

Année 2014

N° d'ordre : 41432

UNIVERSITE LILLE 1
SCIENCES ET TECHNOLOGIES

LABORATOIRE DE GENIE CIVIL ET GEO-ENVIRONNEMENT

ECOLE DOCTORALE SCIENCES POUR L'INGENIEUR
UNIVERSITE LILLE NORD-DE-FRANCE

THESE

Présentée pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Lille 1

Spécialité : Génie civil

Hind BENABDERRAZIQ

**MODALITES ET PROCESSUS DE CONTAMINATION DES EAUX SOUTERRAINES:
APPLICATION A LA PRESENCE DU SELENIUM DANS LA NAPPE DE LA CRAIE
(NORD DE LA FRANCE)**

Soutenue le 30 Avril 2014 devant le jury composé de

M. J. Mudry	Président – Université de Franche-Comté
M. M. RAZACK	Rapporteur – Université de Poitiers
M. A. HANI	Rapporteur – Université de Badji Mokhtar Annaba (Algérie)
Mme L. CARY	Examineur – BRGM Orléans
M. J. EL KHATTABI	Examineur – Université Lille 1
M. D. BERNARD	Co-directeur de Thèse – Agence de l'Eau Artois Picardie
M. I. SHAHROUR	Directeur de Thèse – Université Lille 1

Année 2014

N° d'ordre : 41432

UNIVERSITE LILLE 1
SCIENCES ET TECHNOLOGIES

LABORATOIRE DE GENIE CIVIL ET GEO-ENVIRONNEMENT

ECOLE DOCTORALE SCIENCES POUR L'INGENIEUR
UNIVERSITE LILLE NORD-DE-FRANCE

THESE

Présentée pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Lille 1

Spécialité : Génie civil

Hind BENABDERRAZIQ

**MODALITES ET PROCESSUS DE CONTAMINATION DES EAUX SOUTERRAINES:
APPLICATION A LA PRESENCE DU SELENIUM DANS LA NAPPE DE LA CRAIE
(NORD DE LA FRANCE)**

Soutenue le 30 Avril 2014 devant le jury composé de

M. J. Mudry	Président – Université de Franche-Comté
M. M. RAZACK	Rapporteur – Université de Poitiers
M. A. HANI	Rapporteur – Université de Badji Mokhtar Annaba (Algérie)
Mme L. CARY	Examineur – BRGM Orléans
M. J. EL KHATTABI	Examineur – Université Lille 1
M. D. BERNARD	Co-directeur de Thèse – Agence de l'Eau Artois Picardie
M. I. SHAHROUR	Directeur de Thèse – Université Lille 1

Remerciements

Ces quatre années de recherche ont été riches en rencontres et collaboration, j'aimerais n'oublier personne dans ces remerciements. Si je ne remplissais pas mon contrat ! Je m'en excuse platement...

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire de génie Civil et Géo-Environnement de l'Université Lille 1 avec la collaboration et le financement de l'Agence de l'eau Artois-Picardie, la Communauté Urbaine de Lille, le syndicat mixte Noréade, le BRGM et les Eaux du Nord.

Je remercie sincèrement Monsieur J. Mudry, Professeur de l'Université de Franche-Comté, pour l'honneur que vous me faites en présidant ce jury.

Je remercie Monsieur I. SHAHROUR, Professeur de l'Université Lille 1, pour avoir accepté de m'accueillir dans son équipe. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour ses précieux conseils et pour son soutien durant ces années de travail.

Je remercie Monsieur D. BERNARD, chef de service Eau Potable à l'Agence de l'Eau Artois-Picardie, pour l'aide scientifique, pour sa rigueur notamment lors de la rédaction ainsi que le temps qu'il m'a accordé pour me faire partager ses connaissances.

Je remercie Monsieur J. EL KHATTABI, Maître de Conférences de l'Université Lille 1, pour l'engagement pris dans la réalisation et surtout dans l'achèvement de cette thèse.

Je remercie Madame L. Cary, responsable du projet au sein du BRGM Orléans, qui a voulu examiner ces travaux. J'ai trouvé en elle une personne passionnée et dynamique dont l'humanité est au moins aussi grande que ses capacités et ses connaissances scientifiques. Je lui dois beaucoup et ne cesserais de lui porter toute ma reconnaissance dans la réalisation de ce travail. Un grand merci pour le bon accueil lors de mes séjours à Orléans.

Je suis également très honorée de la présence de Monsieur M. RAZACK, Professeur de l'Université de Poitiers, parmi les membres du jury en qualité de rapporteur.

Je suis très reconnaissante envers Monsieur A.HANI, Professeur de l'Université de Badji Mokhtar Annaba, pour avoir accepté de juger ce travail et d'en être rapporteur.

Ces travaux de thèse ont bénéficié de l'engagement des différents partenaires de ce projet, la Communauté Urbaine de Lille, Noréade, les eaux du Nord et le BRGM Orléans pour l'aide de leurs équipes sur le terrain et la récupération des données. Merci à eux pour le partage des connaissances.

Mes remerciements vont aussi à l'équipe de BRGM – SGR Nord-Pas de Calais, pour leur coopération au projet et pour le bon accueil. Un grand merci à F.JOUBLIN, pour son aide précieuse sur le terrain et pour sa grande sympathie.

Je tiens à remercier Monsieur G. Lamonica (Agence de l'eau Artois-Picardie) et R. Descamps (équipe géosystèmes) pour la journée passée sur le terrain et les aventures sur le bateau.

Je remercie Madame L. GOURCY, BRGM Orléans, pour avoir initié cette étude et pour nous avoir fait confiance.

Je tiens également à remercier tous les étudiants que j'ai pu côtoyer au cours des quatre années passées à Polytech-Lille. Merci à toi Emma, Flore, Fadi, Hanane, Maria, Amani, Ilyas, Natalia, Loulou, Dialla, Mirvat... pour tous les bons moments partagés ensemble, en espérant que ce n'est que le début d'une longue série !

Un grand merci à mes parents et mon frère pour leur indéfectible soutien, je leur doit a peu près tout et plus encore. Merci à ma famille pour sa bienveillance et sa patience face à des études un peu longues !

Merci à ma « belle » famille pour son soutien et son encouragement.

Enfin, je ne saurais terminer sans dire un grand merci à mon « Homme » qui me supporte en continu et ma petite princesse.

Grâce à toutes ces personnes, ce travail restera une étape inoubliable de ma vie personnelle et professionnelle.

Merci

Résumé

Le sélénium est un non-métal avec une importance nutritionnelle et toxicologique. Au cours des dernières décennies, les concentrations élevées de sélénium dans les eaux souterraines et l'approvisionnement en eau de surface sont devenues une préoccupation mondiale (Haygarth, 1994).

En France, l'occurrence dans les eaux souterraines de sélénium à des concentrations dépassant les normes de potabilité, soit $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ (directive 98/83/CE transcrite en droit français par l'arrêté du 11 janvier 2007), est un problème qui se pose dans plusieurs départements (l'Essonne, la Vienne,...). Dans le Nord, les eaux de la nappe de la craie sénoturionienne situées au sud de Lille (Emmerin, Houplin-Ancoisne, les Ansereuilles et Salomé) sont confrontées à l'augmentation du sélénium dépassant la limite de potabilité avec une variabilité spatiale et locale qui atteint parfois $60 \mu\text{g.l}^{-1}$.

Dans le sud de Lille, les différents niveaux lithologiques, à l'exception de la craie sénonienne, contiennent du sélénium naturel. Les valeurs maximales mesurées se singularisent dans les niveaux argileux de l'Yprésien (4.87 ppm), les argiles alluvionnaires (4.8 ppm) et les sédiments des cours d'eau avec une part importante d'origine anthropique (entre 2.1 à 15.8 ppm). Le sélénium a une grande affinité avec la matière organique. Parmi ses phases porteuses, la fraction soluble/échangeable est la fraction de sélénium la plus mobile.

Les isotopes du strontium couplés avec Ca/Sr et Mg/Sr ainsi que les rapports isotopiques de strontium $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ont été utilisés pour identifier les principales masses d'eau souterraines et leurs mélanges. Les eaux du secteur d'étude résultent d'un mélange d'eau de trois pôles :

- des eaux sablo-argileuses du tertiaire et des limons quaternaires marquées par un taux faible en Sr;
- des eaux de craie libre à recharge récente caractérisées par des taux élevés en nitrates et un rapport isotopique radiogénique (0.708457 pour le forage E10) : pôle Emmerin-Houplin-Ancoisne ;
- des eaux captives pauvres en nitrates avec un rapport isotopique faible en strontium (0.707887) : pôle A26.

Les analyses des isotopes des sulfates suggèrent un enrichissement isotopique avec une diminution des concentrations en sélénium. Dans les milieux réducteurs, le sélénium majoritairement présent est de type élémentaire. Ce sont les phénomènes de précipitation et de dissolution des phases solides qui contrôlent les concentrations du sélénium présent. Dans les conditions oxydantes, les apports d'oxygène et les nitrates gouvernent la mobilité du sélénium. Ces conditions sont contrôlées par les variations du niveau piézométrique qui est sous influence des variations inter-annuelles (jusqu'à 15 m à Houplin-Ancoisne) et saisonnières (entre 2 et 4 m) de la nappe et les pompages. Néanmoins, chaque champ captant se distingue par ses conditions géologiques et hydro-géochimiques. La mobilisation du sélénium peut se faire par le biais des eaux d'infiltration (par le haut), les fluctuations de la nappe (par le bas), les transferts latéraux (interconnexions entre forages par effet des gradients hydrauliques) et les mélanges des eaux provenant des secteurs avoisinants.

Ces résultats ont permis de mieux connaître le contexte géologique et hydrogéologique du secteur d'étude et de déterminer l'origine naturelle du sélénium ainsi que l'influence de l'occupation du sol au niveau des champs captants d'Emmerin et de Houplin-Ancoisne. Ils permettent de proposer des modes de gestion des captages afin de minimiser les problèmes liés aux fortes concentrations en sélénium en s'orientant essentiellement sur le contrôle et la maîtrise des pompages.

Mots clés : Nappe de la craie, hydro-géochimie, alluvions, sélénium, extraction sélective, spéciation et isotopes.

Abstract

Selenium is a nonmetal element with a nutritional and toxicological significance. In recent decades, high concentrations of selenium in groundwater and surface water have become a global concern (Haygarth, 1994).

In France, the occurrence in groundwater selenium concentrations above the drinking water standards, $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ (Directive 98/83/EC transcribed into French law by the Decree of 11 January 2007) is a problem found in several departments (Essonne, Vienna, ...). In north France, the selenium concentration in the groundwater of the Turonian-Senonian chalk layers located in the south of Lille (Emmerin, Houplin-Ancoisne, the Ansereuilles and Salome) exceeds drinking-water limit of $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ and reaches $60 \mu\text{g.l}^{-1}$ in some located small areas.

In the south of Lille, the various lithological levels, except the Senonian chalk, contain natural selenium. The maximum measured values stand out in the Ypresian clay layer (4.87 ppm), alluvial clays (4.8 ppm) and sediments of rivers with an important influence of anthropogenic origin (between 2.1 to 15.8 ppm). Selenium has a high affinity to the organic material. The soluble/exchangeable fraction is the most mobile selenium one.

Strontium isotopes coupled with Ca/Sr and Mg/Sr and strontium isotopes ratios $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ were used to identify the main groundwater bodies and their mixtures. The water in our study area results from a water mixture in three poles:

- Sandy-clay tertiary and quaternary silts by low Sr identified;
- Unconfined groundwater of chalk with a recent recharge characterized by high levels of nitrates concentrations and radiogenic isotope ratio (0.708457 for drilling E10) Emmerin-Ancoisne Houplin-pole;
- Poor confined groundwater with a low nitrate strontium isotope ratio (0.707887): A26 pole.

Isotope analyzes of sulfates suggest an isotopic enrichment with the decreasing concentrations of selenium. In reducing environments, selenium dominates as an elementary form. These are the dissolution and precipitation phenomena of solid phases that control the concentrations of selenium.

In the oxidizing conditions, the supply of oxygen and nitrates govern the selenium mobility. These conditions are controlled by the variations of the groundwater level which is affected by the inter-annual variations (up to 15 m Houplin-Ancoisne), seasonal (between 2 and 4 m) and pumping effect. However, each well field is characterized by its geological and hydro-geochemical conditions. The selenium may be mobilized through seepage (from the top), water levels variations (from the bottom), lateral transfers (interconnections between boreholes due to hydraulic gradients) and mixtures of water from surrounding areas.

These results allowed a better understanding of the geological and hydrogeological context of the studied area. It has been determined that the selenium has a natural origin in addition of influence of land occupation in the catchment areas of Emmerin and Houplin-Ancoisne. They allow us to propose different ways of catchment's management to minimize the problems associated with high concentrations of selenium especially by the control of pumping.

Keywords: groundwater of chalk, hydro-geochemistry, alluvium, selenium, selective extraction, speciation and isotopes.

Sommaire

Remerciements	3
Résumé.....	5
Abstract.....	4
Introduction	7
PREMIERE PARTIE <i>Etat de l'art</i>	10
Chapitre . 1 : <i>Etat de l'art sur le sélénium</i>	11
1.1. Généralités sur le sélénium.....	12
1.2. Sélénium dans l'environnement	13
1.2.1. Les origines naturelles du sélénium	14
1.2.2. Les origines anthropiques du sélénium.....	20
1.3. Impact du sélénium sur la santé.....	24
1.3.1. Rôles physiologiques du sélénium	24
1.3.2. Besoin nutritif et écotoxicité	25
1.4. Le sélénium dans l'eau potable	26
1.4.1. Réglementation pour le sélénium dans les eaux de consommation.....	26
1.4.2. L'eau potable et le sélénium	27
1.5. Chimie environnementale du sélénium	28
1.5.1. Les différentes formes du sélénium	28
1.5.2. La spéciation du sélénium dans les eaux et dans le sol.....	29
1.5.3. Principaux processus affectant la mobilité du sélénium	32
1.6. Synthèse	33
DEUXIEME PARTIE <i>Contexte et méthodologie</i>	35
Chapitre . 2 : <i>Contexte géologique et hydrogéochimique</i>	36
2.1. Description de la région d'étude	37
2.1.1. Présentation géologique	37
2.1.2. Contexte hydrogéologique.....	39
2.1.3. Contexte hydrogéochimique.....	40
2.1.4. Les différentes pressions de pollution sur la région.....	42
2.2. Description des sites étudiés	43

2.2.1.	Champ captant d'Emmerin	44
2.2.2.	Champ captant d'Houplin-Ancoisne.....	45
2.2.3.	Champ captant des Ansereuilles	46
2.2.4.	Champ captant de Salomé	47
2.3.	Contexte de la zone d'étude	48
2.4.	Hydrogéologie du site d'étude	50
Chapitre . 3 :	Démarche méthodologique	53
3.1.	Traitement de données de 65 forages	54
3.2.	Campagne de prélèvements sur 20 forages choisis	55
3.3.	Choix de 5 points d'eau pour un suivi mensuel	55
3.4.	Prélèvement et analyse de la phase aqueuse	55
3.4.1.	Conditions de prélèvement des échantillons	55
3.4.2.	Analyses chimiques et isotopiques	56
3.4.3.	Datation des eaux	58
3.4.4.	Prélèvements et analyses des matériaux rocheux (carrières, carottages, sédiments)	59
TROISIEME PARTIE	67	
Chapitre . 4 :	Hydrodynamique et caractérisation de la phase aqueuse	68
4.1.	Phase 1 : Analyse des données.....	69
4.1.1.	Analyse des concentrations en sélénium	69
4.1.2.	Analyse en composante principales.....	70
4.1.3.	Relations sélénium et nitrates.....	71
4.1.4.	Sélection de vingt points d'eau	74
4.2.	Phase 2 : Qualité des eaux des vingt captages	75
4.2.1.	Faciès hydrogéochimique des eaux : Diagramme de Piper.....	76
4.2.2.	Relation inter-éléments	77
4.2.3.	Rapports élémentaires	81
4.2.4.	Cas particulier du sélénium	83
4.2.5.	Les isotopes stables de la molécule d'eau	86
4.2.6.	Les isotopes stables des sulfates.....	87
4.2.7.	Rapport isotopique du strontium.....	89
4.2.8.	Datation des eaux	90
4.2.9.	Synthèse sur la phase 2.....	92
4.3.	Phase 3 : suivi mensuel chimique et piézométrique.....	93
4.3.1.	Présentation des captages d'eau suivis.....	93
4.3.2.	Résultats des analyses chimiques des eaux	95
4.3.3.	Résultats des données isotopiques	101
4.3.4.	Datation des eaux	105
4.3.5.	Analyse du sélénium dans les eaux de surface	106
4.3.6.	Synthèse	107
Chapitre . 5 :	Etude des matériaux rocheux.....	109
5.1.	Caractérisation des matériaux des carrières	110

5.2.	Caractérisation des carottages réalisés	110
5.2.1.	Description lithologique des carottages réalisés.....	111
5.2.2.	Caractéristiques physiques et chimiques des matériaux rocheux prélevés.....	116
5.2.3.	Résultats des extractions sélectives	119
5.3.	Résultats des analyses des sédiments	123
5.4.	Synthèse	124
QUATRIEME PARTIE		126
Chapitre . 6 : Modèle conceptuel de la mobilisation du sélénium.....		127
6.1.	Rappels des résultats.....	128
6.2.	Caractérisation hydrogéochimique des eaux souterraines	128
6.3.	Relations entre la géologie et les évolutions de la nappe de la craie.....	129
6.3.1.	Champ captant d'Emmerin	129
6.3.2.	Champ captant d'Houplin-Ancoisne.....	133
6.3.3.	Champ captant des Ansereuilles	140
6.3.4.	Champ captant de Salomé	146
6.3.5.	Cas Particuliers	149
6.4.	Modèle conceptuel de la mobilisation du sélénium dans le sud de Lille.....	152
Conclusion générale		157
Bibliographie.....		160
Liste des figures.....		170
Liste des tableaux.....		174
Annexes		175
Annexe 1 : Matrices de corrélations sélénium et industries		176
Annexe 2 : Méthodes d'analyses des eaux (BRGM).....		177
Annexe 3 : Coupe géologique des forages : A24, A13, H4, H11 et S3		178
Annexe 4 : Méthodes d'analyses des sédiments (LMCU).....		183
Annexe 5 : Méthodes d'analyses des matériaux rocheux (BRGM)		184
Annexe 6 : Statistiques partielles des concentrations en sélénium durant 11 ans		185
Annexe 7 : Données brutes de la campagne de juin 2011 sur 20 forages.....		186
Annexe 8 : Mesures de terrain et le suivi analytique des forages		189

Annexe 9 : Résultats des matériaux rocheux des carrières	199
Annexe 10 : Résultats de la DRX et MEB	200
Annexe 11 : Résultats des analyses sur les sédiments	201
Annexe 12 : Concentrations en sélénium et niveaux statiques et dynamiques dans E1, E2, E7 et E8 de juillet 1995 à juillet 2013	203
Annexe 13 : Concentrations en sélénium et niveaux statiques et dynamiques dans H2, H3,H5, H6, H8 et H9 de janvier 2000 à janvier 2013	205

Introduction

Le sélénium (Se) est découvert en forme élémentaire en 1818 par le chimiste suédois Jöns Jakob Berzelius lors de la production de l'acide sulfurique. Il a été donné le nom de sélénium dans la ressemblance avec la déesse grecque de la lune "Selene", et en homologie avec le tellure (tellus = terre). Il appartient au groupe des chalcogènes (tableau périodique groupe 16) et il affiche ainsi un comportement chimique analogue au soufre. En conséquence, le sélénium se trouve associé naturellement aux sulfures tels que la pyrite, la chalcopyrite et la sphalérite principalement en faibles concentrations (Wiberg et al., 2001).

