

### 3. Supports à analyser pour les eaux de surface

En raison du faible nombre de stations étudiées pour les eaux de surface (200), l'identification des zones à risque de fond géochimique élevé pour les eaux de rivière a été discutée sur la base des données obtenues pour les eaux souterraines (entre 1020 et 4314 points de mesures, respectivement pour le nickel et le fluor). Les concentrations en éléments traces obtenues sur la **phase dissoute** des eaux de surface présentent l'avantage de pouvoir être **directement comparées aux concentrations mesurées pour les eaux souterraines**. Par ailleurs si l'objectif du programme d'investigation est d'**estimer des valeurs seuils** pour lesquelles les concentrations sont attribuables à un fond géochimique en éléments traces, l'analyse de la **phase dissoute** sera **privilégiée** car elle permet d'évaluer directement ces valeurs **sans induire de biais par le calcul de valeurs** de concentrations en éléments traces dans la phase dissoute à partir de données disponibles sur d'autres supports analytiques (MES, sédiments, bryophytes) (Illustration 6). Les analyses de concentrations en éléments traces sur la phase dissoute des rivières seront réalisées sur des **eaux filtrées** (voir recommandations concernant le protocole d'échantillonnage).

L'analyse d'autres supports, phase particulaire, sédiments de rivières, bryophytes, pourra également fournir des informations pertinentes pour identifier les zones présentant des fonds géochimiques élevés et déterminer les limites d'emprise de ces secteurs.

Les concentrations en éléments traces sur les **sédiments** est tout à fait pertinente pour **préciser et localiser** l'ampleur du risque de fond géochimique élevé pour les zones où le **niveau de confiance** attribués aux zones délimitées dans le rapport de phase 2 reste **faible ou moyen** (Illustration 6). En effet ce support présente l'avantage d'intégrer la variabilité spatiale et temporelle d'un même site de prélèvement, tout en étant faiblement sensible aux pollutions ponctuelles qui pourraient masquer le signal naturel.

L'analyse des teneurs en éléments traces sur **bryophytes**, classiquement utilisée pour la surveillance de la contamination des eaux par les micropolluants métalliques, permet certes d'identifier des zones présentant un fond géochimique élevé mais ces données sont **limitées pour quantifier ce fond**. Les bryophytes, en tant que bio-moniteurs et bio-indicateurs reconnus pour les éléments traces dans les milieux aquatiques, permettent d'intégrer une grande variabilité spatiale et temporelle des concentrations dans l'eau (Nimis et al., 2002). Il est clairement établi qu'il existe une relation linéaire entre les concentrations en éléments traces dans les bryophytes et les concentrations dans l'eau (Mouvet, 1986). Cependant cette relation de proportionnalité est variable et dépend étroitement des conditions physico-chimiques du milieu aquatique considéré. L'établissement de relations précises permettant de déduire les concentrations dans l'eau à partir des concentrations dans les bryophytes s'avère donc délicat. En d'autres termes, il semble difficile de comparer les concentrations obtenues sur bryophytes **avec les normes en vigueur sur phase dissoute**. Par ailleurs les bryophytes sont particulièrement sensibles pour enregistrer des pollutions ponctuelles. En effet la **dynamique de relargage** des éléments traces assimilés par les bryophytes après une exposition à des concentrations élevées est **lente**, des durées plusieurs fois supérieures aux durées d'accumulation et ne s'accompagne pas d'une perte complète du métal initialement accumulé. Même après plusieurs semaines de relargage, les mousses conservent encore le signal de leur contamination initiale ce qui rend leur utilisation plus appropriée pour

détecter des pollutions accidentelles que pour estimer un fond géochimique pour les éléments traces étudiés. L'utilisation des données obtenues sur les bryophytes seront donc limitées à **la caractérisation de l'ampleur et de l'étendue spatiale** d'une zone à risque de fond géochimique élevé (Illustration 6).

La phase particulaire des eaux de rivières peut également permettre d'**identifier** l'ampleur du risque de fond géochimique élevé (Illustration 6), cependant ce support est plus délicat à interpréter car contrairement aux sédiments de rivières et aux bryophytes, les concentrations en éléments traces dans les particules en suspension ont un faible pouvoir intégrateur et sont donc des concentrations très variables avec le contexte géologique local, le régime hydrique et la période d'échantillonnage considérée.

<b>OBJECTIF</b> avec un niveau de confiance croissant →			
Niveau de connaissance de la zone	Faible	Moyen	Elevé
<b>Objectif du programme d'acquisition de données</b>	Identifier	Spécifier l'ampleur du risque et le localiser	Quantifier
<b>Support analytique à considérer en priorité</b>	Phase particulaire	Sédiments et bryophytes	Phase dissoute
<b>Avantages et inconvénients</b>	⊕ Concentrations plus élevées que dans la phase dissoute  ⊖ Très Sensible aux apports anthropiques (intègre des éléments provenant du lessivage des sols pendant la période de haut régime hydrique ou de crue)  ⊖ Données non comparables directement aux valeurs seuils (valeurs définies pour la phase dissoute)	⊕ Intègre dans le temps et dans l'espace la variabilité des concentrations observées  ⊖ Sensible aux pollutions ponctuelles (cinétiques de relargage lentes, cocontamination par des pollutions ponctuelles)  ⊖ Données non comparables directement aux valeurs seuils (valeurs définies pour la phase dissoute)	⊕ Données comparables directement aux valeurs seuils  ⊖ Concentrations fortement dépendantes de la période d'échantillonnage (hautes/basses eaux)

Illustration 6 : Support analytique à considérer en priorité pour les eaux de surface suivant le niveau de connaissance actuel de la zone présentant un fond géochimique élevé en éléments traces.

## 4. Période d'échantillonnage et fréquence

De manière générale pour une même station de prélèvement, les concentrations en éléments traces peuvent varier fortement selon la période d'échantillonnage considérée. En effet que l'on soit en période de hautes eaux ou de basses eaux, une année sèche ou une année humide, les interactions eau - roche ainsi que les éventuels effets de drainance se trouvent alors modifiés. L'Agence de l'Eau Rhône – Méditerranée & Corse présente en outre des régimes hydriques contrastés selon la zone géographique considérée. Les stations des Alpes présentent un régime nival alors que les nappes du sud du bassin sont dominées par un régime pluvio-évaporal.

