teneurs en nitrates est plus fort dans les cours d'eau à sédiments fins sur substrats schisteux que dans les rivières à fond sableux sur substrat granitique.

Annexe 2

Synthèse des modalités d'évaluation de l'état des masses d'eaux lorsqu'il existe des relations entre eaux de surface et eaux souterraines

Ce chapitre vise à présenter la principale méthode de calcul des valeurs seuils en cas de relation nappe-rivière, ainsi qu'un exemple d'application.

ELEMENTS DU GUIDE EUROPEEN

Le guide européen sur l'évaluation de l'état des eaux souterraines et leurs tendances (E.C., 2009) propose donc une méthodologie étape par étape, basée notamment sur les normes de qualité existantes, et prenant en compte les Normes de Qualité Environnementale existantes pour les eaux de surface (NQE) ainsi que les normes de qualité pour l'eau potable. La méthodologie proposée repose sur l'identification de « valeurs de critères » (CV) définies pour chacun des critères identifiés comme pertinents pour la masse d'eau considérée. Les valeurs de critères sont ensuite comparées entre elles et avec la concentration de fond géochimique retenue, la plus contraignante étant désignée comme valeur seuil à retenir pour une substance et une masse d'eau données.

Afin de définir les valeurs de critères, deux types de critères doivent être considérés : les critères environnementaux pour la protection des écosystèmes aquatiques, des écosystèmes terrestres associés et de l'eau souterraine en elle-même, ainsi que les critères d'usage pour la protection des usages tels que l'alimentation en eau potable ou d'autres utilisations légitimes telles que l'irrigation, l'industrie, la production d'énergie, etc.

Lorsque des écosystèmes aquatiques superficiels sont associés à une masse d'eau souterraine, alors les valeurs de critères pertinentes pour la protection des eaux de surface [...] associés sont déterminées sur la base des Normes de Qualité Environnementale (NQE) établies pour les eaux superficielles (E.C., 2009). La valeur de critère CV2 pour la protection des écosystèmes aquatiques superficiels associés à une masse d'eau souterraine doit alors être déterminée en prenant en compte des facteurs de dilution (DF) et d'atténuation (AF) pour traduire les facteurs d'atténuation et de dilution qui affectent une substance présente dans les eaux souterraines.

L'équation qui s'applique est la suivante : $CV_2 = NQE * AF / DF$

Le calcul des facteurs de dilution et d'atténuation dépend des connaissances des interactions entre les eaux de surface et la masse d'eau souterraine considérée, du modèle conceptuel établi, ainsi que de la localisation des points de surveillance de la masse d'eau souterraine et des eaux de surface. Lorsque les connaissances sont insuffisantes, les deux facteurs sont posés égaux à 1 et la valeur de critère est égale à la NQE (Hinsby et al., 2008).

Une fois dans le milieu récepteur des eaux de surface en raison des interactions entre la nappe et la rivière, la teneur du polluant doit maintenant être envisagée sous l'angle de la Norme de Qualité Environnementale, qui est la concentration d'une substance, ou d'un groupe de

substances, à ne pas dépasser afin de protéger la santé humaine et l'environnement. Cette valeur seuil est ainsi fondée sur des objectifs de protection et se décline en normes de qualité suivantes :

- $QS_{\text{water_eco}}$ pour la protection des organismes aquatiques
- QS_{sed} pour la protection des organismes benthiques
- $QS_{\text{water_sp}}$ pour la protection des prédateurs supérieurs
- $QS_{\text{water_hh_food}}$ pour la protection de la santé humaine vis-à-vis de la consommation de produits de la pêche
- QS_{dw} pour la protection de la santé humaine vis-à-vis de la consommation d'eau potable.

La valeur de critère CV2 pour la protection des écosystèmes aquatiques superficiels associés à une masse d'eau souterraine et la méthode choisie pour la détermination des facteurs de dilution et d'atténuation sont laissées à l'appréciation des États Membres. Cela étant, il faut que les interactions entre les nappes et la rivière aient été auparavant prouvées. Afin d'établir s'il existe ou non des relations entre nappe et eau souterraines, un ensemble de critères sur lesquels une méthodologie d'évaluation de la provenance d'un élément pourrait se baser sera présentée ultérieurement dans ce rapport. Afin de poser les bases de cette méthodologie, l'exemple suivant, visant à valider une méthodologie de calcul des valeurs seuils dans le cas de relation eaux souterraine – eau de surface, permettra d'illustrer le rôle fondamental des conditions d'oxydo-réduction dans la zone de transition entre les eaux souterraines et les eaux de surface.

EXEMPLE D'UNE METHODOLOGIE DE CALCUL DES VALEURS SEUILS DANS LE CAS DE RELATIONS EAU SOUTERRAINE – EAU DE SURFACE

Dans une région de moraines glacières au Danemark, les auteurs ont évalué les valeurs seuils à appliquer aux nutriments N et P pour une bonne gestion des eaux arrivant à un estuaire (Hinsby et al., 2012). Le modèle conceptuel est présenté dans l'illustration 3. Ce modèle prend en compte en les distinguant les eaux souterraines en conditions aérobies et anaérobies. Les valeurs seuils doivent être calculées pour les eaux souterraines aérobies, en particulier pour les nitrates. Les valeurs seuils pour les nutriments N et P sont calculées dans l'optique de limiter la croissance du phytoplancton durant les 2/3 de la saison de croissance pour assurer le bon état écologique (Hinsby et al., 2012). Le reste du temps, des concentrations supérieures peuvent être autorisées. Une fois la valeur seuil « cible » estimée, le cycle de l'azote dans le bassin versant est évalué en prenant en compte le lessivage de l'azote dans la zone racinaire, les émissions diffuses, l'élimination de l'azote dans les eaux souterraines et dans les eaux de surface et la contribution aux eaux estuariennes.