Le sélénium est un élément peu abondant mais il est ubiquitaire (Winkel et al., 2011) avec quatre états d'oxydation : séléniure (Se^{2-}), Se élémentaire (Se^0), sélénite (Se^{4+}) et séléniate (Se^{6+}), ainsi que plusieurs composés organiques, dans tous les compartiments de l'écosystème. Ces différents états sont dus à la température, aux réactions et aux conditions d'oxydo-réduction ainsi qu'au pH qui contrôlent sa dissolution, sa sorption et sa mobilité (Masscheleyn et al., 1989, Jayaweera et Biggar, 1996).

Cet antioxydant, fait partie des oligo-éléments qui est essentiel pour la fonction cellulaire dans la vie végétale et animale. Toutefois, un équilibre fragile doit être maintenu, car à de fortes concentrations, il devient toxique; ce qui lui confère un caractère double en fonction de sa concentration. Des malformations congénitales, des troubles de la reproduction, de la cirrhose du foie, d'un œdème pulmonaire sont autant de maladies qui peuvent résulter de la toxicité prolongée en sélénium (Lemly, 2002).

Par ailleurs, l'origine du sélénium peut être naturelle comme anthropique. Dans ce dernier cas, il peut être associé à un large spectre d'utilisation : de l'agriculture aux procédés industriels high-tech (Labbé et Christmann, 2011).

Au cours des dernières décennies, les concentrations élevées en sélénium dans les eaux souterraines et les eaux de surface sont devenues une préoccupation mondiale (Haygarth, 1994). Cette problématique a été traitée par de nombreux chercheurs sous différentes conditions de re-largage.

Dans le cas d'une origine naturelle, à Kesterson National Wildlife Refuge, Californie, Etats-Unis, un empoisonnement causant des déformations embryonnaires et la mort des oiseaux aquatiques sauvages a été attribué à une contamination par le sélénium (Presser et Ohlendorf, 1987; Benson et al., 1993; Presser, 1994). En Argentine, des concentrations de $48 \mu\text{g.l}^{-1}$ ont été mesurées dans les eaux d'un lac qui résulte d'une eau alcaline drainant des régions volcaniques (Malisa E.P., 2001). Selon Kunli et al. (2004), l'ardoise noire et les cendres volcaniques peuvent contenir de fortes concentrations de sélénium, c'est le cas, par exemple dans la région de Daba en Chine où les concentrations atteignent 22 et 32 mg.kg^{-1} (sachant que la moyenne mondiale n'est que de 1.6 et 1 mg.kg^{-1} respectivement dans le charbon dur et brun (Yudovich et Ketris, 2006)). En France, les eaux de consommation de l'Essonne et la Vienne ont des teneurs entre 10-20 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Pour la Vienne, le sélénium a une origine géologique naturelle par lessivage des terrains tertiaires (Douez et Bichot, 2012). D'ailleurs, la station thermale de Roche-Posay qui est

localisée à quelques kilomètres de cette zone a généré une eau très riche en sélénium (plus que $40 \mu\text{g.L}^{-1}$) (Barron et al., 2012).

D'autre part, les activités anthropiques influencent le cycle du sélénium avec des émissions atmosphériques estimées entre 37.5% et 40.6% des émissions totales de cet élément (Wen et Carignan, 2007). Les différentes activités prises en charge sont la combustion du charbon et du pétrole, la fusion des métaux non-ferreux et l'utilisation des produits agricoles.

Ces contaminations récurrentes justifient les exigences de l'OMS et celles de la Directive Cadre Européenne (98/83/CE) relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine définissant une limite de qualité pour le sélénium dans les eaux destinées à la consommation humaine à $10 \mu\text{g.l}^{-1}$. Cette concentration est reprise dans l'arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine, en France. Cette limite de qualité pour le sélénium est une exigence européenne qui ne peut être assouplie par la réglementation nationale. En cas de dépassement de cette limite, la circulaire DGS 2004/602 du 15 décembre 2004 relative à la gestion du risque sanitaire précise les conditions d'octroi d'une dérogation. La Directive Cadre sur l'Eau (2000/60/CE) exige pour les eaux souterraines de caractériser les masses d'eau d'un point de vue chimique en distinguant les éléments d'origine naturelle ou anthropique. L'arrêté d'application du 12 janvier 2010 et celui du 17 décembre 2008 spécifient la nécessité de prise en compte du fond géochimique dans la procédure d'établissement des valeurs seuils qui permettent de distinguer le bon état, de l'état médiocre des masses d'eau souterraines. Ainsi des teneurs élevées en sélénium, supérieures aux normes prises en général en tant que valeur seuil de bon état pour les eaux souterraines, doivent être étudiées afin de justifier de leur origine naturelle ou anthropique et influenceront ou non le statut de l'état chimique de la masse d'eau souterraine sur laquelle elles ont été mesurées.

Les départements du Nord et du Pas-de-Calais ont enregistré des concentrations dans la ressource dépassant les normes de potabilité ($60 \mu\text{g/l}$ dans le champ captant des Ansereuilles). Ces dépassements ont incité les pouvoirs publics et les autres acteurs concernés par les ressources en eau à mener des travaux de recherche et des investigations afin de comprendre l'origine de ces concentrations.

Le présent travail, s'inscrit dans ce cadre ; il a fait l'objet d'un partenariat de recherche entre le laboratoire de Génie Civil et Géo-Environnement de Lille-Nord de France (LGCgE), les organismes gestionnaires (syndicat mixte Noréade, la Communauté Urbaine de Lille, les Eaux du Nord) et le BRGM pour étudier la présence du sélénium dans la nappe de la craie. L'objectif de ce travail est double : localiser le fond géochimique naturel et le fond géochimique influencé par les activités anthropiques dans les forages de la région et déterminer les formations géologiques et les minéraux riches en sélénium responsables des concentrations élevées dans les eaux souterraines.

L'ensemble du mémoire se divise en quatre parties et six chapitres.

La première partie présente un état de l'art sur les origines du sélénium dans l'environnement avec une analyse des travaux réalisés sur l'élément. Puis, elle s'attarde sur la

chimie du sélénium dans l'environnement, de façon à mieux cerner sa mobilisation dans les eaux souterraines qui est dictée par plusieurs processus.

Dans la seconde partie, qui se compose de deux chapitres, nous aborderons l'objet et les méthodes. Dans un premier temps, un regard général sur le contexte géologique de la région et des sites étudiés sera exposé ; dans un second temps, nous décrirons les différentes approches mises en œuvre pour caractériser la présence du sélénium et son comportement. La méthodologie proposée comporte un volet préliminaire à base de traitements de données et d'analyses statistiques, suivie d'un volet analytique de l'eau et des matériaux rocheux. Ce dernier volet analytique comporte les analyses chimiques et isotopiques, la datation et la spéciation du sélénium dans la phase aqueuse auxquelles s'ajoutent l'analyse et l'extraction sélective du sélénium de la phase solide échantillonnée dans les différents horizons lithostratigraphiques.

La troisième partie présente l'analyse des différentes données obtenues sur les phases solides et aqueuses. Elle permettra de quantifier les valeurs de sélénium dans les niveaux sédimentaires et sous forme soluble ainsi que sa spéciation. La complexité des écoulements souterrains à l'origine des mélanges des eaux sera abordée par l'utilisation des couples chimiques et des rapports isotopiques.

La dernière partie traite l'étude conjointe des différentes relations entre l'hydrodynamique de la nappe de la craie sous influence des pompages, les variations des concentrations en sélénium et les caractéristiques physiques du milieu. Cette partie est indispensable pour déterminer les conditions de mobilisation du sélénium et d'établir une synthèse des phénomènes mis en jeu.

PREMIERE PARTIE

Etat de l'art

Chapitre . 1 :

Etat de l'art sur le sélénium

Le sélénium est un oligo-élément mais plus ou moins toxique en fonction de sa concentration et de sa spéciation. En effet, l'exposition chronique à cet élément est à l'origine de graves problèmes de santé. Afin de comprendre la présence du sélénium dans la phase aqueuse, il est important de connaître les processus biogéochimiques impliqués dans le transfert du sélénium du réservoir solide vers les eaux. Pour cela, un état de l'art de l'élément est nécessaire afin d'atteindre cet objectif.

1.1. Généralités sur le sélénium

Pour la première fois, le sélénium fut caractérisé et isolé en 1817 par le professeur chimiste suédois Jöns Jakob Berzélius ; du grec selene « lune » en raison de l'analogie de ses propriétés chimiques avec celles du Tellure dérivé de tellus « terre » (Haynes et al., 2012). Par contre sa découverte remonte au 13^{ème} siècle par deux italiens : le savant Arnold de Villanova parle dans son livre «Rosarium Philosophorium» d'un soufre rouge trouvé sur les murs des chambres dans lesquelles le soufre natif a été vaporisé et lors de son expédition en chine, Marco Polo raconte que ses chevaux perdaient progressivement leurs sabots et devenaient incapable de se nourrir et se déplacer suite à l'ingestion d'une plante nommée l'Astragalus, plante accumulatrice de sélénium, et remarque que les chevaux locaux l'évitaient (Reilly, 1996).

Dans la classification périodique de Mendeleïev, le sélénium est un non-métal de symbole « Se », de la famille des chalcogènes, du groupe de l'oxygène, de numéro atomique 34 et de masse atomique 78.96 u. Il est situé entre le soufre et le tellure dans le groupe 16 et entre le brome et l'arsenic dans la 4^{ème} période du tableau de la classification périodique (Patai et Rappoport, 1987; Zingaro et Cooper, 1974).

L'abondance du sélénium dans l'écorce terrestre est estimée à 50 ppb (50 mg/t) (Kaye, 2010). Toutefois, sa répartition géographique est extrêmement variable. A titre d'exemple, l'eau de mer contient entre 0.1 et 0.2 µg de sélénium par litre (Haynes et al., 2012). Naturellement, les gisements de sélénium sont combinés au cuivre, car il est un sous-produit de la production de cuivre. Ainsi d'un point de vue géographique, les ressources se répartissent de la manière illustrée dans la **Figure 1. 1** sur la base des données disponibles sur les divers gisements de cuivre (Labbé et al., 2011).

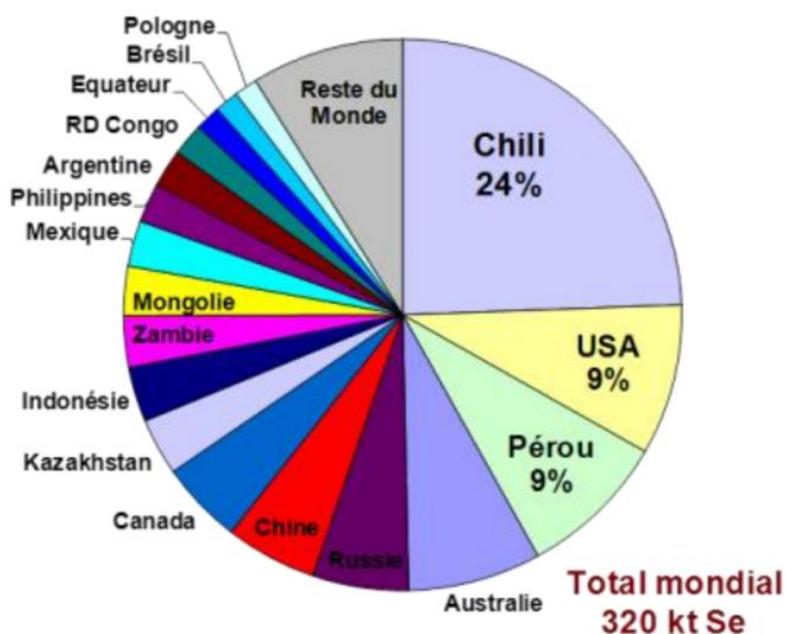


Figure 1. 1 : Répartition indicative des ressources minières potentielles en sélénium (Labbé et al., 2011)

L'USGS a publié en janvier 2013 la production mondiale de sélénium par pays. Pour exemple, le Japon et l'Allemagne se démarquent avec 650 t suivis de la Belgique avec 200 t, Russie avec 145 t, Canada avec 35 t... (George, 2013). En France, il n'y a ni exploitations minières métalliques sulfurées, ni raffineries de cuivre, ainsi pas de production de cuivre. Par contre, le gisement de cuivre de Chessy-les-Mines (69) pourrait en contenir une vingtaine de tonnes, soit 2% de la production mondiale (Labbé et al., 2011).

1.2. Sélénium dans l'environnement

La répartition du sélénium est conjuguée aux sources naturelles et aux différents processus de transport. Il se retrouve dans tous les compartiments environnementaux selon les transferts résumés par Winkel et al. (2011) dans la **Figure 1. 2**.

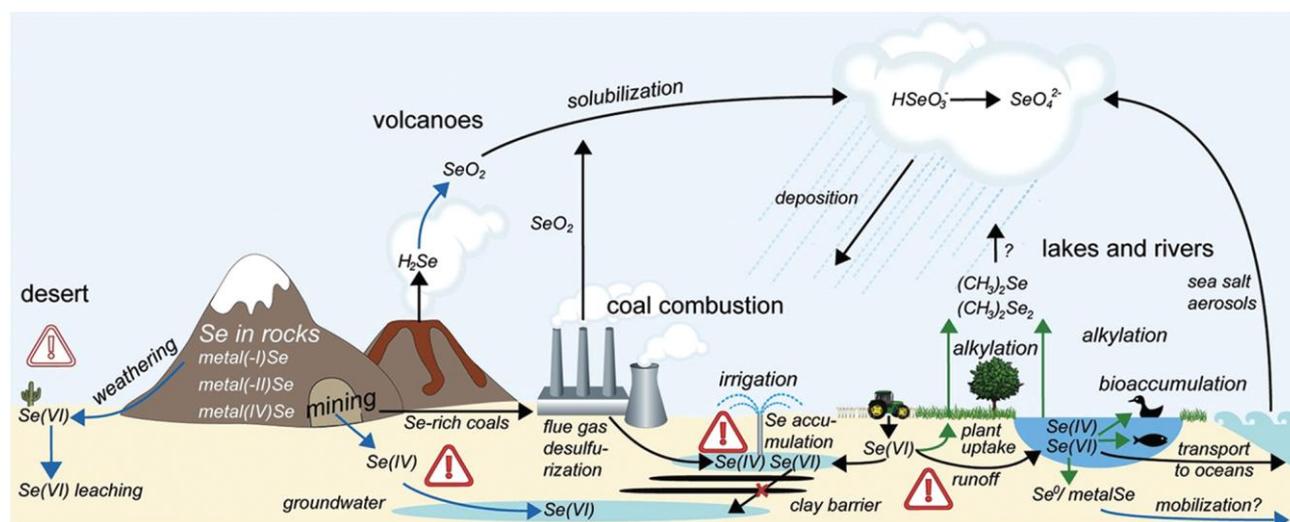


Figure 1. 2 : Schéma du cycle global du sélénium dans l'environnement (Winkel et al., 2011)

- Les flèches bleues indiquent les processus qui impliquent l'oxydation du sélénium
- Les flèches vertes indiquent des processus qui impliquent la réduction des espèces de Se
- Les symboles d'avertissement indiquent des paramètres spécifiques à l'environnement qui sont à risque de carence en sélénium (symbole d'avertissement clair) ou un excès de Se (symbole d'avertissement foncé) (Winkel et al., 2011)

Au niveau industriel, le sélénium a de nombreuses applications : l'électronique, le verre, la céramique, les pigments, les alliages en acier, le caoutchouc, en tant que catalyseurs dans la production pharmaceutique, en compléments alimentaires dans l'agriculture et dans les engrais.

En raison de son utilisation croissante, le sélénium présente un potentiel de danger pour la santé et l'environnement. En général, la voie principale d'exposition au sélénium pour la population est la nourriture, puis l'eau (sélénate principalement inorganique et sélénite de sodium) et l'air (principalement le sélénium à particules élémentaires, air de combustion de combustibles fossiles et de gaz volcanique) (Gibney et al., 2009).

1.2.1. Les origines naturelles du sélénium

1.2.1.1. La croûte terrestre

Le sélénium est naturellement présent dans la croûte terrestre à une concentration d'environ 0.09 ppm (Coughtrey et al., 1983). Il est peu abondant et variable selon le type de roche (Turekian et Wedepohl, 1961), (**Tableau 1. 1**).

Il peut ainsi être incorporé aux sulfures de fer (chalcopyrite et pyrite) dans des conditions réductrices ou sous forme élémentaire (native). De manière générale, les concentrations de sélénium présentes dans le monde entier, sont de 0.01 à 7 ppm pour les roches éruptives, de 0.1 à 6.5 ppm dans les roches métamorphiques et de 0.01 à 7 ppm dans les roches sédimentaires (WHO, 1987). Il présente également de fortes affinités avec la matière organique dans laquelle il peut atteindre des concentrations allant de 1 à 20 ppm ainsi que dans les charbons. Ces fortes concentrations ont été également mesurées dans des roches phosphatées allant jusqu'à 300 ppm (Plant et al., 2005).

Tableau 1. 1 : Distribution du sélénium dans certaines roches, de manière globale

	[Se] (ppm)	Références
Grès	0.05 – 1	[1] [2]
Argiles	0.4 – 0.6	[1]
Calcaires	0.03 – 2	[2] [3]
Calcaires carbonacés (Chine)	30	[2]
Schistes sédimentaires	0.05 – 0.06	[3]
Schiste sédimentaires (USA)	1 – 675	[3]
Schiste sédimentaires carbonacées (Chine)	206 – 280	[3]
Roches phosphatées	1 – 300	[3]

[1] (Séby, 1994) ; [2] (Simonoff et Simonoff, 1991) ; [3] (Fernández-Martínez et Charlet, 2009)

Les sols plus fortement concentrés en sélénium correspondent aux sols mal drainés localisés dans les secteurs minéralisés. A l'inverse, les concentrations relativement faibles sont observées dans les sols bien drainés dérivés des roches carbonatés et gréseuses (Plant et al., 2005). Par ailleurs, il a été estimé que dans les sols, le sélénium pouvait être présent jusqu'à 50% sous la forme organique. Sa biodisponibilité est contrôlée par des facteurs incluant le pH et les conditions d'oxydo-réduction, la spéciation, la texture du sol, la minéralogie du sol, la teneur en matières organiques et la présence d'ions compétiteurs. Les apports notables de sélénium concernent les dépôts atmosphériques provenant de l'activité volcanique, l'érosion des roches, des embruns et volatilisation de recyclage du biote. Tous ces facteurs contribuent au cycle mondial du sélénium. Il en ressort ainsi un contrôle de la géologie sur les teneurs en sélénium dans les sols.

Dans certaines formations argileuses sédimentaires, la présence du sélénium est liée à celle des oxydes de fer et d'autres phases porteuses susceptibles de l'immobiliser. On rencontre ainsi jusqu'à 600 ppm de sélénium dans les schistes noirs où le sélénium est présent sous forme de composés organiques ou adsorbés. Selon Birolleau (1987), une influence volcanique peut enrichir fortement les matériaux sédimentaires ainsi, au Paléogène (24-65 MA), une activité volcanique sous-marine a favorisé un enrichissement anormal des sédiments en sélénium avec une corrélation avec le carbone organique et le fer.

Dans des sédiments terrigènes de la côte Est du Japon contenant des matériaux volcaniques, les concentrations varient entre 0.6 et 1.6 ppm tandis que dans les argiles brunes profondes, les teneurs ne dépassent guère 0.2 ppm (Sokolova et Pilipchuck, 1973). Ces variations sont interprétées par une modification des conditions d'oxydo-réduction. Le sélénium serait très mobile dans des milieux oxydants d'où les faibles valeurs dans les argiles et presque complètement immobile dans des milieux réducteurs comme les sédiments côtiers riches en matière organique. Ce fait est confirmé par les corrélations entre le carbone organique et le sélénium même dans les couches superficielles ; tandis qu'une corrélation s'établit avec la pyrite dans les couches plus profondes. Les nodules contiennent en moyenne de 0.4-0.8 ppm de sélénium et les sédiments associés environ 0.2-0.3 ppm (Sokolova et Pilipchuck, 1973).