### 4.1. EAUX SOUTERRAINES

Dans le cas des eaux souterraines, les stratégies pour déterminer la période et la fréquence d'échantillonnage dépendent du régime hydrogéologique du système et donc indirectement du type de nappe. La démarche sera ainsi très différente entre des nappes libres sensibles aux variations climatiques (saisonnnières et inter-annuelles) et des nappes captives dont la lente alimentation est assurée par les aquifères sus-jacents et les parties libres du système.

#### 4.1.1. Généralités

Comme cela est expliqué dans les chapitres précédents, les mesures actuellement disponibles pour les eaux souterraines sont relativement nombreuses mais sur chaque point, peu de prélèvements sont finalement réalisés. L'augmentation des fréquences de prélèvements est donc un élément essentiel pour améliorer la connaissance des fonds géochimiques sur le bassin. En effet, le protocole du RNES ne préconise pour les éléments traces minéraux qu'une analyse tous les 5 ans. Et bien qu'aujourd'hui l'Agence de l'eau ait décidé d'augmenter les prélèvements sur certains points et pour certains éléments, les efforts doivent être poursuivis pour que les données permettent d'apprécier plus précisément les niveaux naturels de chaque élément.

Un examen du nombre de prélèvements réalisés par l'AERM&C par point de mesure montre que pour certains éléments comme l'arsenic, les fréquences ont été renforcées lorsque les résultats dépassent le seuil de quantification de 5 µg/L. Une relation relativement linéaire est même observée pour la plupart des points d'eau : plus les concentrations en arsenic sont élevées, plus les campagnes d'échantillonnage sont fréquentes (Illustration 7). Ce type de stratégie, observé également pour le fluor, le fer et le manganèse, est pertinent pour mieux caractériser le fond géochimique naturel en arsenic dans les eaux souterraines.

Un autre exemple est celui de l'antimoine. Sur la quasi-totalité des stations sur lesquelles l'AERM&C a observé des concentrations supérieures au seuil de quantification (1 ou 5 µg/L), seul un prélèvement a été réalisé depuis 2001 (Illustration 7). Les concentrations maximales observées sur ces points d'eau sont pourtant de l'ordre de quelques dizaines de µg/L et excèdent ainsi la concentration maximale admissible pour la distribution d'eau potable (10 µg/L). L'exercice

d'identification des zones à risque de fond géochimique élevé a en outre permis de mettre en évidence plusieurs zones où les eaux sont naturellement riches en antimoine. Il apparaît donc souhaitable, comme pour l'arsenic, d'augmenter les fréquences d'analyses de ce paramètre. Cette recommandation est également valable pour le nickel dont le nombre de prélèvement reste encore trop faible par rapport aux teneurs observées (Illustration 7).

Définition d'un programme d'acquisition de données pour le fond géochimique en éléments traces

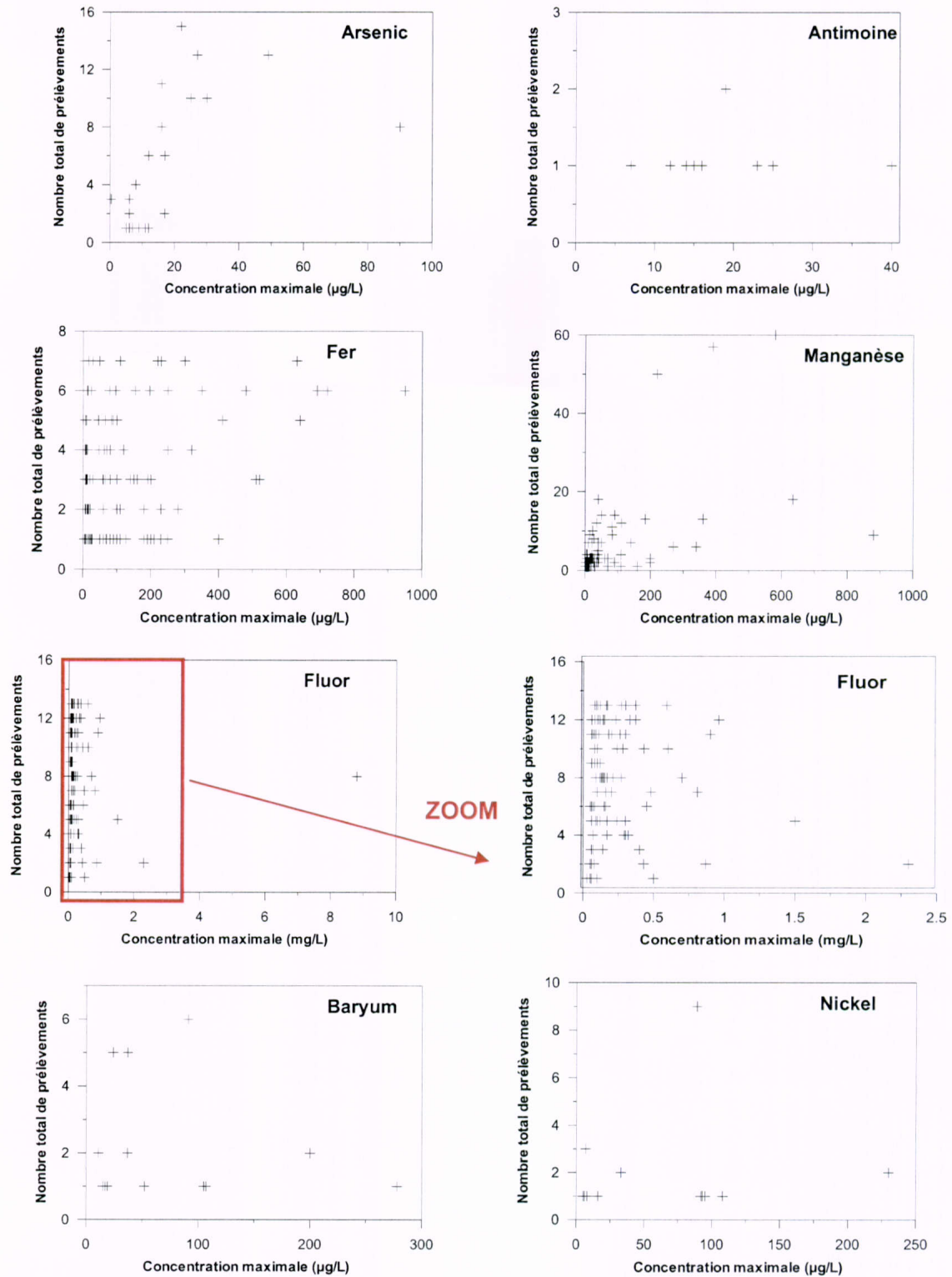


Illustration 7 : relations entre concentrations maximales observées dans chaque point d'eau et nombre total de prélèvements réalisés par l'AERM&C. Seuls les résultats d'analyses supérieurs aux limites de quantification et les paramètres pour lesquels un risque a été identifié sont représentés.