Afin d'atteindre les valeurs seuils ciblées, des scénarii de réduction sont proposés et évalués. Le premier scénario propose que la réduction des teneurs en azote et phosphore soit liée aux sources de pollution diffuses dans le bassin versant. Le second scénario impose la réduction des pollutions ponctuelles, des dépôts atmosphériques et des sources diffuses. En conclusion, il apparaît que les valeurs seuils, pour restaurer un bon état écologique, doivent être liées à un contexte géologique, climatique et agricole et dépendent des options de gestion du territoire.

Cet exemple illustre donc de nouveau l'importance de la connaissance des conditions d'oxydo-réduction dont de brefs rappels sur la mobilité des éléments dans la zone hyporhéique sont présentés en annexe 1. Ces conditions peuvent être notamment déduites de l'étude des paramètres sensibles aux conditions d'oxydo-réduction: potentiel d'oxydo-réduction, teneurs en nitrates, teneurs en fer et en manganèse.

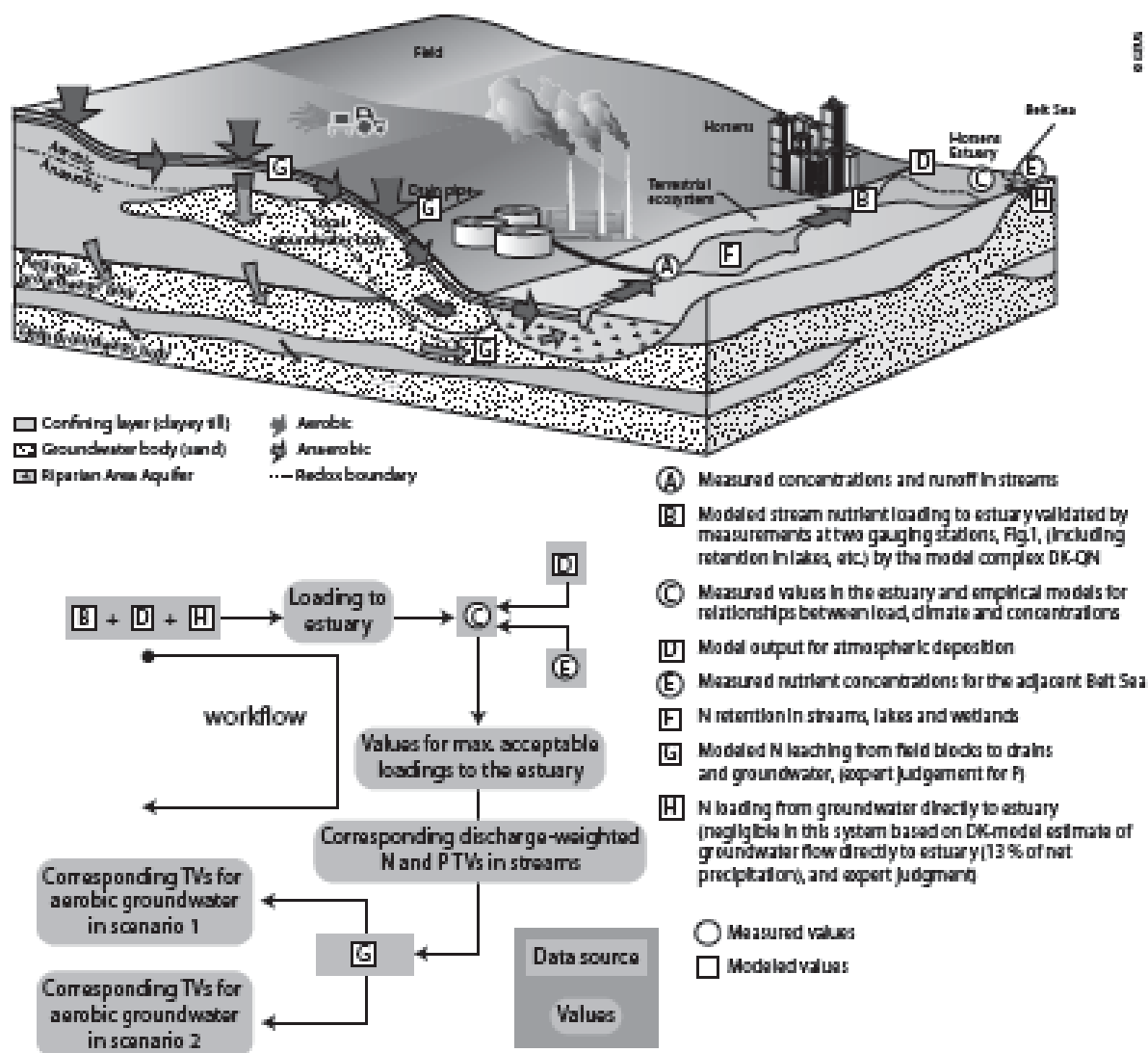


Illustration 3: Modèle conceptuel (Hinsby et al., 2012).

Il s'agit maintenant de savoir si l'élément présent dans les eaux de surface provient ou non des eaux souterraines en cas de relation avérée entre les deux milieux. Nous étudierons dans la partie suivante les principales caractéristiques des polluants susceptibles de causer le déclassement des eaux de surface et souterraines, afin de mieux comprendre leur mobilité dans la zone hyporhéique.



Centre scientifique et technique
Direction Eau, Environnement et Ecotechnologies
3, avenue Claude-Guillemin
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34
www.brgm.fr