En France, les études de Vernoux et al. (2010) indiquent la possibilité de présence de sélénium dans les formations argileuses de l'Yprésien et les marnes de l'infra et supra Ludien. Dans la région Nord, des sols ont mis en évidence des teneurs en sélénium de l'ordre de 0.1 à 1.4 ppm (Darcheville et al., 2008) sans pour autant en préciser son origine.

1.2.1.2. Le volcanisme

Les éruptions volcaniques et la minéralisation magmatique associée sont les principales sources de sélénium dans la roche naturelle (Floor et al., 2011). Le sélénium se produit rarement dans une forme minérale pure, le plus souvent il est associé à des dépôts de sulfures, où il substitue le soufre dans le réseau cristallin (Neal, 1995). La similitude chimique élevée de sélénium et du soufre implique que le sélénium représente jusqu'à 5% de la quantité de soufre émis par les volcans sous la forme de dioxyde de soufre (SO_2), formant un flux gazeux de SeO_2 (g) à la place (Seiler, 1998).

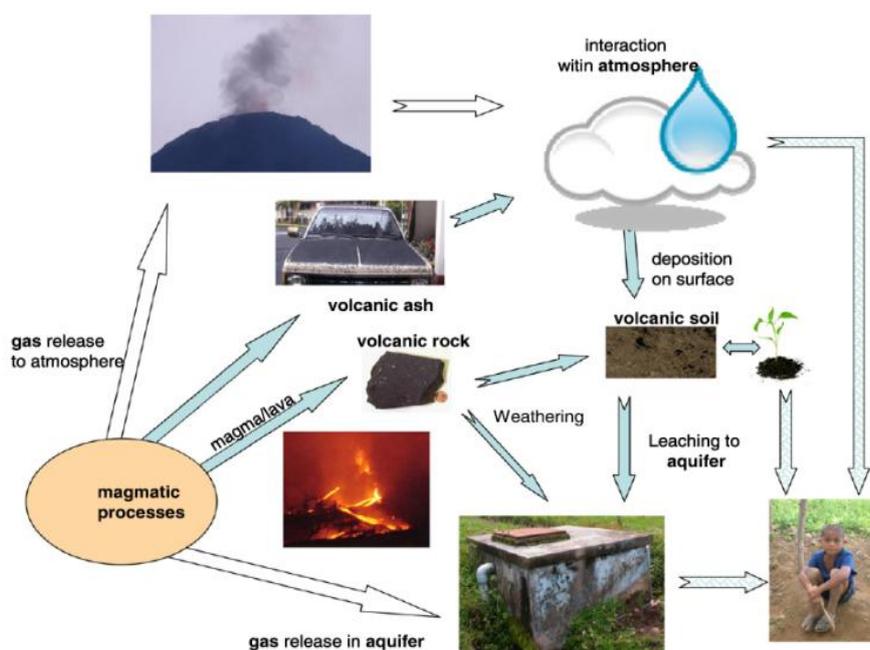


Figure 1. 3 : Les voies de transport du sélénium dans l'environnement volcanique (Floor et Román-Ross, 2012)

Le sélénium se volatilise dans le système magmatique (**Figure 1. 3**). Ainsi, un seul volcan peut libérer des dizaines de kilogrammes de sélénium par jour (Hinkley et al., 1999). Les procédés d'oxydation et de refroidissement dans l'atmosphère transforment le sélénium en sélénites (solubles) et en sélénates (solubles) (Wen et Carignan, 2007). En conséquence, l'eau de pluie à proximité des volcans pourrait être considérablement enrichie en sélénium. Par exemple à proximité de l'Etna, les concentrations des eaux de pluie ont atteint $20 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de sélénium (Calabrese et al., 2011). De plus, cette interaction entre les gaz volcaniques et l'atmosphère provoque d'énormes variations dans le pH des eaux de pluie (Aiuppa et al., 2006). Toutefois, l'impact de ce flux de sélénium sur la nappe dépend fortement des processus dans les sols (Floor et al., 2011). A titre d'exemple à Hawaï, la concentration en sélénium est élevée (6-15 ppm à Hawaï), en revanche, la faible mobilité de sélénium est enregistrée qui est imputée à l'adsorption sur les minéraux de fer et d'aluminium (Nakamaru et al., 2005).

Les formes organiques du sélénium sont similaires à celles du soufre, incluant les acides aminés et leurs dérivés. Comme le soufre, le sélénium peut subir des processus de biométhylation formant des méthyles de séléniures volatils. La plupart du sélénium dans la croûte terrestre est associé aux sulfures et en particulier aux chalcopyrites, pentlandite et pyrrhotite. Les plus fortes concentrations de sélénium ont été rencontrées dans les chalcopyrites (# 2500 ppm) et à des teneurs moindres dans la pyrite automorphe (1500 ppm). Ces minéraux précipitent à l'équilibre avec les eaux hydrothermales dans les cheminées et au cœur des dépôts. Goldsmith (1954) note que les teneurs en sélénium sont plus élevées dans les sulfures hydrothermaux de hautes températures. Ainsi, Hékinian et Fouquet (1985) observent de fortes concentrations en sélénium dans les sulfures de cuivre plutôt que dans les sulfures de zinc. La teneur en sélénium dans les sulfures de cuivre des fumées noires augmente avec la maturation et l'épaisseur de la couche de sulfure de cuivre dans le mur de la cheminée (Auclair, 1988).

1.2.1.3. L'air

Les milieux marins sont une source importante de sélénium pour l'environnement terrestre par transfert vers l'atmosphère. Une étude approfondie sur l'atmosphère et les processus de transfert du sélénium a été publiée par Wen et Carignan (2007).

Le volcanisme contribue de façon significative aux différents cycles géochimiques du sélénium, qui étant l'une des sources naturelles de sélénium dans l'atmosphère et l'hydrosphère. Cette source atmosphérique de sélénium compte pour 300-1.000 tonnes de sélénium émis dans l'atmosphère par an, ce qui est dans le même ordre de grandeur du sélénium total libéré par toutes les sources naturelles de la Terre (4500 tonnes par an) (Seiler, 1998).

Haygarth et al. (1994) ont signalé l'importance des dépôts atmosphériques comme un moyen de fertilisation des sols et des plantes au Royaume-Uni. Les auteurs ont fait remarquer que le dépôt humide a conduit à une augmentation de 15 % de la concentration en sélénium des sols au cours du siècle dernier, alors qu'il a contribué à l'absorption du sélénium à 33-82 % par les feuilles des plantes. Les dépôts sont fortement influencés par la proximité géographique d'une source d'émission, avec l'association des hauts niveaux aux zones industrielles et aux

zones côtières. Les procédés industriels comme la combustion du charbon sont des sources importantes de sélénium dans les particules atmosphériques.

Le sélénium provenant des poussières des volcans et de l'érosion à la surface de la terre participe avec 180 tonnes par an au transfert de sélénium de la terre vers l'atmosphère tandis que les sels marins contribuent à hauteur de 550 tonnes par an (Nriagu, 1989).

Les sources biogéniques terrestres et marines issues de l'activité microbienne sont une autre source principale de sélénium dans l'atmosphère sous forme de diméthylséléniure (Nriagu, 1989). Cependant, ce dernier a une durée de vie courte dans l'atmosphère, car il subit des réactions de décomposition avec l'ozone ou les nitrates et les radicaux hydroxyles (Atkinson et al., 1990).

Plusieurs facteurs influent sur le cycle de sélénium dans l'atmosphère. Ainsi, la teneur en eau du sol peut influencer fortement la volatilisation du sélénium en raison de la forte solubilité du diméthylséléniure dans l'eau et l'humidité du sol diminue le taux de diffusion gazeuse dans le sol (Zhang et Frankenberger, 1999). D'autres facteurs de sol sont connus pour affecter le taux de volatilisation diméthylséléniure, il s'agit de : la température, le pH et l'état redox (Frankenberger et Karlson, 1994). Ces facteurs du sol contrôlent directement l'activité microbienne et par conséquent le processus de biométhylation du sélénium. La méthylation microbienne est responsable de la volatilisation du sélénium volatilisation à partir de la Terre vers l'atmosphère. Ce processus est influencé par la biodisponibilité du sélénium, les sources de carbone, la disponibilité de l'oxygène et de la température, comme le montre Haygarth (1994).

1.2.1.4. L'eau de surface

Les concentrations en sélénium dans les eaux de surface, marines, continentales et les précipitations sont rarement supérieures à $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ en milieu non contaminé (Conde et Sanz Alaejos, 1997). Sa large utilisation dans les activités humaines peut mener à une augmentation de sa concentration.

Dans les eaux de surface, rivières et lacs, les Se(VI) sont faiblement adsorbés sur les oxydes et les argiles à pH neutre. Ainsi, l'oxydation de Se(IV) en Se(VI) entraîne une mobilité du sélénium persistante dans les eaux. De fortes concentrations seront ainsi rencontrées dans les eaux de drainage issues des secteurs agricoles arides ou bien dans les secteurs présentant des roches sélénées (Black shales). Dans les lacs, on note également des facteurs d'enrichissement liés à l'évaporation (Plant et al., 2005).

Dans la vallée de San Joaquin (Californie) et dans le Punjab (Inde), des enrichissements en sélénium de l'eau ont été constatés par l'interaction roche – eau, l'irrigation avec les eaux souterraines riche en sélénium et la contamination des eaux de surface (Deverel et Gallanthine, 1989; Dhillon et Dhillon, 2003a; Dhillon et Dhillon, 2003b; Dhillon et al., 2005; Dhillon et al., 2008; Díaz et al., 2013; Saiki et al., 1992).

Les flux des séléniures méthylés volatils d'origine biologique dans les océans sont nettement supérieurs à ceux provenant de la surface de la Terre (Wen et Carignan, 2007). Selon Tessier et al. (2002), les séléniures méthylés liés aux algues ont été trouvés dans l'atmosphère en trois grands estuaires européens ; la Gironde (France), le Rhin (Pays-Bas) et l'Escaut (France/Belgique/Pays-Bas).

Les valeurs de sélénium dans les cours d'eau évoluent entre 0.01 à 7.63 mg.L⁻¹ (sauf trois valeurs aberrantes atteignant 15 mg.L⁻¹), avec une valeur médiane de 0,34 mg.L⁻¹. Les données de sélénium ont tendance à être corrélées avec l'arsenic, le molybdène, l'antimoine, l'uranium et le vanadium. La carte de répartition du sélénium dans les eaux de surface (**Figure 1. 4**) montre des flux de sélénium influencés par les effets climatiques et par un contrôle géologique (sédiments glaciaires, dépôts quaternaires, évaporites gypseuses, gisements de minéraux) (De Vos et al., 2006; Salminen et al., 2005).

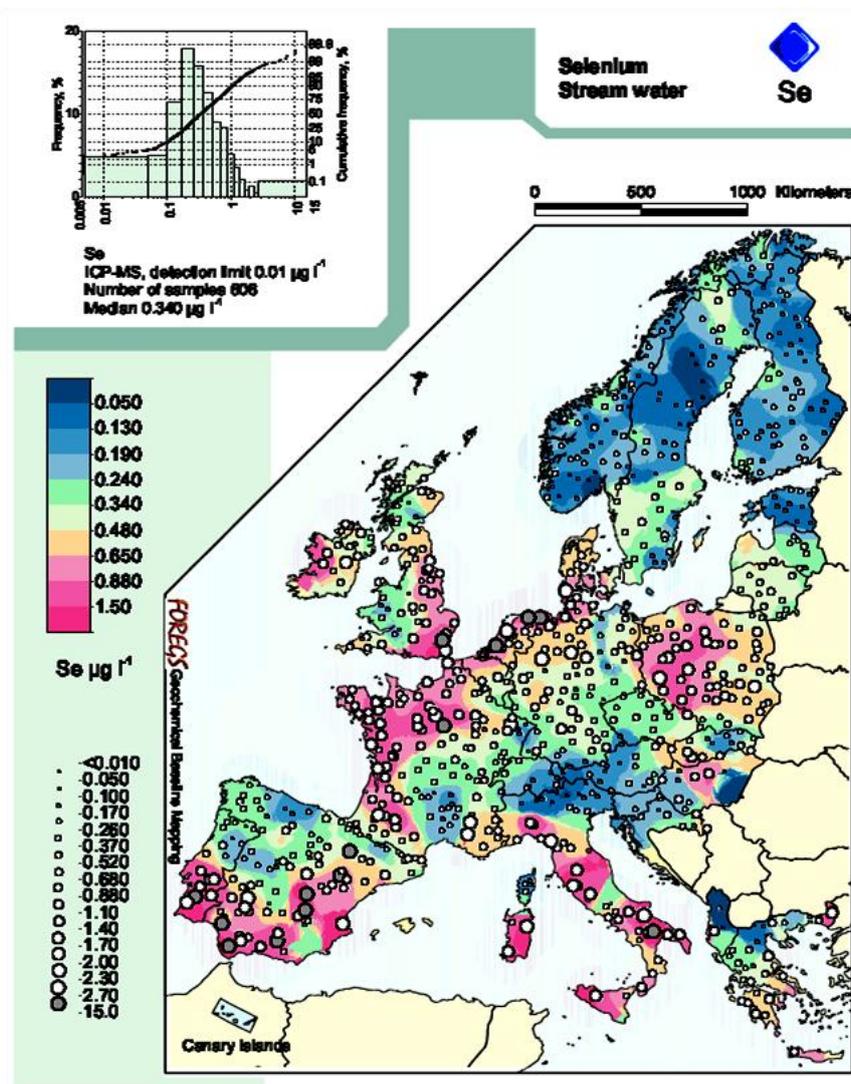


Figure 1. 4 : Teneurs en sélénium dans les eaux de surface en Europe
(De Vos et al., 2006; Salminen et al., 2005)

1.2.1.5. Les eaux souterraines

Comme dans le cas des eaux de surface, les concentrations de sélénium dans les eaux souterraines sont généralement faibles et inférieures aux limites de détection analytiques. Les concentrations tendent à être plus élevées dans les eaux souterraines bien oxygénées en raison de la forte mobilité du Se(VI) qui est moins sensible à l'adsorption par des oxydes métalliques que Se(IV). Le sélénium élémentaire est également instable dans des conditions oxydantes. Les

concentrations importantes en sélénium ont été rencontrées dans des eaux souterraines des régions arides et semi-arides en raison de l'évaporation (Plant et al., 2005).

Des concentrations très élevées (jusqu'à $1300 \mu\text{g.L}^{-1}$) ont été signalées dans des puits peu profonds dans la partie supérieure du bassin versant du fleuve du Colorado, Utah (Engberg, 1999). Un autre exemple est le fleuve du Colorado au niveau de l'Arkansas, où un modèle conceptuel de transport du sélénium lors de l'irrigation d'un système cours d'eau – aquifère a été établi (Figure 1. 5).

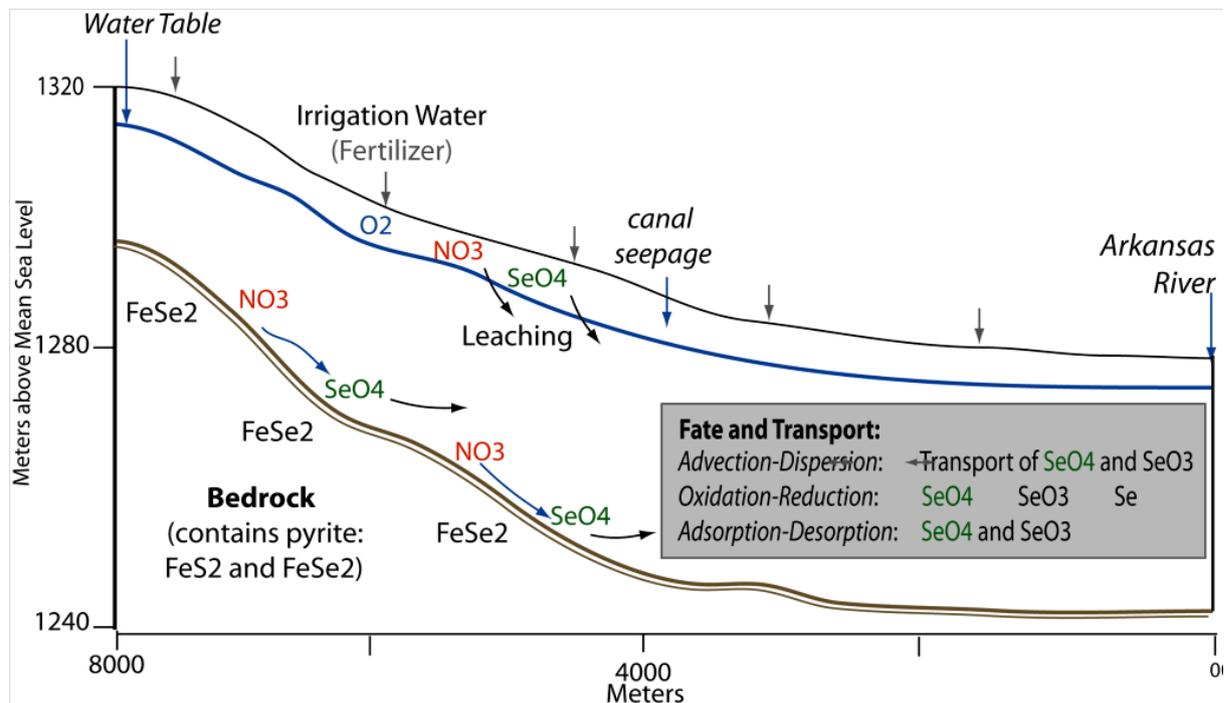


Figure 1. 5 : Modèle conceptuel de la mobilisation et le transport du sélénium dans un système aquifère – cours d'eau avec irrigation (Bailey et al., 2009)

Les oxydants tels que l'oxygène dissous et les nitrates, amenés par une recharge par l'irrigation et le canal d'infiltration, mobilisent le sélénium de schiste (substratum) dans ce modèle conceptuel d'un aquifère avec un système redox sensible. Les espèces dépendant de l'environnement redox sont soit réduites à des formes immobiles ou transportées à travers l'aquifère peu profond (Bailey et al., 2009).

Deverel et Fujii (1988) ont signalé des concentrations de l'ordre de $1\text{-}2000 \mu\text{g.L}^{-1}$ dans les eaux souterraines peu profondes des aquifères alluvionnaires des chaînes côtières près des réservoirs de Kesterson en Californie. Dans la province de Cordoba en Argentine, des concentrations en sélénium allant jusqu'à $24 \mu\text{g.L}^{-1}$ ont été trouvées dans des eaux souterraines oxydées. Les concentrations sont en corrélation positive avec la salinité (Nicolli et al., 1989).

D'autres exemples peuvent illustrer l'enrichissement des eaux souterraines en sélénium. Dans la vallée de Soan-Sakesar du Punjab au Pakistan, la concentration moyenne de sélénium dans les eaux souterraines est de $62 \mu\text{g.L}^{-1}$. Une corrélation positive entre la salinité et la concentration en sélénium est mise en évidence (Afzal et al., 2000). Les aquifères de l'Etna sont la seule ressource en eau pour environ un million d'habitants de la région. Des concentrations

allant jusqu'à $66 \mu\text{g.L}^{-1}$ ont été signalées, ce qui est au-dessus de la norme de potabilité ($10 \mu\text{g.L}^{-1}$). Plusieurs études de Giammanco et al. (1998; 2008; 1996) , Aiuppa et al. (2000; 2006) et Brusca et al, (2001) ont identifié trois principales sources des éléments traces dans les aquifères de l'Etna: le lessivage du basalte qui abaisse le pH de l'eau, les processus de mélange entre les saumures passant dans le sous-sol sédimentaire de l'Etna et la contamination des eaux usées urbaines et des eaux agricoles. Auxquelles s'ajoute une contribution de l'eau de pluie.