#### 4.1.2. Nappes libres

En ce qui concerne la saisonnalité des prélèvements pour les nappes libres, la recommandation minimale est de réaliser **deux prélèvements par an** : un en période de basses eaux, un autre en période de hautes eaux afin d'apprécier l'effet du battement de la nappe.

Les régimes hydrogéologiques ne sont toutefois pas si binaires, en particulier dans les Alpes où l'eau est stockée sous forme de neige l'hiver. Deux mesures supplémentaires pour atteindre 4 prélèvements par an seraient alors un minimum.

Il est important de noter que le prélèvement réalisé en **basses eaux** est essentiel dans la perspective de définir une valeur seuil de bon état d'une masse d'eau souterraine. C'est en effet en période d'étiage, alors que la recharge par une eau pauvre en éléments traces est minimale, que l'effet des interactions eau – roche est le plus significatif.

Dans le cas des **nappes alluviales**, il est essentiel de pouvoir apprécier ces variations saisonnières en particulier si des effets de vase et/ou de berges existent. L'étude menée par Garcia et *al.* (1994) dans un champ captant de la vallée du Lot illustre les variations du potentiel redox et du manganèse induites par un effet de berge. C'est ainsi qu'au début de l'été, une augmentation de la matière organique dissoute dans l'eau du Lot liée à l'eutrophisation du système est observée. Au niveau de la berge, cette matière organique est minéralisée ce qui entraîne une baisse de la teneur en oxygène dissous puis du potentiel redox. Dans ce milieu devenu réducteur, le manganèse est mobilisé et sa concentration augmente dans l'eau.

Au-delà de l'aspect saisonnier, ces observations rappellent que, dans le cas des nappes alluviales, il serait judicieux que les prélèvements en eau souterraine et en eau de surface soient réalisés à la même date et dans le même secteur.

#### 4.1.3. Nappes captives

Dans les nappes profondes dont la réalimentation est lente et peu sensible aux variations saisonnières, un prélèvement annuel est suffisant. En revanche, lorsque la présence d'un élément en concentration significative (dernière et/ou avant-dernière classes de concentration) est identifiée, il est recommandé de ne pas attendre 5 ans pour réaliser de nouvelles analyses. Dans ce cas, un prélèvement par an permettrait d'une part de confirmer la persistance de l'élément et d'autre part de mieux comprendre son évolution. Si après quelques années de suivi, les concentrations sont stables alors la fréquence peut être ramenée à un prélèvement tous les 5 ans.

En conclusion, la fréquence et la période de prélèvement en eau souterraine devront dépendre du type de nappe et en particulier du caractère libre ou captif de celle-ci. Pour optimiser les fréquences de prélèvements, il serait utile de mener une étude plus détaillée des variations saisonnières et inter-annuelles des concentrations naturelles en éléments traces dans les eaux souterraines en s'attachant particulièrement à identifier les relations entre variations et caractéristiques de chaque type de nappe et de chaque élément.

## 4.2. EAUX DE SURFACE

### 4.2.1. Phase dissoute et phase particulaire

Les périodes de prélèvement considérées pour le réseau RNB peuvent être très variables (hautes eaux/basses eaux), ce qui rend parfois délicates les comparaisons inter-campagnes. En effet la concentration en éléments traces dans la phase dissoute et la phase particulaire des eaux de surface dépend très étroitement du régime hydrique de la rivière. En période de hautes eaux le signal est généralement dilué. Par ailleurs, lors des événements pluvieux on peut observer une modification significative des sources d'éléments traces vers les rivières. En effet lors des crues, un lessivage superficiel important peut entraîner une remobilisation des éléments traces provenant des aérosols marins et des amendements agricoles accumulés dans les sols. Par ailleurs les eaux drainant des districts miniers peuvent contribuer plus fortement aux flux d'éléments dissous et particulaires des rivières pendant ou immédiatement après les périodes de crue. Ainsi les concentrations en éléments traces dans les eaux de rivières peuvent varier significativement au cours d'un événement pluvieux. Ces remarques prennent toute leur importance sous climat méditerranéen, caractérisé par des pluies violentes et de courte durée induisant des crues très rapides, limitées dans le temps. Afin de caractériser le fond géochimique à partir de la concentration en éléments traces dans ces eaux de rivières il est donc souhaitable d'effectuer les prélèvements en dehors de ces événements de crue.

Ainsi la période d'échantillonnage la plus favorable pour caractériser les fonds géochimique est la **période de basses eaux**, afin de garantir un signal suffisant pour l'analyse (signal peu dilué) et en **veillant à ne pas intégrer des événements de crue** (contrainte anthropique réduite). La date d'échantillonnage sera choisie sur la base des données quantitatives disponibles sur les eaux de surface. Les stations de jaugeage étudiées dans le cadre de la banque HYDRO ([www.hydro.eaufrance.fr](http://www.hydro.eaufrance.fr)) permettront de déterminer une date de prélèvement correspondant à une période suffisamment longue de débits stables en régime de basses eaux.

En prenant en compte ces précautions, les concentrations en éléments traces pour les eaux de surface ne devraient à priori pas varier de manière significative selon la date de prélèvement considérée. La prise en compte **uniquement de campagnes de prélèvement réalisées en basses eaux**, réalisées 1 à 2 fois par an, semble donc tout à fait suffisante pour évaluer précisément le fond géochimique pour les éléments traces. **Au total 5 campagnes de prélèvement**, étalées sur plusieurs années, semblent suffisantes pour compléter les informations existantes sur le fond géochimique en éléments traces en intégrant une variabilité intra-station due au régime hydrique de la rivière. Cette stratégie d'échantillonnage **rend compte des concentrations maximales ou extrêmes rencontrées**. Par rapport à une valeur moyenne, la prise en compte de ces valeurs extrêmes présente l'avantage de renseigner sur les conditions hydrologiques exceptionnelles qui peuvent aboutir à une concentration naturelle élevée en éléments traces.