1.2.1.6. La chaîne alimentaire

Le sélénium est un oligo-élément essentiel pour de nombreux organismes, mais il est également toxique à des fortes concentrations. Plusieurs formes d'apport en sélénium sont possibles, rendant son métabolisme assez complexe. Présent à l'état naturel dans les sols et les roches, le sélénium se retrouve dans la chaîne alimentaire via les végétaux dans lesquels il s'accumule et les animaux qui les consomment. La plante, absorbe le sélénium dans le sol sous forme de sélénite ou séléniate, synthétise les acides sélénoaminés et peut prendre des formes organiques du sélénium présent dans le sol (Lyons et al., 2007). Les aliments les plus riches en sélénium sont : les noix du Brésil (Vonderheide et al., 2002), les extraits de moutarde indienne, de tournesol et de lupin blanc (Ximenez-Embun et al., 2004), l'ail, les oignons, les bouquets de brocoli, les choux, les poireaux sauvages (Whanger, 1989) et les céréales. Quant au blé est considéré comme l'accumulateur le plus efficace de sélénium dans les cultures de céréales : Blé > riz > maïs > Orge > avoine (Broadley et al., 2006; Lyons et al., 2003)..

Le corps humain absorbe facilement les composés du sélénium organique (par exemple, les acides sélénoaminés) et les rend disponibles en cas de besoin dans le corps. Le sélénium dans l'eau potable est généralement sous la forme de séléniate de sodium inorganique et sélénite de sodium; ces formes de sélénium sont également faciles à absorber par le tube digestif. Le corps humain peut modifier ces composés de sélénium inorganiques dans des formes qu'il peut utiliser. Le sélénium dans l'air peut également entrer dans notre corps par voie respiratoire (ATSDR, 2003).

La majorité du sélénium qui intègre le corps le quitte généralement dans les 24 heures. Au-delà de ce que le corps a besoin, le sélénium repart principalement dans les urines mais aussi dans les selles et la respiration. La quantité qui s'accumule dans le corps dépend de la forme chimique du sélénium ingérée. Il s'accumule principalement dans le foie et les reins, mais aussi dans le sang, les poumons, le cœur, les testicules, les ongles et les cheveux (Lyons et al., 2007).

1.2.2. Les origines anthropiques du sélénium

En 2008, pour une consommation mondiale totale de sélénium estimée à 2693 tonnes, les données sur la répartition des usages de sélénium selon les secteurs sont présentées dans la **Figure 1. 6**.

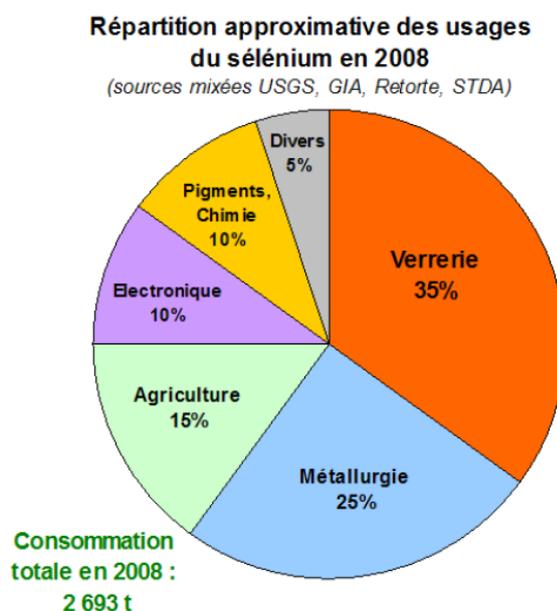


Figure 1. 6 : Répartition approximative des usages du sélénium en 2008
(Labbé et Christmann , 2011)

Les secteurs représentatifs correspondent à l'industrie du verre (décoloration et coloration), la métallurgie, l'agriculture (engrais, alimentation de bétail), les composants électroniques (dont photorécepteurs, photovoltaïque), les pigments et autres (chimie, pharmacie, divers).

1.2.2.1. Les usages industriels

Dans l'industrie, le sélénium est principalement utilisé pour ses qualités photovoltaïques et photoconductrices. Sa large utilisation dans les activités humaines provoque une augmentation de sa concentration dans l'environnement. La nature des rejets industriels dépend de celle de l'activité industrielle (**annexe 1**) (Chery, 2006). Le facteur d'enrichissement de la biosphère est de 17, ce qui signifie que le cycle du sélénium est très fortement anthropisé en comparaison avec l'arsenic (1.7) ou le cadmium (9.6) (Haygarth, 1994).

Les sources anthropiques les plus importantes de sélénium sont les activités métallurgiques et la combustion de charbon. Comme énoncé précédemment, les roches d'origine organique sont très riches en sélénium et leur combustion est à l'origine de la contamination ponctuelle en sélénium. A titre d'exemple, il convient de citer le cas du village de Huabei (Chine) dans les années 1958, pour lequel le charbon est devenu le principal combustible avec l'épuisement des produits forestiers. Ce charbon contenait jusqu'à 5000 µg de sélénium/g. L'intoxication par le sélénium s'est produite principalement en raison de quatre facteurs: la nourriture était cuite à la flamme de la combustion du charbon; le maïs a été séché sur cette même flamme nue; les gens respiraient des grandes quantités de fumée qui contenaient du sélénium volatilisé et le charbon a été brûlé sur les champs comme source d'engrais (Whanger, 1989).

Cette contamination peut s'illustrer par quelques exemples. Dans les années 1940-1970, sur le sol de Park Grass (Rothamsted, UK), les fortes teneurs en sélénium dans le milieu étaient associées à la combustion du charbon (Haygarth, 1994). Entre 1987 et 1993, aux Etats-Unis, les procédés industriels d'extraction de cuivre sont à l'origine de l'émission de plus de 460 tonnes de sélénium (Fordyce, 2005).

1.2.2.2. Les usages agricoles

Dans le cycle global du sélénium, cet élément est bioaccumulé dans l'ensemble des organismes végétaux ou animaux qui interviennent dans le transfert du sélénium du système sols/eaux à l'atmosphère. Le sélénium a été utilisé comme additif dans des engrais pour enrichir les cultures pour l'alimentation du bétail afin de lutter contre des maladies. En effet, le sélénium est un constituant trace des fertilisants phosphatés et des fongicides. D'ailleurs, en France, la présence de sélénium et d'autres éléments (cadmium, Chrome) dans les engrais minéraux est principalement due aux engrais phosphatés qui contiennent des impuretés présentes de façon naturelle dans les matières premières (phosphates). L'utilisation des engrais représente un grand pourcentage d'apport en sélénium sur les sols agricoles par rapport aux utilisations des déjections animales et les retombées atmosphériques (**Figure 1. 7**). Les sols agricoles français reçoivent en moyenne 89 tonnes / an de sélénium avec un minimum de 14 tonnes et un maximum de 375 tonnes. La teneur en sélénium est variable en fonction de la situation géographique du gisement exploité (ADEME, 2007).

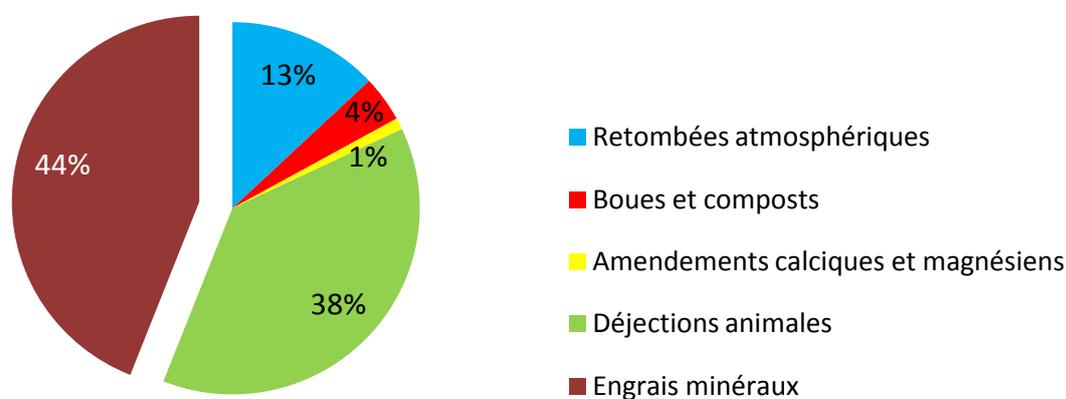


Figure 1. 7 : Sources de contamination en sélénium entrant dans les sols agricoles en France (ADEME, 2007)

Dans les zones de grandes cultures, les engrais minéraux jouent un rôle primordial dans l'enrichissement des sols agricoles par les éléments traces métalliques, en particulier pour le cadmium, chrome et le sélénium. Les grandes cultures se localisent plutôt dans le Nord (bassin parisien, Picardie) et dans l'Ouest (bassin aquitain et Bretagne) (**Figure 1. 8**).

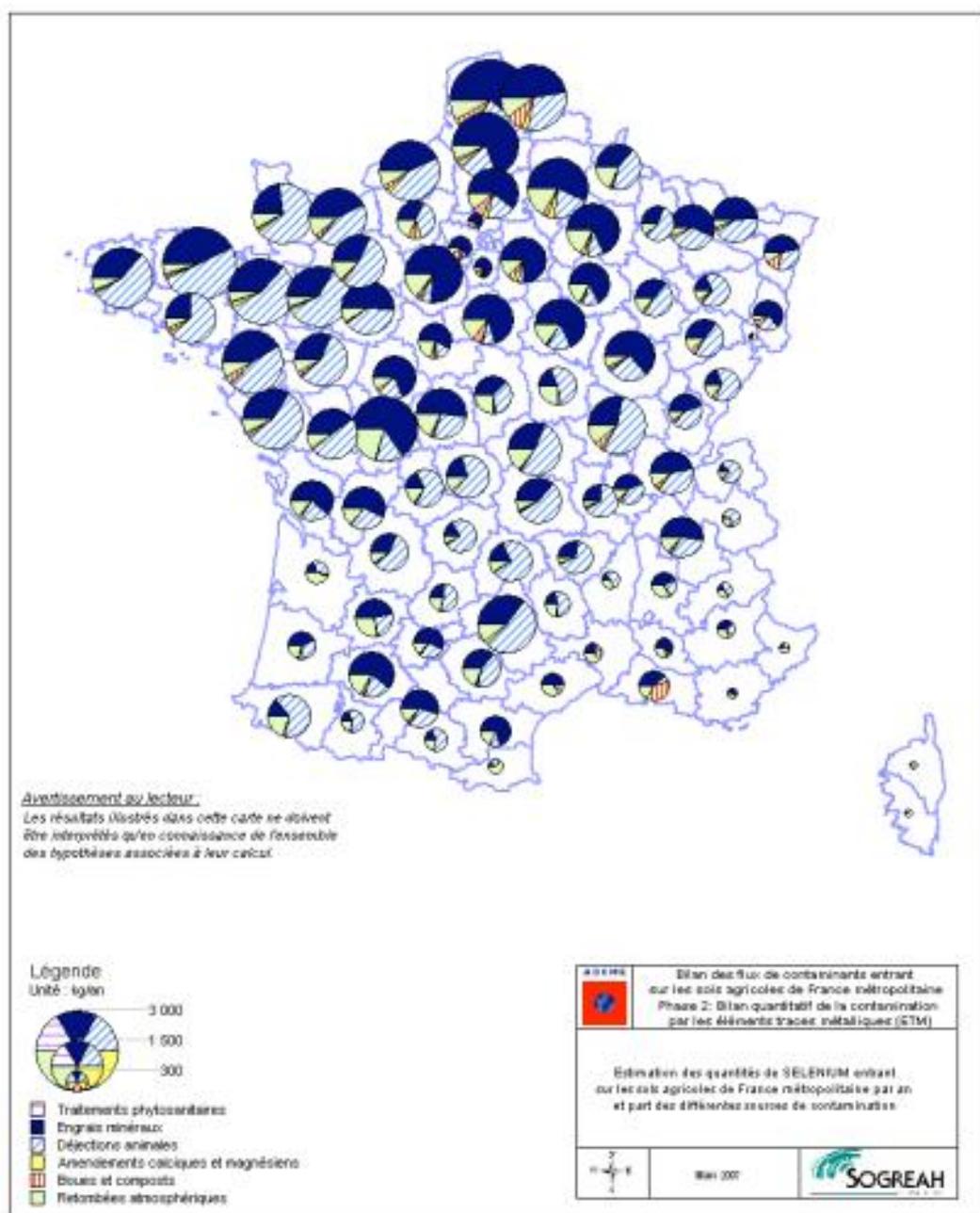


Figure 1. 8 : Carte des quantités de sélénium entrant sur les sols agricoles des départements français (ADEME, 2007)

Cet apport peut également être fait sous forme d'épandage de boue de stations d'épuration (environ 1 ppm de sélénium) ou de fumier (Plant et al.2005).

Les flux et les métabolismes de sélénium dans une plante sont résumés dans la **Figure 1. 9**. Les plantes vivent en symbiose avec une multitude de bactéries et de champignons, ces derniers pouvant aussi métaboliser le sélénium (Pilon-Smits et Quinn, 2010).

Les quantités de sélénium bio-disponibles pour les plantes dépendent de la concentration de sélénium dans les sols et aussi de sa spéciation qui est influencée par le pH et le potentiel redox du milieu, ainsi que par les paramètres du sol (Zhao et al., 2005).

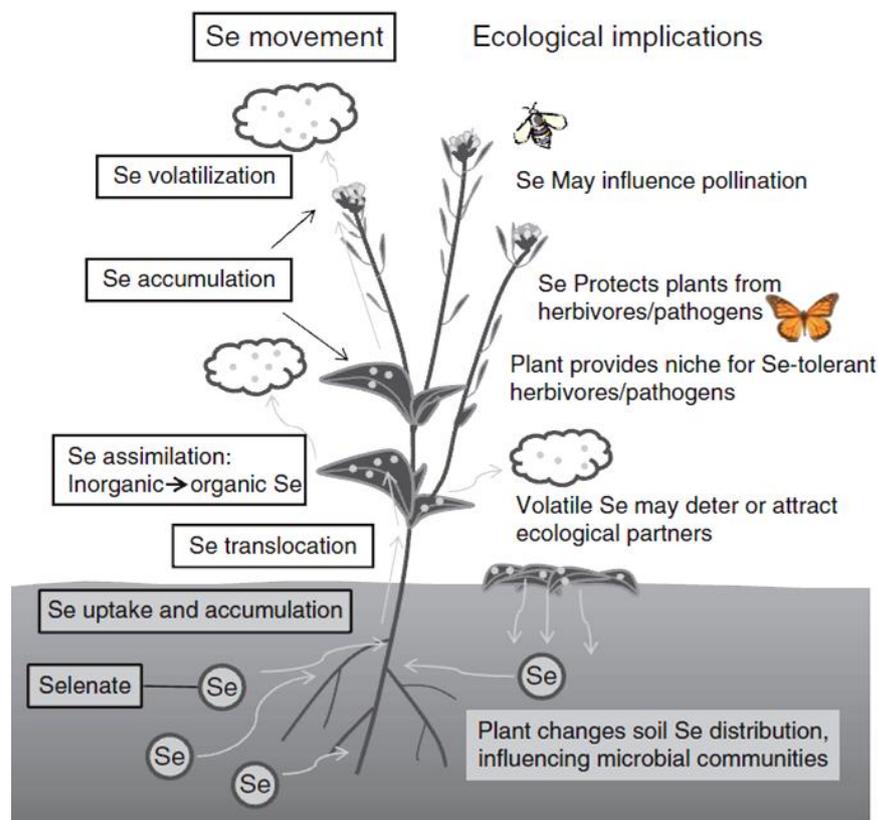


Figure 1. 9 : Vue générale du transport et du métabolisme de sélénium par les plantes (côté gauche) et leurs implications écologiques (côté droit) (Pilon-Smits et Quinn, 2010)

L'axe "sol-plante-animal-produits animaux" enrichit les aliments destinés à l'alimentation humaine en sélénium ; en Belgique, où les sols sont carencés en sélénium (Cabaraux et al., 2004) et en Nouvelle-Zélande, où des faibles concentrations en sélénium ont été observée dans l'alimentation humaine (Thomson et Robinson, 1980).

1.3. Impact du sélénium sur la santé

1.3.1. Rôles physiologiques du sélénium

Le sélénium fait partie des oligo-éléments, c'est-à-dire « un élément chimique nutritif indispensable au métabolisme » (Baudat Longchambon, 1990). Le sélénium est un antioxydant, c'est-à-dire « une substance capable de s'opposer ou de contrôler l'accumulation au niveau cellulaire de radicaux libres ce qui lui permet d'agir en tant que moyen de défense contre les dérivés actifs de l'oxygène (Galan et al., 1997).

L'absorption du sélénium alimentaire a lieu principalement dans l'intestin grêle, où 50 à 80% du sélénium est absorbé. Les formes organiques de sélénium sont plus facilement absorbées que les formes inorganiques. Les composés du sélénium à partir des plantes sont généralement plus biodisponibles que ceux des animaux, et en particulier du poisson. La biodisponibilité du sélénium à partir de l'eau (principalement séléniates inorganique) et des suppléments est inférieure à celle de la nourriture. La biodisponibilité globale de sélénium de l'alimentation dépend d'un certain nombre de facteurs, y compris l'état du sélénium, de la

composition lipidique et les métaux. Les formes inorganiques de sélénium sont transportées passivement à travers la bordure en brosse intestinale, alors que les formes organiques (sélénométhionine et séléncystéine) sont activement transportées. En arrivant à la circulation sanguine, le sélénium est transporté en grande partie par les protéines (surtout très basse densité β -lipoprotéine avec une petite quantité lié à l'albumine) (Gibney et al., 2009).

Les réponses de l'organisme face à un élément dépendent de sa concentration mais également de sa spéciation. Ce second paramètre a été jusqu'à présent peu étudié (essentiellement en raison de verrous analytiques) malgré son importance vis-à-vis des effets toxiques qu'il peut provoquer sur les organismes (Simonoff et Simonoff, 1991).

1.3.2. Besoin nutritif et écotoxicité

Le sélénium a attiré un certain intérêt, car il s'agit d'un nutriment essentiel pour les humains dans une gamme limitée de l'apport quotidien, mais il va se transformer en une toxine à des quantités élevées. Chez les humains et d'autres organismes, la gamme de concentration entre essentialité et toxicité est étroite, d'où sa désignation comme «toxine essentiel» (Lenz et Lens, 2009).

Le sélénium a une activité anti-cancérogène (Ravoori et al., 2010) ; il est un agent préventif de maladies inflammatoires (Ducros et Favier, 2004) ; il empêche également les effets des métaux lourds toxiques (Araúz et al., 2008), en particulier la toxicité de l'arsenic. Plusieurs études ont montré que le sélénium à des bas niveaux dans les sols pourrait être un facteur à l'origine de certaines maladies comme le cancer, la sclérose cardio-vasculaires, la cirrhose, le diabète, etc... (Oldfield, 1991) (LEDERER, 1986; Simonoff et Simonoff, 1991; SIMONOFF M., 1991). Afin d'accroître les niveaux de sélénium alimentaires, du séléniate de sodium a été ajouté aux engrais en Finlande (Alfthan et al., 1995). En Chine, certaines régions ayant un faible niveau de sélénium dans les sols avaient des taux de prévalence élevée de juvéniles endémique cardiomyopathie (maladie de Keshan) et un type d'arthrose (Maladie de Kashin-Beck), qui peut être corrigé et empêché par une supplémentation en sélénium (Césarini, 2004) ; (Alfthan et al., 1995).