#### 4.2.2. Sédiments de rivières

Pour le prélèvement de sédiments de rivières la **période d'échantillonnage n'influence que très faiblement** les concentrations en éléments traces mesurées. En effet les sédiments permettent de moyenniser des dépôts sur plusieurs années. La réalisation des campagnes de prélèvement en basses eaux présente deux avantages, le premier de faciliter l'accès aux zones de dépôts dans le lit des rivières, le deuxième de pouvoir coupler ces prélèvements avec les campagnes réalisées pour étudier la phase dissoute des rivières. Afin de diminuer les coûts analytiques des investigations concernant le fond géochimique des eaux de surface, l'analyse des éléments traces pour **3 campagnes réalisées en basses eaux** est suffisante en raison de la faible variabilité des concentrations en fonction du régime hydrique de la rivière. Par ailleurs la finalité de ces analyses n'est pas d'estimer des valeurs seuils, contrairement à l'analyse de la phase dissoute les sédiments de rivières, et ne justifie donc pas un nombre plus important de campagnes.

#### 4.2.3. Bryophytes

L'échantillonnage de bryophytes est réalisé préférentiellement en **période de basses eaux, en milieu de période d'étiage** pour éviter que les mousses ne soient fortement recouvertes d'un feutrage algal dont le développement est favorisé par la température élevée de l'eau, les concentrations importantes en éléments eutrophisants et l'ensoleillement important (Mouvet, 1986). Le prélèvement doit être effectué dans des conditions qui garantissent l'immersion des mousses afin de permettre l'intégration des concentrations en éléments traces dans les eaux de rivières durant toute l'année. Ce type de prélèvement permet d'**identifier le risque de fond géochimique** pour une zone peu documentée et correspond donc aux **premières étapes du programme d'investigation**, ainsi il ne semble **pas nécessaire de multiplier les campagnes** de prélèvement. Il est suffisant de prendre en compte une seule campagne en multipliant les stations d'échantillonnage car l'objectif n'est pas de caractériser la variabilité des concentrations en éléments traces au sein d'une même station mais de documenter spatialement la présence d'un fond géochimique élevé.

## 5. Protocole d'échantillonnage

L'étape d'échantillonnage constitue une **étape critique du processus d'analyse** des éléments traces. En effet pour l'analyse des éléments traces, les erreurs de mesures imputables à la contamination des échantillons peuvent être importantes comparées aux incertitudes analytiques. Selon la matrice analysée (phase dissoute, particules en suspensions, sédiments de rivières, bryophytes) le degré de difficulté de l'analyse est variable, il impose en effet des contraintes non seulement pour l'analyse mais également pour les étapes de préparation des échantillons.

Les éléments traces sont **très sensibles aux processus d'adsorption et de désorption**. Afin de garantir la bonne représentativité de la mesure réalisée, il est nécessaire de minimiser ces pertes ou ces ajouts. En effet les éléments traces peuvent **s'adsorber** sur les **parois des flacons** d'échantillonnage ou sur les **particules en suspension** si ces eaux naturelles ne sont pas filtrées.

Dans cette partie sont rappelées les principales précautions à prendre pour chaque matrice prélevée afin de garantir une contamination minimale des échantillons.

### 5.1. PHASE DISSOUE DES EAUX DE SURFACE ET DES EAUX SOUTERRAINES

La phase dissoute d'une eau naturelle correspond à tous les éléments dissous présents dans l'eau après filtration à 0.45  $\mu\text{m}$ . L'analyse des éléments traces dans la phase dissoute des eaux naturelles nécessite des étapes de **filtration, choix du flaconnage, acidification et conservation à 4°C**, réalisées suivant les normes en vigueur NF EN ISO 5667-1, NF EN ISO 5667-2 et NF EN ISO 5667-3.

#### 5.1.1. La filtration

Immédiatement après prélèvement les eaux doivent être filtrées sur le terrain à 0.45  $\mu\text{m}$  afin de limiter les phénomènes d'adsorption et de désorption entre la phase dissoute et la phase particulaire. L'utilisation peu onéreuse de filtres en acétate de cellulose convient tout à fait pour l'analyse des éléments traces et n'induit pas de contamination significative. Le filtre doit au préalable être rincé à l'eau distillé ou avec une partie de l'échantillon qui sera rejetée. De nombreux laboratoires fournissent des flacons préalablement lavés à l'acide pour éliminer toute impureté présente au moment de la fabrication du flacon, dans ce cas il est indispensable de filtrer les échantillons sur le terrain avant de les conserver dans les flacons.

#### 5.1.2. Le choix du flaconnage

Le choix du flaconnage constitue une étape importante dans le conditionnement des échantillons. En effet, certains matériaux constituant les flacons peuvent re-larguer des éléments traces en solution qui viennent contaminer les échantillons (des phénomènes d'adsorption d'éléments traces

sur les parois des flacons peuvent également avoir lieu). Pour cette raison, il est préférable de conserver les échantillons dans des flacons en polyéthylène ou en polypropylène. Lors du prélèvement d'eau les flacons sont rincés au préalable deux fois avec l'eau filtrée à échantillonner.

### 5.1.3. L'acidification

Après filtration, afin d'éviter que les éléments traces présents dans la phase dissoute ne s'adsorbent sur les parois des flacons, les solutions aqueuses sont acidifiées immédiatement, **généralement à pH<2 avec de l'acide nitrique supra-pur** (Creed et al., 1995 ; Hoenig, 2001). L'utilisation d'acide chlorhydrique est à éviter car elle peut induire des biais analytiques ultérieurement. Ce conditionnement est généralement suffisant pour empêcher d'adsorption des éléments traces sur les parois des flacons à relativement long terme. Il est **primordial de filtrer** les échantillons **avant acidification**. En effet l'acidification est susceptible de mobiliser vers la solution les éléments traces associés à la phase particulaire présente dans l'échantillon.

Le type d'acide utilisé lors des procédures de préparation des échantillons peut avoir d'importantes conséquences lors de la phase d'analyse des échantillons (Hoenig, 2001). Il est clairement établi que pour toutes les techniques de spectrométrie de masse, **l'acide nitrique supra-pur constitue l'acide le plus pertinent**. La présence d'acide chlorhydrique n'induit pas de problèmes particuliers pour les analyses par ICP-AES (spectrométrie par émission atomique par plasma induit), cependant son utilisation est à proscrire pour les technique ETAAS (spectrométrie d'absorption atomique par atomisation électrothermique) en raison de la formation de composés chlorés et d'interférences spectrales et/ ou des interférences liquide/vapeur. Pour les mesures par ICP-MS (spectrométrie de masse par plasma induit), l'utilisation **d'acide chlorhydrique** est également **indésirable**. Cet acide est en particulier responsable d'une **interférence isobarique pour l'élément arsenic**, aboutissant à une surestimation des concentrations en arsenic dans l'échantillon analysé. L'utilisation **d'acide sulfurique** est également **à éviter**.

### 5.1.4. La température de conservation

Enfin les échantillons doivent être conservés à 4°C à l'abri de la lumière (afin d'empêcher les interactions possibles avec la matière organique) afin de diminuer la cinétique des réactions qui pourraient modifier les concentrations en éléments traces dans la phase dissoute.

## 5.2. PHASE PARTICULAIRE DES EAUX DE SURFACE

Les méthodes d'échantillonnage des MES sont généralement basées sur la filtration de larges volumes d'eau ou la centrifugation en raison de l'importante quantité de matériel nécessaire pour l'analyse des éléments traces. Ces méthodes de séparation des MES sont relativement complexes (risques de contamination des échantillons et d'adsorption) et l'équivalence de ces techniques doit être vérifiée (taille différente des particules séparées par centrifugation et par filtration). Les deux principales techniques de prélèvement sont la filtration et la décantation. Il existe également d'autres méthodes comme la centrifugation qui ne sont pas traitées dans ce rapport.

### 5.2.1. La filtration

La filtration des échantillons d'eaux naturelles afin de prélever les particules en suspension, est généralement réalisée sur le terrain cependant par soucis de commodité ces filtrations ont parfois lieu au laboratoire. La filtration est réalisée à 0.45  $\mu\text{m}$  avec des filtres en acétate de cellulose qui, une fois séchés, sont conservés par la suite dans des boîtes de pétri.

### 5.2.2. La décantation

Les larges volumes d'eau sont laissés décantés dans des bidons en général pendant 3 jours. Puis l'eau claire de surface (jusqu'à quelques centimètres du fond : un peu au dessus de la limite eau claire - eau chargée) est éliminée sans perturber le milieu à l'aide d'une pompe à vide manuelle. Les fonds de bidons sont transvasés dans un grand Becher et laissés à nouveau décanter pendant 3 jours. L'eau claire de surface est à nouveau éliminée et transvasée avec les particules dans un flacon. Ce concentré est ensuite déshydraté à l'étuve avant analyse.

### 5.2.3. Le choix du flaconnage

Dans le cas où les filtrations ont lieu au laboratoire pour récupérer les MES, le choix du flaconnage constitue une étape importante dans le conditionnement des échantillons. Il est préférable de conserver les échantillons dans des flacons en polyéthylène **sans ajouter aucun agent de conservation** afin de ne pas aboutir à la désorption des éléments traces adsorbés sur les particules en suspension vers la phase dissoute.

## 5.3. LES SEDIMENTS DE RIVIERES

Pour les cours d'eau dont les berges sont susceptibles de s'effondrer et d'intégrer en partie des horizons de sol, les sédiments de rivières sont préférentiellement prélevés au milieu de la rivière. Pour les zones présentant un faible relief et pour lesquels les sédiments de milieu de rivière sont susceptibles d'être enrichis en quartz et appauvris en argiles, l'échantillonnage sera réalisé sur les sédiments fins déposés sur les bords pendant les épisodes de crue. Les sédiments de rivières doivent être prélevés à l'aide d'une spatule non métallique afin d'éviter les contaminations en éléments traces. Tout l'équipement servant à l'échantillonnage est au préalable rincé avec l'eau de rivière. Les sédiments sont ensuite conservés dans des sacs ou des béciers en polyéthylène jusqu'à leur conditionnement au laboratoire (séchage, tamisage).

Afin de permettre la comparabilité des échantillons de sédiments entre sites de prélèvement il est important de réaliser un **tri granulométrique**. Deux méthodes de tamisage sont généralement employées, la première est réalisée en phase humide et sépare la fraction fine **inférieure à 63  $\mu\text{m}$**  avec l'eau collectée sur la station de prélèvement (Förstner and Wittmann, 1981). La deuxième méthode sépare à sec les sédiments et isole la fraction **inférieure à 2 mm**.

Au sein d'un même site de prélèvement, les différences d'énergie des flux hydriques et les variations locales des paramètres sédimentologiques des environnements de dépôt peuvent

induire une **variabilité spatiale significative** pour les concentrations en éléments traces dans les sédiments de rivières. L'analyse de la fraction fine (<63µm) des sédiments, qui minimise les effets dus à la variabilité de la taille grain, permet de réduire significativement la variabilité au sein d'un même site de prélèvement. Cependant de nombreuses études, notamment l'étude de Birch et al. (2001), montre que la variabilité spatiale à petite échelle, pour un site d'échantillonnage donné, est significative par rapport à la variabilité analytique. La variance totale attribuable à la fois à l'incertitude analytique et à la variabilité du terrain pour l'analyse de sédiments de taille normalisée inférieure à 63µm peut représenter jusqu'à 20-35% pour les environnements les plus dynamiques en milieu fluvial. Ainsi l'effort actuellement engagé pour améliorer la précision analytique n'est que partiellement justifié car une partie importante de la variance totale d'une analyse est imputable à la variabilité spatiale des concentrations en éléments traces dans l'environnement de dépôt (Birch et al., 2001). Il est donc important et nécessaire de multiplier des prises d'échantillons au sein d'un même site de prélèvement afin d'évaluer cette variabilité.