Le sélénium est un oligoélément pour les humains et les animaux (Tinggi, 2003). Il est notamment incorporé dans l'acide aminé séléno-cystéine intervenant dans le site actif d'un grand nombre d'enzymes impliquées dans la lutte contre le stress oxydatif (glutathions peroxydases), dans le métabolisme hormonal de la thyroïde (enzymes déiodinases) ou encore dans le contrôle redox des réactions intracellulaires (thiorédoxines-réductases) (Rayman, 2000).

Pour un adulte en bon état physiologique, la dose de sélénium varie entre 55 et 70 $\mu\text{g}\cdot\text{j}^{-1}$. Pour une personne carencée, la consommation est moindre de 30 $\mu\text{g}\cdot\text{j}^{-1}$ (Ducros et Favier, 2004; WHO, 1996). Par contre, la toxicité du sélénium peut conduire à la perte des cheveux et des ongles et des perturbations du système nerveux et systèmes digestifs chez les animaux et les humains, ainsi qu'une mauvaise croissance et le taux de reproduction chez les animaux (Hartikainen, 2005; Plant et al., 2005). Un empoisonnement chronique des plantes, des animaux et des êtres humains a été signalée dans nord-ouest de l'Inde (Dhillon et al., 2005), et dans certaines parties de la Chine.

Ces carences peuvent entraîner des maladies cardiovasculaires et neuro-dégénératives (maladies de Keshan ou de Kashin-Beck), qui ont été responsables de la mort de 10 millions d'habitants de la province d'Heilongjiang (Chine) en un siècle (Tan et al., 2002). Une analyse de Se dans des sols de cette région a montré un appauvrissement important et donc un apport alimentaire journalier ($\leq 10 \mu\text{g}\cdot\text{j}^{-1}$) (Peng et al., 1992). A partir de 1978, une supplémentation en sélénite de sodium a permis l'éradication presque totale de la maladie (Cheng et Qian, 1990).

A l'opposé de ces quelques exemples démontrant le caractère essentiel du sélénium, sa toxicité dans l'environnement a déjà été montrée. Par exemple, aux Etats-Unis, dans la réserve naturelle «Kesterson Reservoir » (Vallée de San Joaquin, Californie), des baisses de la reproduction, des malformations et des cas de mortalité ont été mis en évidence sur les animaux (poissons, oiseaux) et ont été corrélées aux fortes teneurs en Se dans les sols ($>5 \text{ ppm}$) et les eaux ($\approx 330 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) (Hamilton, 2004; Lemly, 2002; Wu, 2004).

Compte tenu de l'effet contrasté de l'impact de sélénium sur la santé, à savoir, élément vital pour l'organisme jusqu'à un certain seuil, nous présentons dans ce qui suit les lois et le comportement et qui régissent les concentrations en sélénium dans l'eau de consommation.

1.4. Le sélénium dans l'eau potable

1.4.1. Réglementation pour le sélénium dans les eaux de consommation

Les exigences de qualité de la directive 98/83/CE relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine, fondées en particulier sur les évaluations menées par l'Organisation Mondiale de la Santé, sont transposées en droit français dans le code de la santé publique. Cette directive définit une limite de qualité pour le sélénium dans les eaux destinées à la consommation humaine à $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

En 2003, le Code de la Santé Publique (CSP) intègre le décret n°2001-1220 du 20 décembre 2001 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux minérales. Ce décret provient de la transposition de la directive européenne 98/83/CE du 3 novembre 1998. Cette concentration est reprise dans l'arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine, en France. Cette limite de qualité pour le sélénium est une exigence européenne que la réglementation nationale ne peut assouplir.

La circulaire DGS 2004/602 du 15 décembre 2004 relative à la gestion du risque sanitaire en cas de dépassement des limites de qualité des eaux destinées à la consommation humaine précise les conditions pour le paramètre sélénium : « en cas de dépassement de la limite de qualité ($10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), une dérogation peut être octroyée sous conditions. Pendant la période dérogatoire, une teneur maximale en sélénium dans l'eau comprise entre 10 et $40 \mu\text{g}/\text{l}$ peut être admise. Toutefois, l'octroi d'une dérogation doit impérativement être accompagné :

- d'une restriction de l'usage de l'eau pour l'alimentation des enfants (moins de 4 ans) lorsque les teneurs en sélénium sont supérieures à $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,
- d'une recommandation à la population, de reconsidérer la consommation de compléments alimentaires à base de sélénium lorsque l'eau de distribution publique est utilisée pour des usages alimentaires... ».

Pour des teneurs en sélénium dans l'eau d'alimentation comprises entre 40 et 70 $\mu\text{g.L}^{-1}$, la demande de dérogation est soumise aux instances nationales d'expertise (ANSES). En cas de présence de sélénium à des teneurs supérieures à 70 $\mu\text{g.L}^{-1}$, aucune dérogation ne peut être accordée. La population est informée par la personne responsable de la production et de la distribution d'eau de ne pas utiliser l'eau du réseau public pour les usages alimentaires.

En tout état de cause, une dérogation ne peut être que temporaire (durée de 3 ans renouvelable au maximum 2 fois) et subordonnée, notamment, à la mise en place d'un plan d'actions pour réduire la teneur en sélénium en-deçà de 10 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Pour un usage industriel, les concentrations en sélénium dans les eaux ne sont pas spécifiquement limitées.

1.4.2. L'eau potable et le sélénium

Le sélénium pose rarement un problème de santé publique. La concentration en sélénium en France dans les eaux de surface et les eaux souterraines est très basse, souvent inférieure à 1 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Ainsi, les valeurs seront basses dans les eaux de consommations provenant de ces eaux naturelles avec quelques exceptions dans les cas de contamination de l'environnement. Dans certaines régions exceptionnelles du monde, la teneur en sélénium dans les eaux souterraines utilisées pour la consommation humaine peut atteindre 10-20 $\mu\text{g.L}^{-1}$, avec des concentrations qui peut atteindre les centaines de $\mu\text{g.L}^{-1}$ (Vinceti et al., 2013).

Les eaux minérales contiennent généralement peu de sélénium avec seulement quelques ng/l (Yanardag et Orak, 2001).

La source de sélénium trouvé dans les eaux souterraines est généralement d'origine géologique, bien que le sélénium peut aussi être d'origine anthropique comme dans le cas où les rejets sont issus des centrales de charbon, des mines, des installations industrielles et de l'agriculture (Wu, 2004).

Le sélénium détecté dans les eaux souterraines et les eaux de surfaces (donc dans l'eau de consommation) est sous la forme inorganique, généralement sélénium (VI) avec des conditions alcalines et oxydé ordinaires (Hu et al., 2009; Kumar et Riyazuddin, 2011; Vinceti et al., 2013).

En France, les plus fortes valeurs en sélénium dans les eaux souterraines sont mesurées à la Roche-Posay, sources Duguesclin, St-Savin et Radegonde où les concentrations varient entre 35 et 60 $\mu\text{g.L}^{-1}$ lié à l'oxydation de sulfures sous forme de Se(VI).

Les principaux résultats des études entreprises dans le Bassin Parisien ont montré (Chabart et Gourcy, 2006; Gourcy et al., 2009) :

- une relation inverse entre les nitrates et le sélénium, auxquels cas on peut conclure que le sélénium n'est pas d'origine anthropique ;
- une corrélation des concentrations de sélénium avec le temps de résidence des eaux, confirmant une origine naturelle de cet élément ;
- les niveaux argileux et sableux de l'Yprésien supérieur des formations du Massif Central et s'étendant sur une partie du bassin de Paris sont connues pour être riches en sélénium (Vernoux et al., 1998) ;
- l'association du sélénium avec l'uranium.

Enfin, les technologies pour l'élimination de ces espèces de sélénium inorganiques dans les eaux souterraines sont d'un intérêt scientifique considérable (Randhawa et al., 2012). Les traitements utilisés habituellement dans les usines d'eau potable ne constituent pas des méthodes efficaces pour éliminer le sélénium soluble dans l'eau car l'efficacité dépend beaucoup du pH de l'eau sauf pour l'osmose inverse qui a donné des rendements de 97% (EPA, 1977). La technologie recommandée pour l'élimination de sélénium (dans ses formes solubles) est la précipitation avec la ferrihydrite (oxyhydroxyde de fer) (T.A.I.MSE, 2001). D'autres traitements couramment appliqués sont la filtration par membrane et la réduction microbienne échangeuse d'anions. Cependant, les procédés d'élimination du sélénium ne sont pas économiques et sont très sensibles à l'oxygène, les nitrates, le carbone, les sulfates et la sélectivité (Bleiman et Mishaël, 2010).

1.5. Chimie environnementale du sélénium

1.5.1. Les différentes formes du sélénium

Il existe six isotopes stables à l'état naturel d'abondance variable (Coplen et al., 2002) (**Tableau 1. 2**) mais ils sont encore peu utilisés et peu connus (Wen et Carignan, 2011).

Tableau 1. 2 : Abondances relatives des isotopes du Sélénium (Coplen et al., 2002)

Isotope	⁷⁴ Se	⁷⁶ Se	⁷⁷ Se	⁷⁸ Se	⁸⁰ Se	⁸² Se
Abondance naturelle	0,9%	9,4%	7,6%	23,8%	49,6%	8,7%

Avec son numéro atomique, la structure électronique à l'état fondamental est la suivante : $1s^2; 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}; 4s^2, 4p^4$, il est situé dans la colonne 16 «VI b» de la classification périodique, cette colonne se caractérise par une configuration électronique fondamentale $(ns)^2(np)^4$, soit 6 électrons de valence pour le sélénium : $(4s)^2(4p)^4$. En général les électrons 4s sont inertes, mais dans la plupart des composés, les orbitales 4s et 4p se combinent linéairement pour participer aux liaisons. Le sélénium peut avoir ainsi plusieurs états d'oxydations dont les plus importants sont les quatre degrés d'oxydation : -II (séléniure, gazeuse), 0 (sélénium, solide), IV (sélénite, soluble) et VI (séléniate, soluble) (Oram et al., 2008) (**Figure 1. 10**).

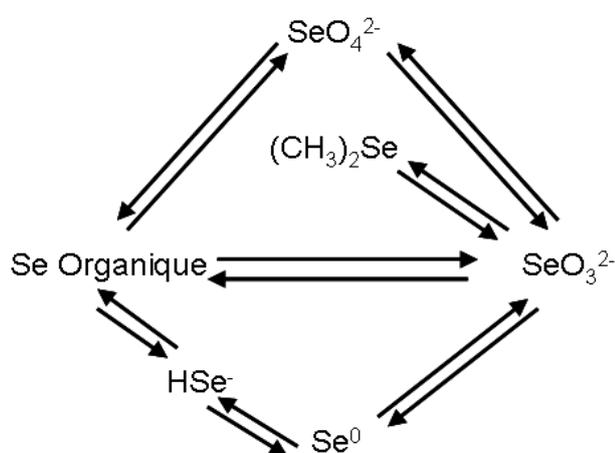


Figure 1. 10 : Le cycle du sélénium (Stolz et al., 2006)

De réducteur (-II) à oxydant (VI), les rayons ioniques diminuent (**Tableau 1. 3**) (Lide, 2008). Les quatre états d'oxydation sont courants dans la nature à l'exception de l'état +II. Cependant, les composés avec le sélénium positif divalent sont connus (WHO, 1987).

Tableau 1. 3 : Propriétés atomiques du Sélénium (Lide, 2008)

Numéro atomique	34		
Structure électronique de la dernière couche	3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴		
Degré d'oxydation	-II	IV	VI
Rayons ioniques	1,91	0,50	0,42

Les rayons ioniques des sulfures et des séléniures étant proches, le sélénium peut se substituer au soufre dans des sulfures solides. Le sélénium constitue le composant majeur de 40 minéraux et le constituant mineur de 37 autres (Elkin, 1982).

Le sélénium présente chimiquement de grande similitude avec le soufre, à tel point que des substitutions du soufre par le sélénium sont très fréquentes dans les minéraux (substitution isomorphe du soufre dans la pyrite FeS, la pyrrhotite Fe_{1-x}S, la chalcopyrite CuFeS₂ et la clausthalite PbSe, etc...) (Masscheleyn et al., 1991a) et les matériaux biologiques (protéines, enzymes (Lemly, 1999)).

Les oxyanions Se(+IV) et Se(+VI) ; les formes principales dans les environnements oxiques ; disparaissent dans la zone de transition oxique/anoxique pour former le Se(0) ; l'espèce dominante dans les conditions anoxiques (World Health Organization et al.) ; (Stolz et Oremland, 1999). Le Se(-II) ; la forme la plus réduite du sélénium constitue souvent une partie importante dans le sélénium total des sédiments et des roches. De fortes concentrations de Se(-II) se trouvent dans certains schistes du Crétacé en association avec des dépôts de sulfures métalliques dont le sélénium se substitue au soufre dans la pyrite, dans la chalcopyrite et dans la marcassite (Herbel et al., 2003). Le séléniure d'hydrogène (H₂Se) s'oxyde rapidement en Se élémentaire au contact de l'air. Le Se(-II) est aussi rencontré sous forme d'organosélénium dans les protéines contenant des acides aminés tels que la sélénocystéine et la sélénométhionine. De plus, les formes méthylées les plus communes (séléniure diméthylé, diséléniure diméthylé) sont volatiles (Stolz et al., 2006) ; (Séby et al., 1997).

La transformation du sélénium dans la nature est majoritairement d'origine biologique. Cette modification peut être réalisée via les réactions de réductions dissimilatrices ou assimilatrices, d'alkylation, de déalkylation, d'oxydation, de précipitation bio induite et de disproportionation (Lenz et Lens, 2009). De nombreuses bactéries sont capables de respirer les oxyanions séléniés en les transformant biologiquement en formes volatiles, ceci est un mécanisme de protection utilisé par les microorganismes afin d'échapper à la toxicité du sélénium (Dungan et al., 2003).

1.5.2. La spéciation du sélénium dans les eaux et dans le sol

L'occurrence du sélénium dans les eaux et dans le sol est reliée directement à sa spéciation qui dépend de la température, du pH et des conditions d'oxydo-réduction (Neal et al., 1987). Le diagramme ci-dessous présente la spéciation des composés inorganiques du sélénium dans l'eau en fonction du pH et du potentiel d'oxydo-réduction (**Figure 1. 11**).

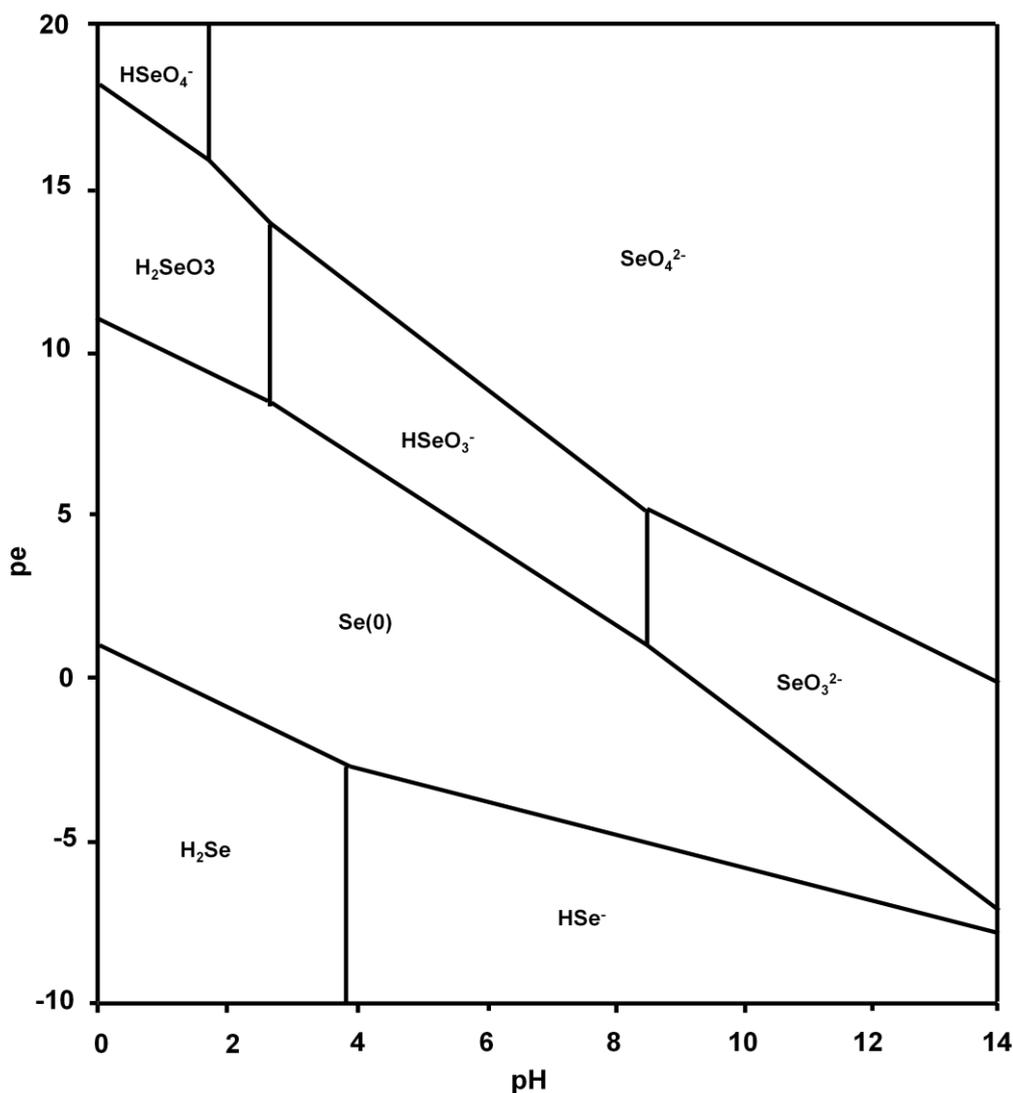


Figure 1. 11 : Diagramme de spéciation des formes inorganiques du sélénium en fonction du pH et du potentiel rédox, de solution de concentration de 10^{-6} mol/L, à 1 bar et 25°C (Séby et al., 2001)

Ce diagramme permet d'illustrer les changements de spéciation auxquels le sélénium peut être soumis en fonction des modifications du pH et du potentiel rédox. Les sélénates Se(VI) et les sélénites Se(IV) sont les formes les plus communes des eaux de surface en conditions oxydantes à modérément oxydantes. Lorsque les conditions deviennent plus réductrices, le sélénite apparaît en solution comme une forme intermédiaire (HSeO_3^- , SeO_3^{2-}). Dans cette forme, le sélénium est soluble en solution. Le sélénium natif Se domine sous des conditions très réductrices (World Health Organization et al.). En conditions anoxiques, le séléniure Se(-II) peut exister sous diverses formes organiques solubles, précipités de séléniures métalliques insolubles (FeSe , PbSe , CuSe) ainsi que sous formes de composés volatils (Coughtrey et al., 1983).

En plus des conditions acido-basiques et d'oxydo-réduction, d'autres paramètres influencent la spéciation du sélénium. Par exemple, la présence de nitrate (NO_3^-) dans les eaux, mais également dans les sols et les sédiments, retarde la réduction des sélénates (Gates et al.,

2009a; Neal, 1995). Les travaux de Masscheleyn et al. ((1990); (1991a); (1991b); (1993)) ont défini les conditions de prédominance du sélénium dans une suspension de sédiment :

- à 450 mV, le séléniate est l'espèce prédominante avec une dépendance du pH, la dominance augmente avec le pH (> 7,5).
- à 200 mV, le sélénite est majoritaire
- à -200 mV, seuls le sélénium élémentaire et le séléniure sont détectés, leur faible solubilité est contrôlée par des sulfures de Fe-Se.