#### 5.4. LES BRYOPHYTES

Comme tout prélèvement biologique, des conditions rigoureuses doivent être respectées pour l'échantillonnage des bryophytes afin de garantir une bonne représentativité et bonne répétabilité des analyses réalisées. Dans ce paragraphe sont rappelées les principales précautions à prendre. Le prélèvement des bryophytes est réalisé le plus profondément possible dans les cours d'eau afin de garantir l'immersion totale des spécimens même au cours de l'étiage le plus marqué. Seules les parties sommitales des mousses sont prélevées afin d'éviter d'éventuelles contaminations métalliques dans le cas de certains supports (ponts, barges...). Par ailleurs l'accumulation de métaux par les mousses ne peut se faire que par des phénomènes de surface essentiellement par les feuilles. On aura donc intérêt, lors du prélèvement, à éliminer les parties défeuillées en faveur des touffes avec feuillage afin de travailler sur un support plus riche naturellement en éléments traces. La stratégie d'échantillonnage privilégiera des transects longitudinaux et transversaux qui auront beaucoup plus de représentativité qu'un échantillon ponctuel. Par ailleurs, dans la mesure où il existe des fonctions de transferts et d'accumulation en éléments traces différentes suivant les espèces de bryophytes considérées, il est souhaitable, dans la mesure du possible, de considérer les mêmes espèces sur l'ensemble du bassin de l'Agence de l'eau RM&C afin de permettre une inter-comparaison efficace des concentrations. Les spécimens prélevés doivent être soigneusement nettoyés avec l'eau de la rivière échantillonnée. Les bryophytes sont ensuite conditionnés dans un sachet en papier ou en plastique, en ayant vérifié au préalable l'absence d'éléments métalliques sur ces supports afin d'écartier toute contamination. Au laboratoire les échantillons sont séchés à 60°C à l'étuve en évitant une nouvelle fois tout contact avec toute surface ou support métallique. Pour plus de détails concernant les précautions à prendre lors de l'échantillonnage, on peut consulter l'étude de Mouvet (1986).

## 6. Protocole analytique

Suivant le type de matrice analysé, phase dissoute, phase particulaire, sédiments de rivières ou bryophytes, la minéralisation des échantillons peut être nécessaire. En effet quelque soit l'échantillon et les méthodes analytiques considérées les éléments traces sont analysés sous la forme d'éléments en solution. A titre d'exemple le dosage d'éléments traces sur bryophytes nécessite au préalable un nettoyage fin de l'échantillon au laboratoire (Mouvet, 1986) et une attaque acide afin d'aboutir à une minéralisation totale de la matière organique des mousses. Ces étapes de préparation des échantillons justifient le coût plus élevé de ce type d'analyse. A l'extrême l'analyse de la phase dissoute des eaux ne nécessite aucune étape préalable, à part éventuellement une pré-concentration ou une dilution des échantillons. Une fois minéralisés les échantillons sont analysés indifféremment, quelque soit leur matrice d'origine. Cette partie a pour objectif de donner une vision synthétique des trois principales méthodes analytiques utilisées classiquement pour la détermination des teneurs en élément traces.

### 6.1. ETAAS (SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE PAR ATOMISATION ELECTROTHERMIQUE)

La spectrométrie par absorption atomique est une méthode de dosage d'éléments chimiques basée sur la mesure de réduction d'intensité de radiations photoniques dues à l'absorption sur l'élément analysé. Les radiations photoniques analysées pour chaque élément permettent de déduire directement la concentration de cet élément dans l'échantillon. La détermination d'éléments traces par ETAAS présente des inconvénients, notamment pour l'analyse des éléments arsenic et sélénium pour lesquels la présence de nickel induit un biais analytique (Hoenig, 2001). Cette méthode est certifiée par la norme en vigueur EN ISO 15586. A cette technique on privilégie actuellement la méthode de mesure par ICP-MS qui présente une meilleure précision analytique (Thomas, 2003).

### 6.2. ICP-AES (SPECTROMETRIE PAR EMISSION ATOMIQUE PAR PLASMA INDUIT)

La spectrométrie par émission atomique par plasma induit est une méthode de dosage d'éléments chimiques basée sur la mesure de l'intensité de l'émission de radiations photoniques émises par des atomes ou des molécules dans un plasma. Un atome excité produit un rayonnement énergétique caractéristique, le spectre, qui est composé de plusieurs raies spectrales d'énergie différente. Chaque élément chimique possède un spectre énergétique propre et déterminé. Le principe de la spectrométrie d'émission est d'exciter les différents atomes d'un échantillon et de décomposer le spectre polychromatique ainsi obtenu. Ceci permet d'y repérer les spectres des différents éléments présents. L'intensité des raies permet alors de déterminer les concentrations de ces éléments. Cette méthode est certifiée par la norme en vigueur EN ISO 11885.

### 6.3. ICP-MS (SPECTROMETRIE DE MASSE PAR PLASMA INDUIT)

La spectrométrie de masse utilise les masses atomiques caractéristiques de chaque élément : une source énergétique génère d'abord des ions monovalents positifs, qui sont séparés dans un champ électrostatique selon leur rapport masse/charge (noté  $m/z$ ). Chaque élément chimique ayant un rapport  $m/z$  caractéristique, le comptage des ions correspondant permet de déterminer la concentration de cet élément dans l'échantillon. Le nébuliseur et la torche à plasma de l'ICP-MS fonctionne de la même façon que pour l'ICP-AES. Cependant, on s'intéresse cette fois au flux d'ions créé, et non au spectre énergétique. La qualité des mesures réalisées par cette méthode est certifiée par la norme en vigueur EN ISO 17294-2. De manière générale la technique de ICP-MS présente de meilleures précisions analytiques que la technique de mesure par ICP-AES.

### 6.4. PERFORMANCES ANALYTIQUES

#### 6.4.1. Les différentes techniques analytiques

Suivant les **éléments analysés** et les **gammes de concentration mesurées**, l'une ou l'autre des techniques analytiques utilisées pour les éléments traces devient plus pertinente en termes de performances analytiques. En effet pour certains éléments une méthode analytique comme l'ETAAS présente une **gamme de linéarité** plus réduite (2 à titre d'exemple pour l'arsenic, Illustration 8) que l'ICP-MS (10 à titre d'exemple pour l'arsenic, Illustration 8). Ce résultat signifie que le signal mesuré pour cet élément par ICP-MS reste directement proportionnel à la concentration en cet élément dans l'échantillon pour une gamme de concentration plus grande. Cette technique permet donc de quantifier l'arsenic de manière précise pour des concentrations plus contrastées.

Par ailleurs les **limites de quantification** sont également **variables suivant les techniques** analytiques utilisées, l'illustration 8 permet de rendre compte de cette variabilité pour l'analyse de l'arsenic entre les techniques de ICP-MS, ICP-AES, FAAS (spectrométrie d'absorption atomique par flamme) et ETAAS. Cette disparité au sein des résultats analytique pour l'AERM&C a été précédemment évoquée dans le rapport de phase 2 (rapport BRGM/RP-54253-FR), nous recommandons donc fortement de réaliser les analyses selon une **unique technique analytique**.

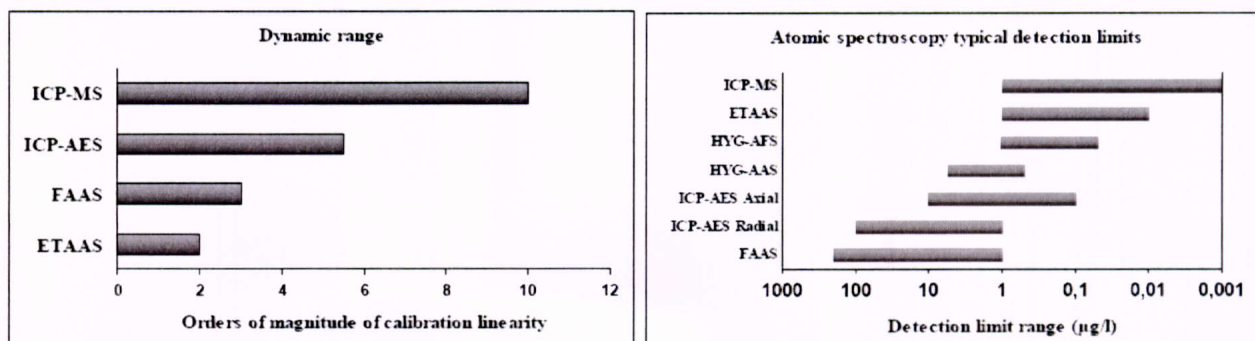


Illustration 8 : Comparaison des gammes de linéarités et des seuils de quantifications pour différentes techniques d'analyses de l'arsenic (Thomas, 2003).

#### 6.4.2. Comparaisons inter-laboratoires

Afin de garantir la qualité des mesures il est nécessaire d'utiliser des matériaux de référence certifiés pour l'analyse des eaux dites « naturelles ». Des méthodes standard d'analyse ont été développées et l'analyse d'**échantillons de référence** permet d'établir la **précision** de la mesure et de vérifier la **justesse** de l'analyse. Des échantillons de référence sont désormais disponibles pour de nombreux types de matrices d'eaux naturelles (Quevauviller, 2002). A titre d'exemple de nombreux laboratoires utilisent l'échantillon de référence d'eau de rivière SLRS-4 (NRC-CNRC, Canada), certifié pour l'analyse des eaux de rivières peu salines (Yeghicheyan et al., 2001). En revanche pour les eaux salines (saumures), aucune méthode standard n'est actuellement disponible et la détermination des éléments traces métalliques pour ces échantillons nécessite des traitements spécifiques pour obtenir des limites de détection suffisamment basses (étapes de pré-concentration, élimination des sels). Seules un petit nombre de méthodes ont été développées dans ce domaine (Chiffolleau et al., 2002).

Dans le cadre de la DCE, afin de permettre la classification des masses d'eaux naturelles sur des critères communs au sein des états membres, les résultats analytiques obtenus pour les différents pays doivent être comparables. Aussi l'organisation de campagnes d'inter-comparaison à l'échelle européenne pour la mesure des éléments traces est primordiale. Ces campagnes ont pour objectif d'évaluer l'incertitude analytique imputable aux différences entre laboratoires. Cette approche permet de tester la justesse des analyses et d'évaluer la qualité et la performance analytique des laboratoires considérés. Pour la France, les principaux programmes d'inter comparaisons sont réalisés par l'INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques) qui a réalisé des tests d'inter-comparaison entre 1999 et 2002 sur les éléments traces prioritaires, pour trois méthodes d'analyses confondues (EN ISO 15586 pour ETAAS, EN ISO 11885 pour ICP-AES, EN ISO 17294-2 pour ICP-MS), en fonction de la gamme de concentration analysée (Coquery et al., 2005). Ces résultats montrent que la précision est généralement acceptable pour des eaux dans lesquelles les concentrations sont importantes (de l'ordre du mg/L). Dans ces gammes la reproductibilité (CV, coefficient de Variation) est inférieure à 10% pour le cadmium, le plomb et le nickel, et inférieure à 20% pour le mercure (Illustration 6). Cependant, les gammes des concentrations généralement observées lorsque l'on s'intéresse comme ici aux fonds

géochimiques dans les eaux sont au moins 10 fois inférieure aux gammes étudiées dans cette étude comparative. Ainsi, comme le soulignent les auteurs, de nouveaux essais inter-laboratoires visant à évaluer ces incertitudes pour des concentrations plus faibles seraient souhaitables.

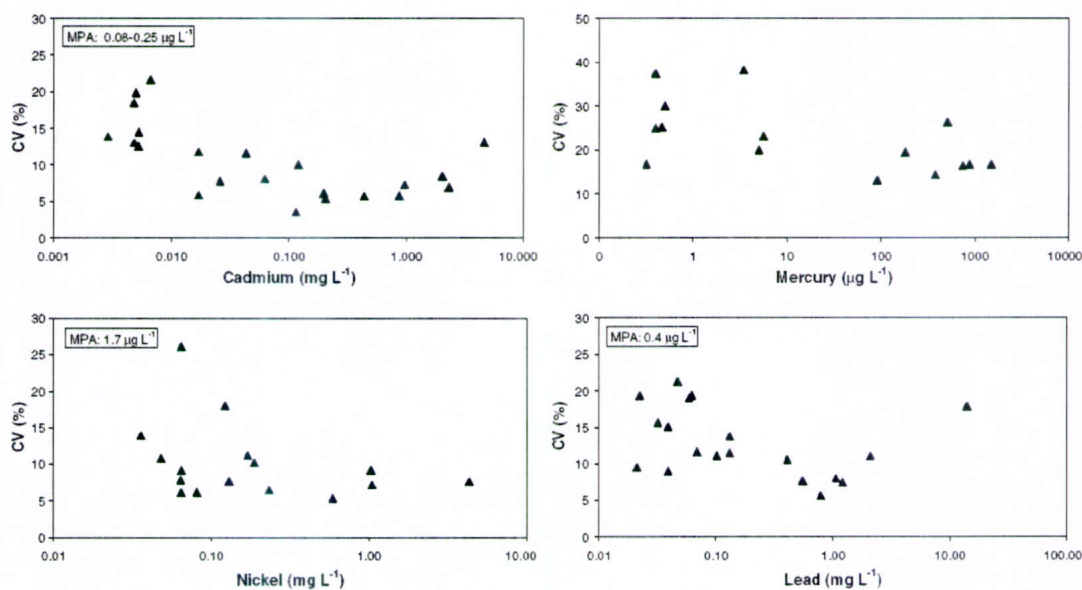


Illustration 9 : Reproductibilités inter-laboratoire obtenues pour les micopolluants métalliques prioritaires et sur la base de tests d'intercomparaison français (Coquery et al., 2005).