Ainsi, à partir des études réalisées, la séquence de réduction suivante est proposée lors d'une transition oxydique/anoxique d'un sol ou d'un sédiment (Darcheville et al., 2008) :



Cette succession permet de définir les associations possibles dans les eaux. Par exemple, la présence de nitrates dans les eaux pourra être associée à la présence de séléniates, tandis que la présence de Manganèse en solution sous forme soluble Mn(II) sera associée à la présence de sélénite. La présence de fer en solution sous forme soluble (Fe_2^+) sera indicateur de la présence potentielle du sélénium à l'état réduit Se (0,-II) insoluble. Ces études ont également mis en évidence que d'un point de vue cinétique, les réactions d'oxydation sont plus lentes que celles de la réduction. Toutefois, ces études ont été réalisées dans des matériaux naturels contenant des microorganismes. Ainsi, ces résultats incluent le rôle catalyseur des microorganismes vis-à-vis de l'ensemble des réactions mises en jeu et notamment lors de la réduction de Se(VI) et Se(IV) (Séby et al., 2001).

Le comportement du sélénium dans les sols dépend d'un certain nombre de facteurs, y compris le pH, produit chimique et la composition minéralogique de la roche, des interactions microbiennes et la nature de surfaces d'adsorption (Neal et al., 1987). Les schémas d'extractions séquentielles permettent d'estimer la stabilité des différentes formes du sélénium fixées (Chabroullet, 2007).

La spéciation du sélénium dans les eaux souterraines est influencée par le potentiel d'oxydo-réduction (Eh), la matière organique dissoute, l'activité microbienne et d'autres couples redox tels que Fe (III)/Fe (II) et Mn (IV)/Mn (II). Le lessivage du sélénium des sols est amélioré par les mandants anioniques tels que les nitrates, les sulfates et le phosphate (Cary et Gissel-Nielsen, 1973) ; (Wright, 1999).

Le séléniate est la forme prédominante dans des sols calcaires et le sélénite est la forme prédominante dans des sols acides. Le sélénite se lie facilement aux oxydes de fer. Balistriero et Chao (1987) ont montré que la disparition des sélénites en présence d'oxydes de fer augmentait si le pH diminuait. Cette étude ne met pas seulement en évidence l'influence du pH sur l'adsorption du sélénite mais aussi les effets de la concentration. Lors de l'étude d'adsorption compétitive utilisant les phosphates, les sulfates et les chlorures par Neal (1987), l'adsorption de la sélénite diminuait de manière importante en présence de phosphates et d'acides organiques mais n'était pas affectée par la présence de sulfates ou de chlorures.

La précipitation n'est pas un mécanisme majeur de rétention du sélénite dans les sols, bien que le sélénite de manganèse puisse se former dans des environnements très fortement acides (Elrashidi et al., 1989).

A la différence du sélénite, le séléniate est fortement mobile dans les sols. Benjamin (1983) a noté que les séléniates étaient adsorbés par les oxydes de fer amorphes, en fonction du pH. En effet, une forte adsorption a été observée à pH=4,5 mais celle-ci diminue avec une augmentation de pH.

Dans des conditions réductrices, le sélénium est sous sa forme élémentaire, ce qui concourt à un mécanisme d'atténuation puisque les séléniates mobiles ne sont présents que dans des conditions alcalines.

1.5.3. Principaux processus affectant la mobilité du sélénium

Plusieurs facteurs contrôlent le transport de différentes espèces de Sélénium (Mirbagheri et al., 2008) : l'advection de l'eau interstitielle, l'évaporation et la transpiration, la diffusion, la hausse saisonnière et la variation piézométrique, l'absorption, de la plante et l'adsorption / désorption. Les différents processus de transformation du sélénium dans les systèmes de sol sont l'oxydation / réduction, minéralisation / immobilisation et la volatilisation.

Le changement d'état redox va entraîner l'immobilisation du sélénium en conditions réductrices et le relargage du Se en conditions oxydées. Ceci a été mis en évidence dans des sédiments contaminés prélevés dans le lac Macquarie (Australie) par Peters et al. (1999).

Les principales phases minérales de rétention du sélénium étudiées sont les oxyhydroxydes métalliques, les argiles et la calcite, tandis que les principaux facteurs qui les contrôlent sont la spéciation du sélénium (forme chimique) et le pH. Ainsi, la forme oxydée du sélénium Se(VI) est faiblement adsorbée tandis que les sélénites Se(IV) sont fortement adsorbés dans des conditions de pH neutres notamment sur les oxyhydroxydes de fer. Les pH acides à neutre favorisent la sorption d'anions tels que les sélénates et les sélénites. Pour les sélénates, le maximum d'adsorption est observé pour des pH compris entre 3 et 5 et diminue avec l'augmentation du pH, pour s'annuler pour des pH supérieurs à environ 7,5. Pour les sélénites, le maximum d'absorption est observé entre 3 et 7 puis diminue avec l'augmentation du pH pour s'annuler au-delà d'un pH d'environ 9,5 (Bisson et al., 2008).

L'étude de la réactivité du Se(IV) vis-à-vis de la pyrite a montré que le Se(IV) se réduisait au contact du Fe(+II) (Breynaert, 2008; Bruggeman et al., 2005). Il faut cependant noter que le rôle du fer et du soufre dans le mécanisme de réduction du Se(IV) demeure incertain. Le Se(VI) ne semble pas se réduire à la surface de la pyrite, et ce, même après une période de contact de 60 jours (Bruggeman et al., 2007). De même, la sorption du Se(VI) à la surface des oxydes de fer est bien inférieure à celle du Se(IV) (Duc et al., 2003).

Dans les conditions réductrices, où le sélénium est principalement présent à l'état élémentaire Se (World Health Organization et al.) ou de séléniure Se(-II), la précipitation-dissolution des phases solides notamment les sulfures gouverne alors la solubilité du sélénium. Celle-ci étant faible pour ces espèces, la mobilité du sélénium est très faible. La réduction du Se(IV) par la pyrite est concomitante avec l'oxydation du soufre (Naveau et al., 2007; Scheinost et al., 2008). De surcroît, Se(-II) est immobilisé à la surface de la pyrite suite à une réaction de réduction à la surface de ce minéral, ce qui a conduit à la formation de Se (Liu et al., 2008). L'altération et l'oxydation de ces phases conduiront donc au relargage du sélénium dans l'environnement.

Le processus d'adsorption est également sensible à la présence d'ions compétiteurs susceptibles d'empêcher la sorption notamment les sélénates dont l'adsorption est limitée en présence de fortes teneurs en sulfates. Ces conditions sont donc favorables au transport du sélénium sous forme Se(VI).

Le schéma de la **Figure 1. 12** montre les formes de sélénium présentes à l'état solide et dans les phases aqueuses où l'irrigation se produit sur sol développé sur schiste de Mancos, sous un climat semi-aride de l'ouest du Colorado (Wright, 1999). L'effet des nitrates sur la mobilisation du sélénium peut être décrit comme suit: la pyrite est présente dans les schistes avec des concentrations traces en Se (-II). L'oxydation par l'oxygène dissous et les nitrates lors du drainage avec l'irrigation mobilise le sélénium dans l'environnement hydrologique. Le Se(VI) est la forme la plus soluble et facilement transportable.

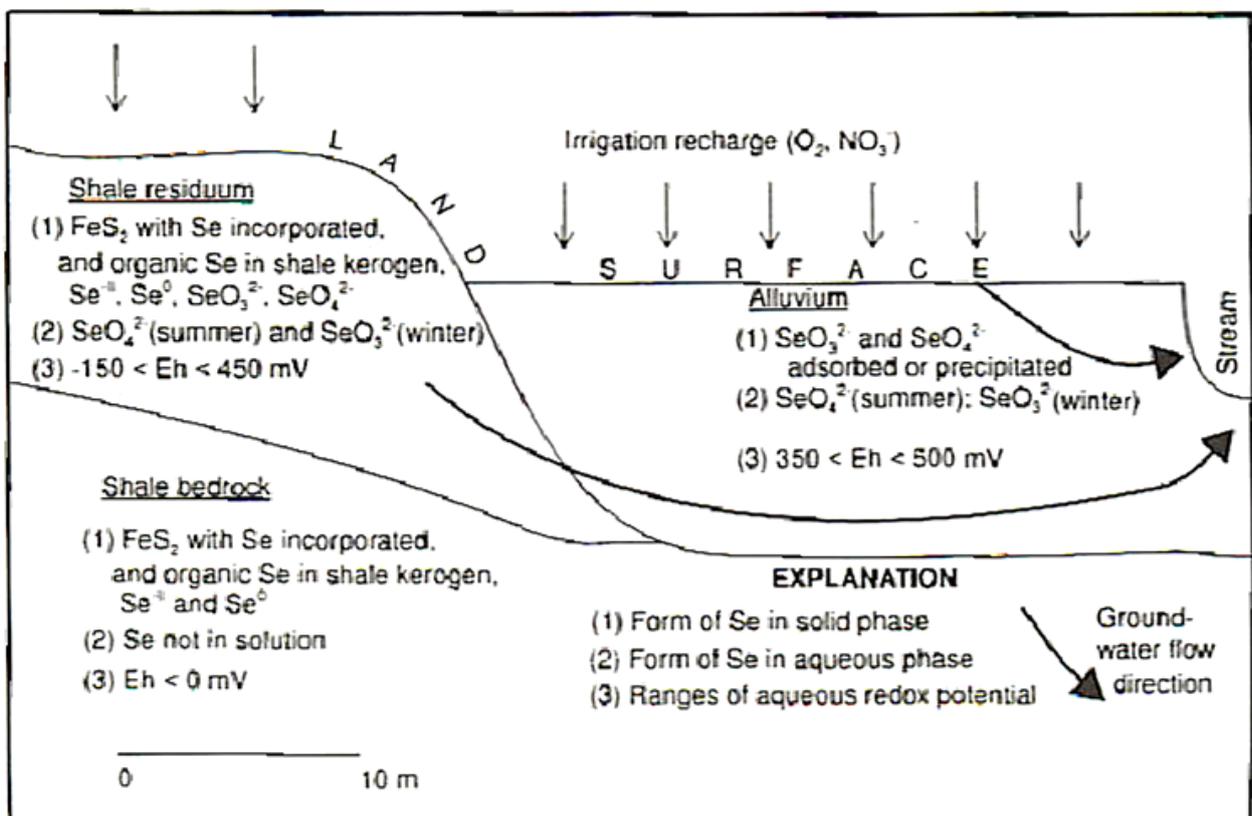


Figure 1. 12 : Modèle conceptuel de l'apparition de Se dans le schiste, schiste résiduel, alluvions et les eaux souterraines dans l'ouest du Colorado (Wright, 1999)

1.6. Synthèse

La contamination des eaux souterraines par le sélénium existe, soit en raison de la nature du fond géochimique, soit à la suite des activités humaines. Les résultats concernant la toxicité du sélénium ont entraîné la diminution de la concentration maximale admissible en sélénium dans les eaux destinées à la consommation humaine : $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, exprimée en sélénium total. La réglementation stricte de la teneur en sélénium dans les eaux a contribué à la mise en place d'une politique de surveillance des systèmes contaminés. Les traitements d'élimination de sélénium sont nombreux mais ne sont pas applicable à cause de leur coût.

Le sélénium en tant qu'élément chimique est d'origine naturelle est émis initialement par les émissions volcaniques pour intégrer les formations géologiques de surface ou profondes. En raison de sa valeur industrielle, il a été introduit largement dans ce domaine que ce soit dans la chaîne agricole via les engrais sélénisés et dans divers chaînes industrielle (verres, électroniques...).

L'impact du sélénium sur l'environnement ne peut pas être prédit que par sa concentration car sa mobilité est contrôlée par les conditions de milieux.

Dans la région nord, le seul travail qui montre la présence du sélénium dans différents types de sol a été réalisé par Baize et al. (2010) (**Figure 1. 13**).

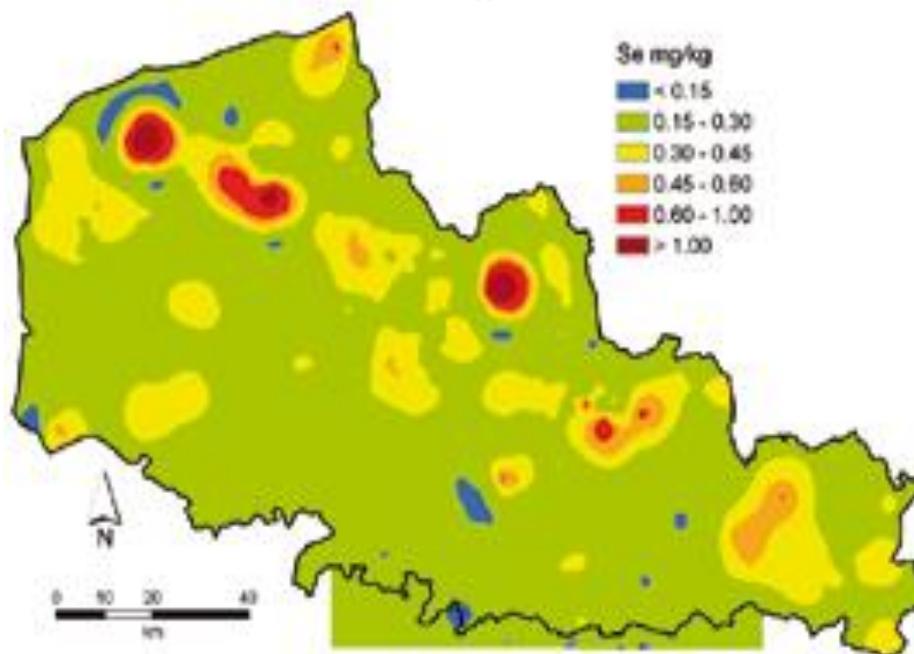


Figure 1. 13 : Cartes des teneurs en éléments traces dans les horizons de surface (en mg/kg) (Baize et al., 2010)

Les zones plus riches en sélénium se détachent sur un fond vert par la couleur rouge. Parmi elles, celles qui dépassent largement 0,60 ppm, correspondent aussi bien à des sols agricoles qu'à des sols péri-urbains ou forestiers. Les variations de teneurs semblent aléatoires quoique curieusement concomitantes avec la présence des argiles de l'Yprésien (**Figure 2.1**).

Dans le département du Nord de la France, les valeurs en sélénium des eaux destinées à la consommation humaine restent un sujet de préoccupation ; l'inquiétude porte sur l'augmentation du nombre de ressources en eau ayant des concentrations importantes en sélénium et sur l'insuffisance de données sur la mobilité du sélénium dans les eaux souterraines pour pouvoir respecter les exigences de la qualité des eaux de consommations.

L'étude de l'art permet de placer les origines et les formes de sélénium dans un contexte global étudié en détail par des exemples précis choisi dans des secteurs variés : géologie, géographie, contexte industriel, conditions chimiques... Ceci permettra d'aborder la problématique du sélénium dans les eaux profondes dans le Nord de la France de manière rationnelle. Chaque observation ou résultat sera examiné de telle sorte à se référer à l'existant.

DEUXIEME PARTIE

Contexte et méthodologie

Chapitre . 2 :

Contexte géologique et hydrogéochimique

Dans ce chapitre, une description géologique de la région Nord - Pas de Calais sera réalisée en intégrant les informations hydrogéologique avec la qualité de ses cours d'eau et des eaux souterraines au sein desquels ont été choisis les différents sites étudiés dans ce projet de recherche.

2.1. Description de la région d'étude

2.1.1. Présentation géologique

Le Nord - Pas-de-Calais a une forme générale de triangle à pointe dirigée vers l'est. Sur la carte géologique schématique (**Figure 2.1**), apparaissent essentiellement de vastes affleurements de terrains post-paléozoïques que recouvre en grande partie un manteau de limons. Les dépôts mésozoïques et cénozoïques s'appuient à l'Est sur les formations paléozoïques du massif ardennais, alors qu'ils s'ennoient du Sud vers le Bassin de Paris, au Nord vers le Bassin de Bruxelles (Porel, 1988).

Cette région a été marquée par la tectonique primaire et secondaire. On peut distinguer dans le socle paléozoïque du Nord de la France, deux parties séparées par un ensemble de failles orientées grossièrement NW-SE, qui ont surélevé la partie sud au cours de l'orogénèse alpine du Cénozoïque.

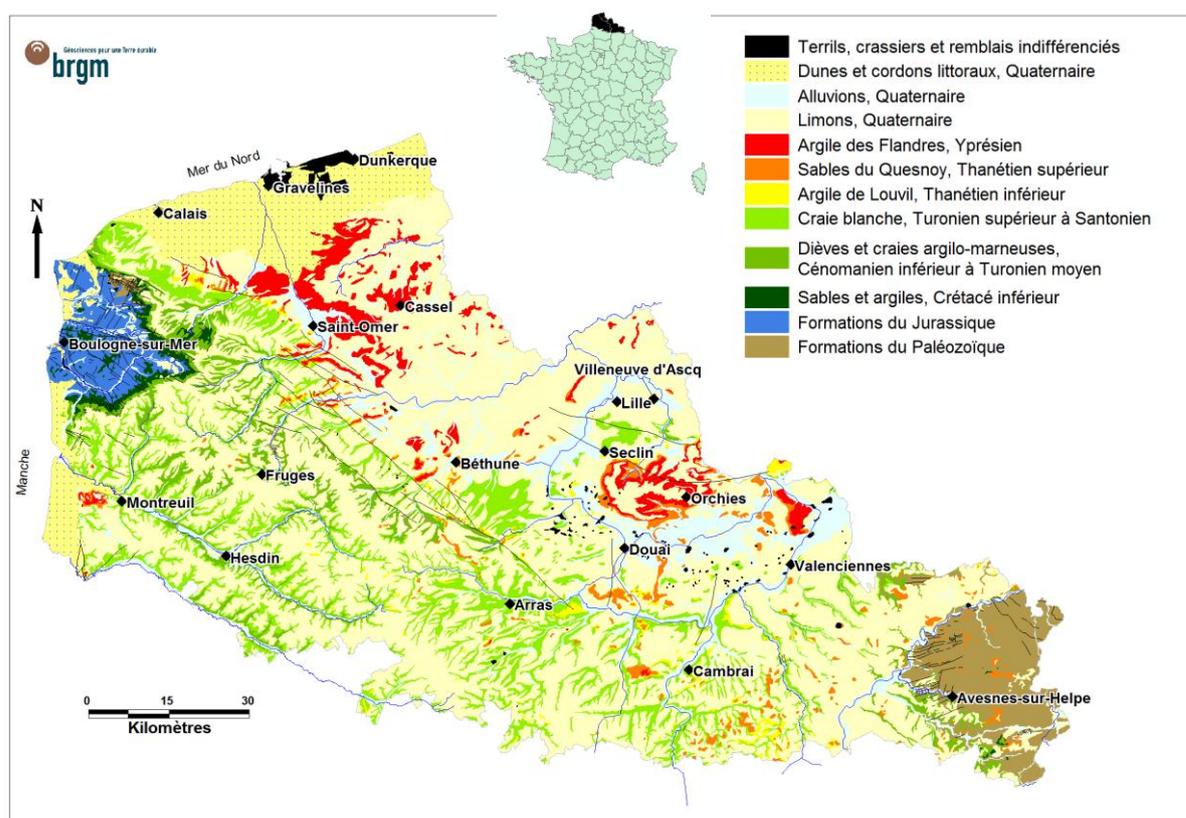


Figure 2.1 : Carte géologique schématique de la région Nord – Pas-de-Calais

La pile stratigraphique de cette région regroupe plusieurs formations citées par plusieurs auteurs Dufrenoy et al. (2010) ; Ferry (1992) ; Porel (1988) :

➔ Primaire : Le Dinantien est souvent désigné par le terme de "Calcaire carbonifère" parce qu'il supporte le terrain houiller. Il est marqué par d'importantes masses de calcaires accumulées et souvent dolomitisées. Le calcaire carbonifère occupe une série de cuvettes synclinales orientées sensiblement E-W. Il est présent dans le sous-sol profond de la région de Lille-Roubaix-Tourcoing.

- Secondaire : Le passage entre l'ère primaire et l'ère secondaire est marqué dans la région par des lacunes de sédimentation très importantes. C'est un terrain qui commence par une partie sableuse et argileuse et se poursuit par une masse importante de craie.
- Terrains jurassiques : il est présent uniquement dans le Boulonnais avec une partie inférieure formée de couches de calcaires et d'argiles et une partie supérieure composée de grès et d'argile avec de minces bancs calcaires.
 - Cénomaniens : Dans la région de Valenciennes, le Cénomaniens débute par une marne sableuse très chargée de grains verts, de glauconie avec à la base des galets de quartz, de roches anciennes et de nodules phosphatés. La roche est souvent consolidée en un conglomérat appelé « tourtia ». Ceci est poursuivi par des marnes plus calcaires (5 à 10 m) et des marnes crayeuses (20 m) appelées « dièves blanches ».
 - Turonien: le Turonien Moyen et inférieur est caractérisé par des marnes crayeuses avec une profondeur de 60 à 80 mètres. Le Turonien inférieur a un faciès de marne argileuse avec une couleur de blanc verdâtre « dièves vertes ». Le Turonien moyen est caractérisé par une marne tendre avec une couleur blanc bleuâtre « dièves bleues ». Le Turonien supérieur est une craie grenue ponctuée de grains de glauconie et parfois de grains phosphatés, à nombreux silex.
 - Sénonien : le lithofaciès est constitué principalement par une craie blanche, tendre, fine, contenant ou non des silex en rognons. La base est marquée par le « tun ». Il occupe une grande partie du pays, entre l'Avesnois, le Boulonnais et la limite sud des Flandres. Il débute par une partie sableuse et argileuse et se poursuit par une masse importante de craie.
- Tertiaire : il n'est représenté que par des terrains éocènes de l'Yprésien et du Landénien.
- Landénien inférieur : il s'agit en fait d'un complexe appelé « tuffeau de Valenciennes » ou « argile de Louvil » ; c'est une argile sableuse, noire, plastique et imperméable pouvant contenir des lits de sable vert, glauconieux, plus ou moins aggloméré, soit par un sable vert rendu parfois cohérent par un ciment d'opale en un grès tendre, souvent friable ; un passage latéral s'opère aisément entre ces deux formations.
 - Landénien supérieur : sable d'Ostricourt : il s'agit de sables quartzeux, verts et glauconieux à grain très fin. Au dessus de cette partie marine, il est observé parfois une partie d'origine continentale (lagunaire ou fluviale) constituée par des sables quartzeux blancs, parfois ligniteux disposés en couches minces ou en poches parfois profondes (10 à 15 m) creusées à la surface de la craie : ces sables peuvent contenir des lentilles ou de petits lits d'argile plastique noire et de grosses concrétions de grès blanc mamelonné.
 - L'Yprésien : l'argile des Flandres ou l'argile d'Ypres est une argile plastique bleue noire, qui peut contenir des cristaux de gypse. Elle est présente sur toute la plaine des Flandres avec une épaisseur comprise en général entre 10 et 15 mètres (parfois une centaine de mètres).
- Quaternaire : Il existe deux grands types de formations continentales quaternaires :
- Les limons : Un résultat de l'accumulation de fines poussières siliceuses, argileuses et calcaires transportées par le vent. Un limon argilo-sableux, brun à jaune clair

recouvre le sommet des plateaux et leurs pentes (en moyenne : 6 m d'épaisseur en Flandre). Un limon rouge à silex de la craie brisée, éclatée, plus ou moins roulée et patinée recouvre les sommets et les pentes de quelques collines de l'Artois de Béthune à Saint Omer. On estime que sa formation a dû débuter à la fin de l'Eocène et se poursuivre pendant le reste de l'ère tertiaire et l'ère quaternaire.

- Les alluvions : Les alluvions fluviales argilo-sableuses et graveleuses des grandes vallées se sont déposées à l'époque quaternaire. Elles peuvent contenir localement des bancs de tourbe qui furent anciennement exploités dans les vallées de l'Aa, de la Lys, de la Haute Deûle, de la Marque, de la Scarpe et de la Sensée. Les alluvions de l'Escaut sont faites d'argile calcaire blanche dans la partie crayeuse de la vallée. Les vallées marneuses de la Sambre et de la Selle possèdent des alluvions argileuses bleues.

2.1.2. Contexte hydrogéologique

2.1.2.1. Les eaux souterraines

Dans le Nord de la France, au niveau de l'hydrodynamique souterraine générale, plusieurs grandes nappes peuvent être distinguées (Ferry, 1992; Lefevre, 2006; Porel, 1988) :

- ➔ La nappe des calcaires du Dévonien de l'Avesnois présente des grands réservoirs du fait d'importantes fractures.
- ➔ La nappe des calcaires du Carbonifère de l'Avesnois est intéressante en raison de la présence d'un aquifère calcaire carbonifère compact fissuré et karstifié.
- ➔ La nappe du calcaire carbonifère de la région de Lille est une nappe captive sous les terrains crétacés de Lille-Roubaix-Tourcoing avec des prélèvements très importants. L'exploitation intensive de cette nappe a provoqué une dépression qui permet une infiltration verticale descendante de la nappe de la craie vers la nappe du calcaire carbonifère. Cependant, le flux inverse peut s'opérer de manière naturelle par le jeu des différences de pression.
- ➔ Les nappes jurassiques présentent à l'ouest du département du Pas de Calais.
- ➔ Les nappes des sables tertiaires sont localisées dans l'aquifère sableux des Flandres franco-belges et dans celui du bassin d'Orchies. C'est une nappe peu puissante et peu exploitée mais qui joue dans le système hydraulique un rôle de réservoir tampon en raison de sa capacité de stockage ou de déstockage.

La nappe de la craie est la plus importante en raison de sa grande extension dans la région. Elle fournit l'essentiel des ressources en eau de la région Nord – Pas-de-Calais (95% de l'eau de consommation). Cette nappe est soutenue par d'importante série marneuse (dièves) située à la base et composée des dièves bleues du Turonien moyen, des dièves vertes du Turonien inférieur et des dièves blanches du Cénomaniens lorsque celui-ci n'est pas crayeux. L'alimentation des aquifères s'effectue principalement par les pluies avec des possibilités de recharge par relations inter-nappe. La recharge de la nappe par les cours d'eau n'est pas à négliger.

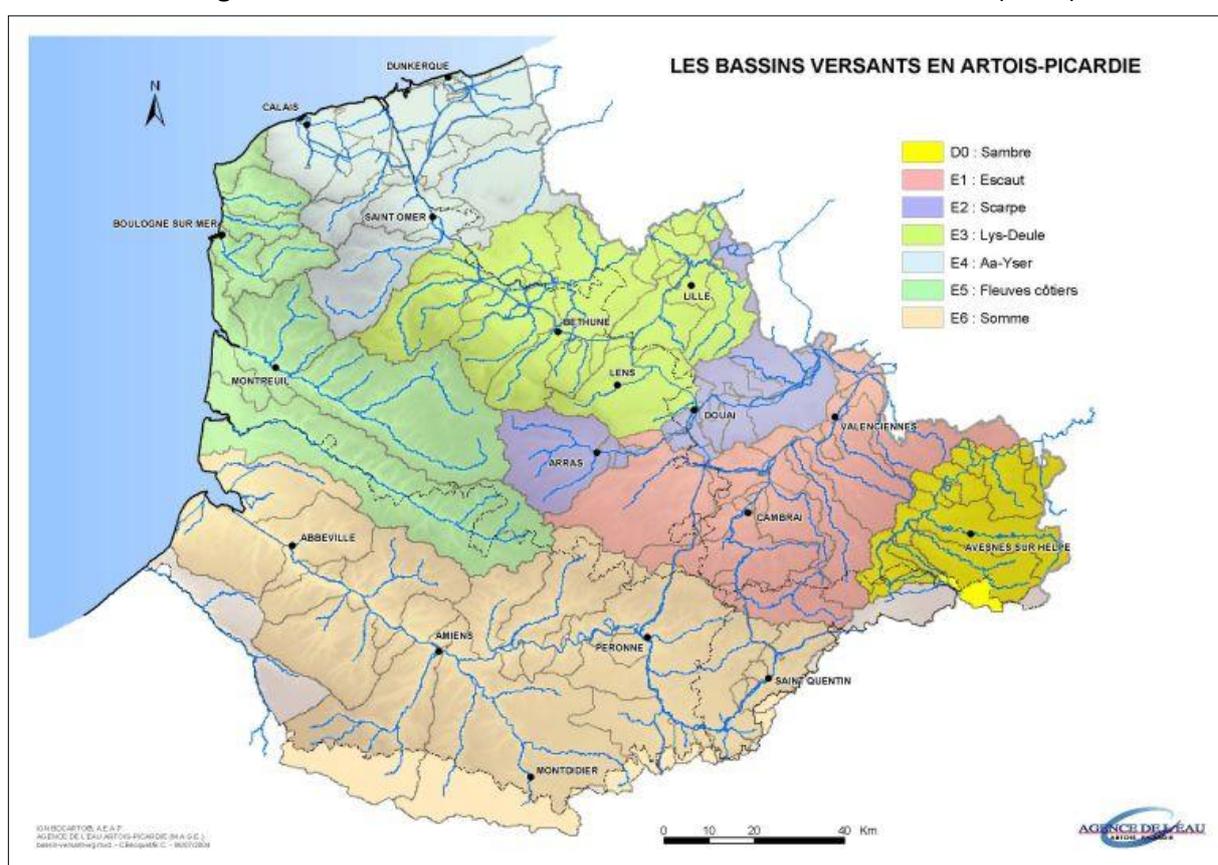
Les sites d'études prospectés dans le présent travail concernent tous la nappe de la craie.

2.1.2.2. Les eaux superficielles

La pluie apporte en moyenne entre 700 et 750 mm d'eau par an mais l'évaporation et l'évapotranspiration des plantes en soustraient près des trois-quarts. Les cours d'eau dans la région sont très abondants mais sont particulièrement sensibles avec de faibles écoulements (**Figure 2.2**). Le sous-sol crayeux du bassin Artois-Picardie favorisent l'infiltration et les débits des rivières sont relativement faibles par rapport à la surface des bassins versants.

L'eau de surface est présente sur de multiples formes : rivières, canaux, étangs, marais, fossés de drainage... Le Nord – Pas-de-Calais ainsi qu'une partie de la Picardie appartiennent au Bassin « Artois-Picardie ». Il compte sept sous-bassins versants : le bassin de la Sambre, le bassin de l'Escaut, le bassin de la Scarpe, le bassin de la Lys-Deûle, le bassin de l'Aa-Yser, le bassin des Fleuves côtiers et le bassin de la Somme(AEAP).

Figure 2.2 : Cours d'eau et les bassins versants du Bassin Artois-Picardie (AEAP)



Ces bassins sont artificiellement en communication par des canaux qui reprennent parfois le lit des principaux cours d'eau.

2.1.3. Contexte hydrogéochimique

2.1.3.1. Les cours d'eau

La qualité des cours d'eau du Bassin Artois-Picardie dépend essentiellement des débits observés sur l'année ainsi que de la densité de population et de l'activité industrielle. Dans le Nord de la région, on y trouve un nombre important de cours d'eau de mauvaise qualité suite à de fortes pressions de pollution et à des débits faibles. Au Sud, les cours d'eau sont de

meilleure qualité avec une densité de population plus faible et des débits plus importants dans les cours d'eau (AEAP).

Les eaux superficielles reçoivent de nombreux rejets (industriels, eaux usées, ...), les plus importants ont des teneurs fortes en Cl^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , B et en métaux lourds (Pb, Ni, V, Sr, Cr) (Bernard et Maillot, 1991; BRGM et BURGEAP, 1983; BRGM et BURGEAP, 1984).

2.1.3.2. La nappe de la craie

L'eau souterraine acquiert une composition chimique équilibrée en fonction de son environnement géologique. En fonction des différents recouvrements, des écoulements, des occupations des sols et aussi les influences marines, des variations dans la minéralisation des eaux de la craie apparaissent. En effet, la circulation de l'eau se fait au sein de la nappe à des niveaux préférentiels orientés par la fracturation de la roche suivant les principales directions tectoniques et la dissolution. Le faciès moyen des eaux de la craie du Nord – Pas-de-Calais est hydrogénocarbonaté calcique pour les trois-quarts, le quart restant est sulfaté magnésien et chloré sodique. Le pH est de 7.2 qui reste généralement légèrement basique, la minéralisation est moyenne à forte (conductivité moyenne de 588 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et 457 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de résidu sec) et les eaux sont dures (TH moyen de 34.5 °F) (Roux, 2006).

La qualité de la nappe de la craie est très contrastée suite à des contaminations affectant directement la nappe par infiltration. Le bore, les nitrates et le nickel constituent des marqueurs intéressants de la pollution urbaine et des défauts d'assainissement voir d'autres activités humaines comme l'industrie ou l'agriculture. Dans la nappe de la craie, il apparaît que les concentrations en bore sont supérieures à 60 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ et sont associées à des teneurs élevées en nitrates, chlorures et sulfates, qui sont révélatrices des défauts d'assainissement. Quand le régime est captif ; les échanges entre la nappe de la craie et les argiles provoquent une augmentation de la teneur en bore de 300 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ à 1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ associée à une baisse de la teneur en nitrates et quand le régime est libre ; les valeurs sont inférieures à 30 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ correspondant à un bruit de fond naturel (Lefevre, 2006).

Les études menées sur la teneur en nitrates de la nappe de la craie ont permis de montrer l'existence de phénomènes biochimiques influençant la minéralisation. Deux phénomènes ont été mis en évidence à l'aide des analyses chimiques et isotopiques : le mécanisme de dénitrification (Houplin-Ancoisne, Flers-en-Escrebieux et Wingles) et le mécanisme de dilution qui se superpose à la dénitrification (Houplin-Ancoisne et Wingles) (Bernard, 2007).

Les résultats de recherche de Lefèvre (2006) ont montré les origines et les causes de fluctuations des teneurs en éléments traces et en particulier ceux du nickel : le rapport nickel/cobalt a été utilisé comme indicateur de l'origine naturelle ou anthropique dans les eaux des aquifères crayeux. Cet indice a permis de statuer sur les sources du nickel en solution : une origine anthropique sur le site de Houplin-Ancoisne et une origine géologique pyritique dans les sites de Flers-en-Escrebieux et Pecquencourt). Des teneurs ponctuelles en nickel peuvent être non conformes à la norme des eaux destinées à la consommation humaine.

La nappe de la craie est très vulnérable, des pollutions anthropiques mais aussi naturelles participent à son état. Actuellement, d'autres éléments sont d'actualité comme les ions perchlorates détectés sur plusieurs captages de la région ainsi que ceux du sélénium.

L'occurrence dans les eaux souterraines du sélénium à des concentrations dépassant les normes de potabilité en France (arrêté du Journal Officiel du 11/01/2007), soit $10 \mu\text{g.l}^{-1}$, est un problème qui se pose dans plusieurs régions de France et notamment les départements du Nord et du Pas-de-Calais (**Figure 2.3**).

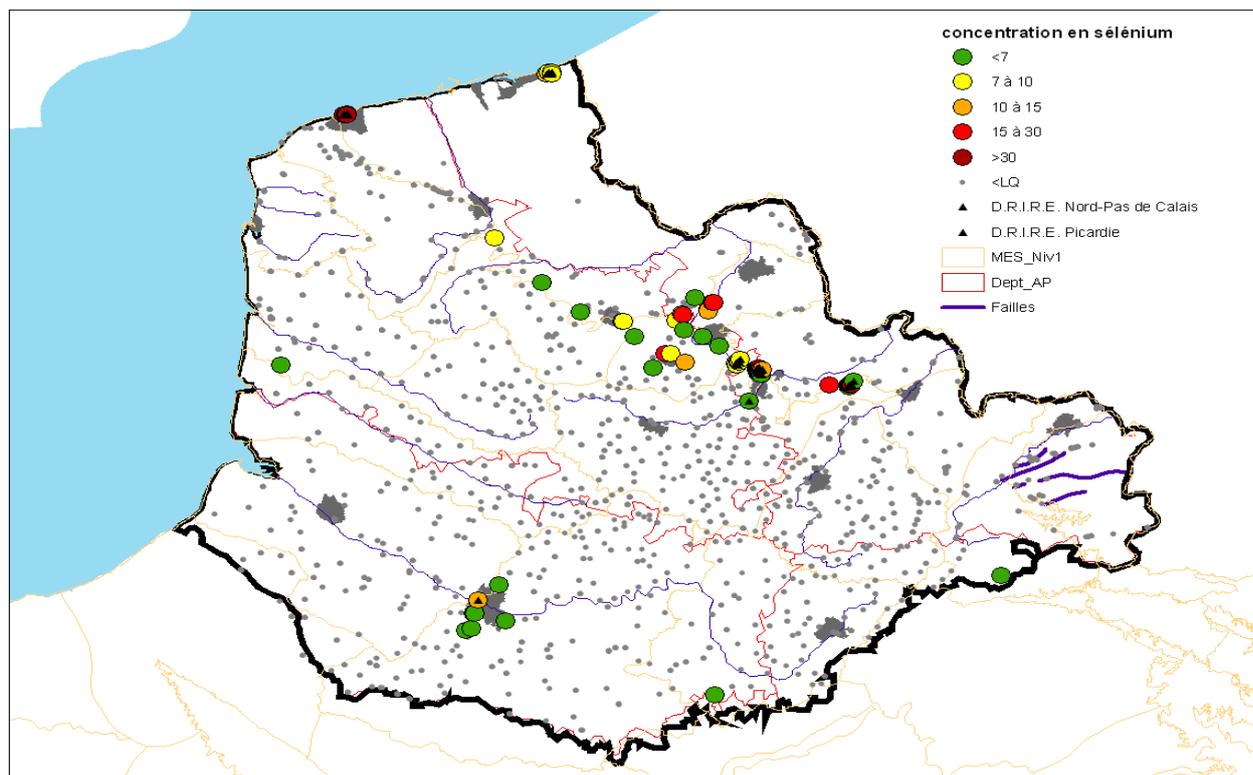


Figure 2.3 : Concentrations maximales (données en $\mu\text{g.l}^{-1}$) en sélénium dans les points d'eau souterraines du bassin Artois-Picardie (données extraites d'ADES)

Dans le bassin Artois-Picardie, les causes possibles de la présence de sélénium sont sans doute multiples compte tenu de son emploi dans la vie industrielle ou agricole et de l'existence de mines de charbon anciennement exploitées. Les données disponibles sur le bassin Artois-Picardie indiquent des fortes teneurs au sud de Lille, Valenciennes et au niveau du littoral sur quelques points d'eau.

2.1.4. Les différentes pressions de pollution sur la région

Avec 4 millions d'habitants, la région a une densité de 320 hab/km^2 ce qui nous met dans un contexte très urbain avec l'empreinte de l'homme bien marquée. La forte densité de population, les pratiques de l'agriculture intensive, l'important héritage industriel et les nombreuses infrastructures constituent beaucoup de facteurs à l'artificialisation du territoire régional. Les espaces naturels de la région sont pour la plupart morcelés et variés sauf dans les secteurs comme l'Avesnois, le Boulonnais et la bande littorale où ils sont étendus (AEAP).