D'autres essais inter-laboratoires ont été réalisés dans le cadre du projet AGLAE (Association Générale des Laboratoires d'Analyse en Environnement) et ont permis de dégager les incertitudes analytiques figurant Annexe 3. A titre d'exemple, les coefficients de variation de reproductibilité ( $CV_R$ ) pour le cadmium, le mercure, le nickel et le plomb sont de 20%, 17%, 20% et 12%, respectivement pour des concentrations égales à 2.5 µg/l, 1 µg/l, 10 µg/l et 10 µg/l.

Compte tenu des gammes de concentrations en éléments traces mesurées pour la caractérisation des fonds géochimiques, les tests d'inter-comparaison entre laboratoires montrent qu'il est **primordial de disposer de techniques analytiques optimales pour les faibles concentrations**. Compte tenu des différentes études comparatives réalisées pour l'analyse des éléments traces, la **technique d'analyse par ICP-MS présente les meilleurs résultats** pour les faibles concentrations.

## 6.5. PRISE DE DECISION

Afin de permettre une inter-comparaison des données entre elles il est de première importance de disposer des **seuils de quantification** les plus bas pour chaque élément, significativement inférieures aux normes maximales admissibles en vigueur. En effet dans le cadre de l'étude des fonds géochimiques l'objectif n'est pas tant de savoir si les normes admissibles sont dépassées mais de documenter quantitativement ces valeurs. L'incertitude et la justesse analytique des analyses dépend à la fois des techniques analytiques employées en fonction de l'élément mesuré mais également de chaque laboratoire. Nous préconisons donc pour réduire ces incertitudes d'analyser les concentrations en éléments traces suivant **une même technique** et en choisissant **un laboratoire unique**. La méthode par ICP-MS présente actuellement les meilleurs résultats en tenant compte à la fois de la justesse et de la précision des analyses et des limites de quantification. Il est néanmoins indispensable de comparer les résultats analytiques obtenus sur des matériaux de références par les laboratoires candidats afin de choisir rigoureusement l'organisme prestataire des analyses en éléments traces.

## 7. Conclusion

Le dernier volet de l'étude sur les fonds géochimiques en éléments traces réalisée sur le bassin Rhône-Méditerranée et Corse formule les recommandations concernant la définition d'un programme d'acquisition de données pertinent permettant d'améliorer la connaissance existante sur les secteurs identifiés à risque. Suivant le niveau de connaissance actuel du fond géochimique d'une zone géographique, l'objectif du programme de mesure complémentaire varie. Pour les zones où un fond géochimique a été identifié avec un niveau de **confiance faible**, l'objectif est d'**identifier clairement le risque** de fond géochimique élevé à partir de données de concentrations en éléments traces pour les eaux naturelles dans les zones où les données disponibles sont inexistantes ou pour lesquelles les stations de prélèvement actuellement considérées ne sont pas pertinentes. Pour les zones où un fond géochimique a été identifié avec un niveau de **confiance moyen**, l'objectif est de **préciser l'ampleur de ce risque**, en effet dans ce cas de figure les données existent mais sont clairement insuffisantes pour identifier le risque de fond géochimique élevé. Enfin pour les zones où un fond géochimique a été identifié avec un niveau de **confiance élevé**, l'objectif est d'**estimer des valeurs seuils** pour lesquelles les concentrations sont attribuables à un fond géochimique en éléments traces.

Un effort tout particulier est porté à la définition d'un programme de mesure pertinent pour les eaux de surface en raison du faible nombre actuel de stations étudiées et de la forte contrainte anthropique s'exerçant sur certains points d'échantillonnage existants. **L'amélioration du programme de mesure pour les eaux de surface** constitue donc une **priorité**. Les concentrations en éléments traces obtenues sur la **phase dissoute** des eaux superficielles présentent l'avantage de pouvoir être immédiatement comparées aux concentrations mesurées pour les eaux souterraines et permettre directement une estimation des valeurs seuils pour lesquelles les concentrations sont attribuables à un fond géochimique en éléments traces (sans dépendre de la connaissance de la fonction de transfert entre différentes phases comme c'est le cas pour l'analyse des bryophytes par exemple). En raison de la forte dépendance entre les concentrations en éléments traces dans la phase dissoute et le régime hydrique de la rivière, les campagnes de prélèvements seront réalisées en période de **basses eaux**. En veillant à ne pas intégrer des événements de crue, au **minimum 5 campagnes de prélèvement** seront considérées pour établir les concentrations maximales ou extrêmes rencontrées. La connaissance de ces concentrations sera de première importance pour établir de manière rigoureuse des valeurs seuils pour les éléments traces d'origine naturelle dans les eaux de surface.

Par ailleurs les éléments traces sont très sensibles aux processus d'adsorption et de désorption. Il est donc **important de respecter un protocole d'échantillonnage précis** afin de limiter la contamination et la modification des concentrations en éléments traces dans les échantillons. L'étape d'échantillonnage constitue la source d'erreurs la plus importante dans le processus analytique. Les précautions majeures à prendre sont pour la phase dissoute de 1) filtrer les échantillons à 0.45  $\mu\text{m}$  2) acidification à  $\text{pH} < 2$  avec de l'acide nitrique supra-pur, en respectant rigoureusement l'ordre énoncé. Le conditionnement des échantillons doit s'effectuer dans des flacons et sacs dépourvus d'éléments traces métalliques, à titre d'exemple les **flacons en polyéthylène** sont préconisés pour stocker les eaux filtrées pour l'analyse de la phase dissoute. Enfin plusieurs méthodes d'analyse sont communément utilisées, il est souhaitable de privilégier la

méthode par **ICP-MS**, qui présente le meilleur ratio entre la précision analytique et le coût économique. Il est néanmoins indispensable de comparer les résultats analytiques obtenus sur des matériaux de références par différents laboratoires avant de choisir l'organisme prestataire des analyses.