Le Nord de la France est la région la plus riche en voies navigables. Au cœur de l'euro-région fluviale, ses voies d'eau ont une vocation commerciale affirmée. La région compte aussi de nombreuses rivières facilement navigables et propices à la plaisance, comme la Deûle, la Lys, l'Escaut ou encore la Somme. Mais, cette région a dû supporter une activité industrielle particulièrement forte avec un réseau de cours d'eau et d'autoroutes extrêmement dense, qui a favorisé le développement d'une importante structure industrielle. Les usines sont souvent implantées au bord de l'eau que ce soit près des rivières ou des canaux pour leurs besoins. Mais ces rivières subissent aussi les rejets de sous-produits ou de déchets générés au cours des opérations de fabrication.

Plusieurs efforts ont été réalisés pour tenter d'améliorer la qualité des cours d'eau ces dernières années. Actuellement, la qualité des cours d'eau s'est améliorée grâce aux efforts de lutte contre la pollution. Alors qu'en 1977, 29 % des cours d'eau du bassin Artois- Picardie étaient de mauvaise qualité et 32 % de qualité médiocre, ils sont aujourd'hui respectivement de 4 % et 30 %. Par contre, l'état de ceux qui étaient de bonne qualité, ont tendance aujourd'hui à légèrement se dégrader à cause des teneurs en nitrates et des matières en suspension (BRGM).

Les activités humaines ont eu et continuent à avoir un impact considérable sur la qualité et la quantité des eaux souterraines, en zone rurale et plus encore dans les secteurs à forte densité de population et d'activités industrielles (Bassin minier principalement où l'instabilité du sous-sol résultant de l'activité minière fragilise d'avantage l'aquifère crayeux et ses éventuelles formations de couverture). L'histoire économique de la région explique la formation de ces tas de déchets de la production de la houille (Terrils avec des schistes amorphes et des poussières). Leur lessivage par les pluies est une origine non négligeable de minéralisation en sulfates et en métaux lourds. Leur utilisation en matériau de remblais n'est pas non plus sans poser de problème.

La nappe de la craie est assez proche du sol ce qui la rend vulnérable aux infiltrations polluantes comme celles de l'assainissement défectueux, les apports en engrais et les phytosanitaires dans le domaine agricole.

2.2. Description des sites étudiés

Les sites choisis se situent au sud de Lille où les sources en eau potable sont d'origine souterraine (**Figure 2.4**).

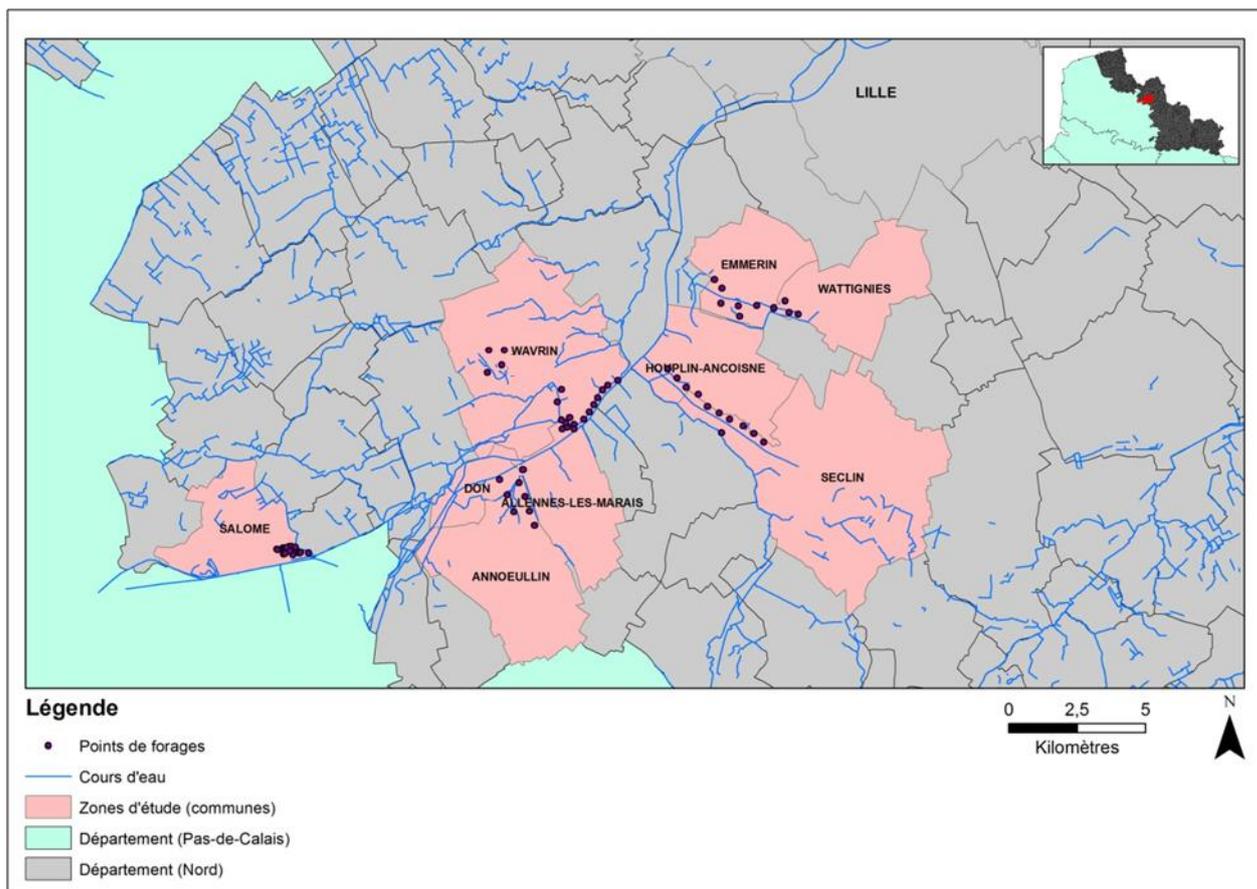


Figure 2.4 : Zones d'étude avec les différents points d'eau étudiés

La concentration en sélénium dans la nappe est très variable d'un champ captant à l'autre, et aussi d'un forage à l'autre au sein d'un même champ captant. Les teneurs varient entre des valeurs inférieures au seuil de détection faibles jusqu'à plus de 10 µg/l.

2.2.1. Champ captant d'Emmerin

Ce champ captant est exploité par la Communauté Urbaine de Lille. Les deux communes Emmerin et Wattignies forment le champ captant d'Emmerin (**E**) qui se situe dans une région formée par un anticlinal Mélantois d'axe WNW-ESE et au niveau duquel l'épaisseur du Crétacé est réduite par le soulèvement. Les dix ouvrages de ce champ captant sont implantés dans un chenal secondaire et perpendiculaire au cours du canal de la haute Deûle (**Figure 2.5**). Une partie des forages est située sur des alluvions, l'autre partie (E10, E4, E5, E6 et E9) est sur des limons de plateaux qui recouvrent la craie. Le E9 est en arrêt.

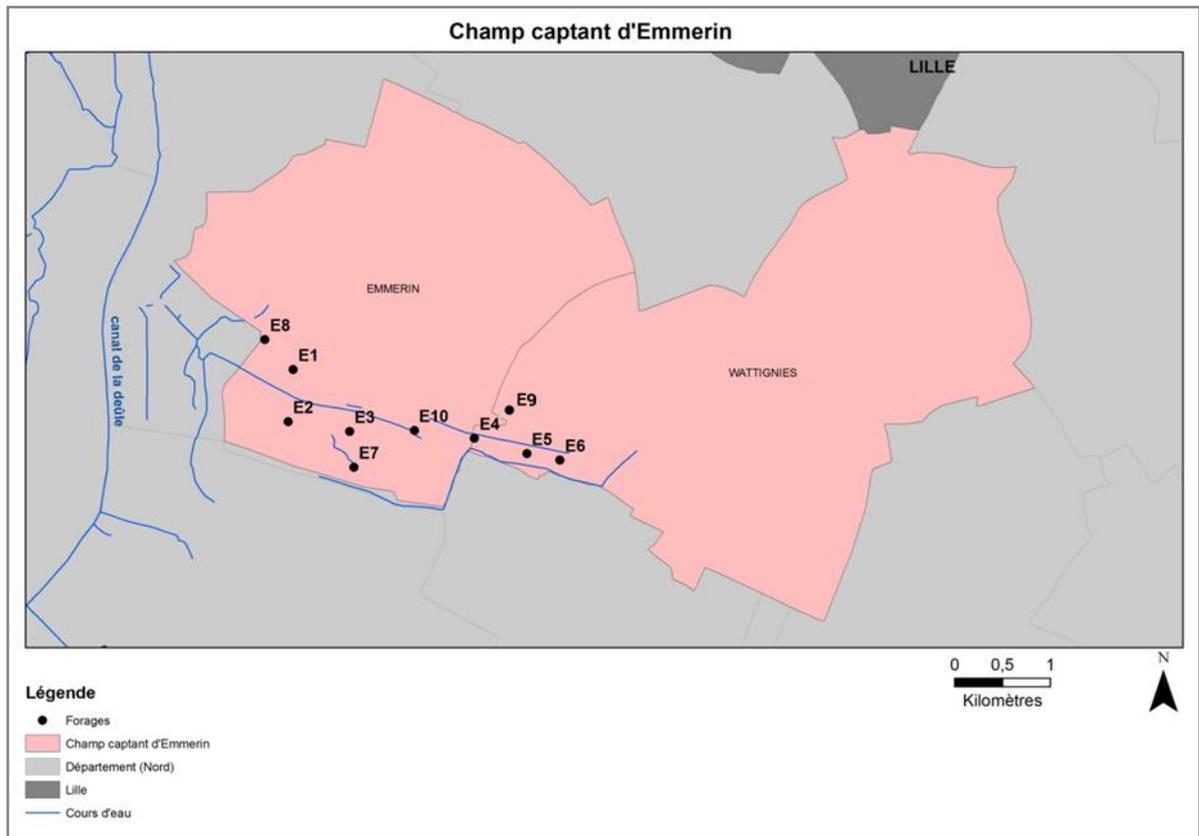


Figure 2.5 : Le champ captant d'Emmerin

2.2.2. Champ captant d'Houplin-Ancoisne

Ce champ captant est exploité par la Communauté Urbaine de Lille. Les deux communes Houplin-Ancoisne et Seclin forment le champ captant d'Houplin-Ancoisne (**H**) qui se compose de 11 forages alignés le long du canal de Seclin sauf le H11 situé à proximité de la Naviette. Les alluvions reposent directement sur la craie séno-turonienne. Elles sont d'épaisseur variable sur l'emprise du champ captant, oscillant entre 2 et 10.5 m. Deux formations alluvionnaires se distinguent, l'une argileuse et la seconde à dominante sableuse. La nappe de la craie en exploitation est en semi-captivité sous ces alluvions; elle n'est libre qu'au niveau des forages H10 et H9 (**Figure 2.6**).

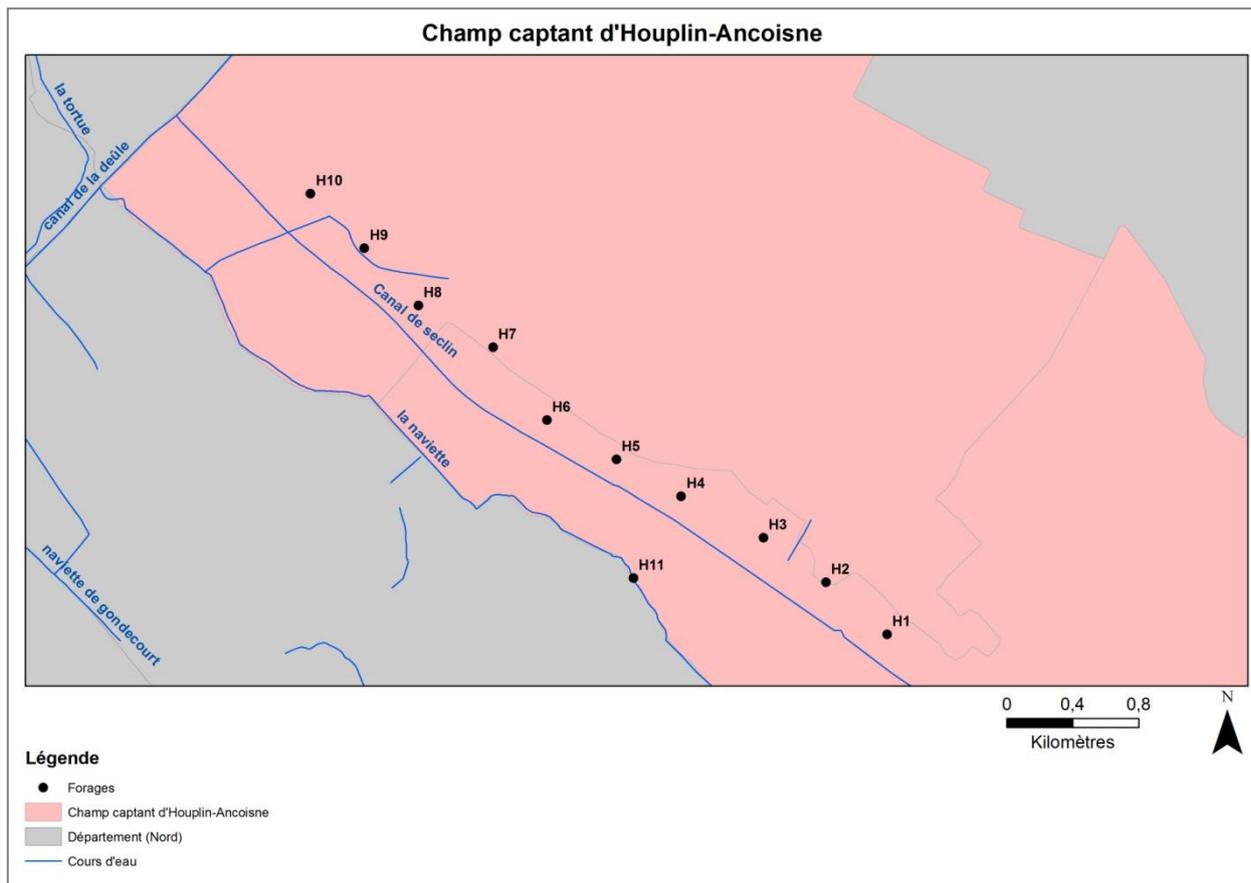


Figure 2.6 : Le champ captant d'Houplin-Ancoisne

2.2.3. Champ captant des Ansereuilles

Les quatre communes ; Don, Allennes-les-marais, Wavrin et Annœullin forment le champ captant des Ansereuilles (**A**). Ce champ captant contient 27 forages localisés sur la **Figure 2.7**. Les forages de A1 à A16 se trouvent le long du cours d'eau de Tortue. Les forages de A17 à A24 se situent en bordure du canal de la Deûle à proximité de l'cluse de Don, soit à environ 20 km au sud-ouest de Lille. Quant aux forages A25, A26, A27 et A28, ils éloignés du canal de la Deûle. La société des Eaux du Nord (S.E.N.) gère ce champ captant pour l'alimentation en eau potable de l'agglomération lilloise.

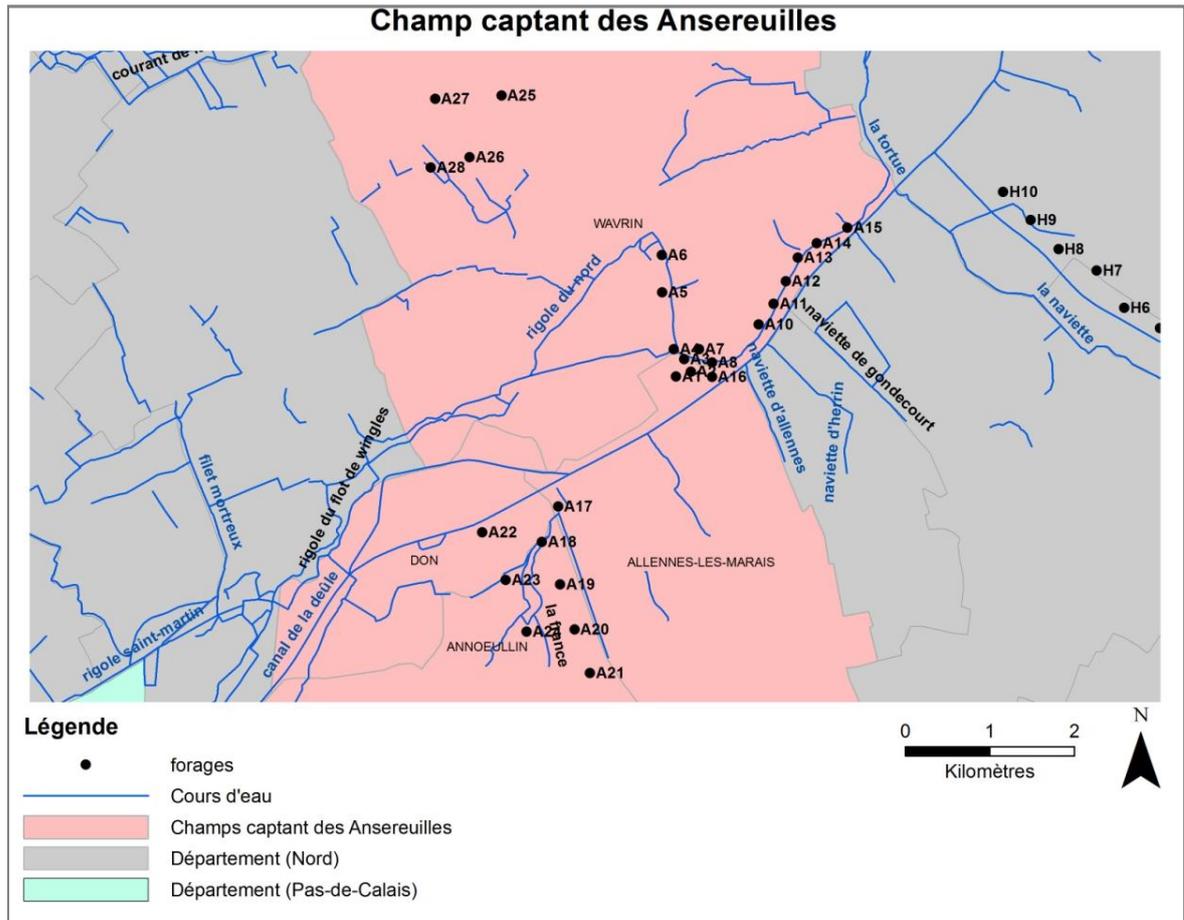


Figure 2.7 : Le champ captant des Ansereuilles

Sur ce champ captant, la craie séno-turonienne est couverte par des alluvions avec des épaisseurs très variables allant jusqu'à 15m, à l'exception des quatre forages au Nord qui sont couverts directement par le Tertiaire et des limons.

2.2.4. Champ captant de Salomé

Le champ captant de Salomé (**S**) est exploité par Noréade. Ce champ captant qui comprend 17 forages, est situé au lieu-dit « Marais d'Hantay » en périphérie Nord-Est du bassin minier (**Figure 2.8**). La craie est à cet endroit recouverte d'une couche de limons argilo-sableux de 1 à 10 m d'épaisseur. Cette zone correspond à une ancienne vallée alluviale actuellement parcourue par le grand canal d'Aire. La nappe est libre et située dans la craie Séno-Turonienne, circulant du Sud-Ouest vers le Nord-Est avec un gradient de 1.5%.

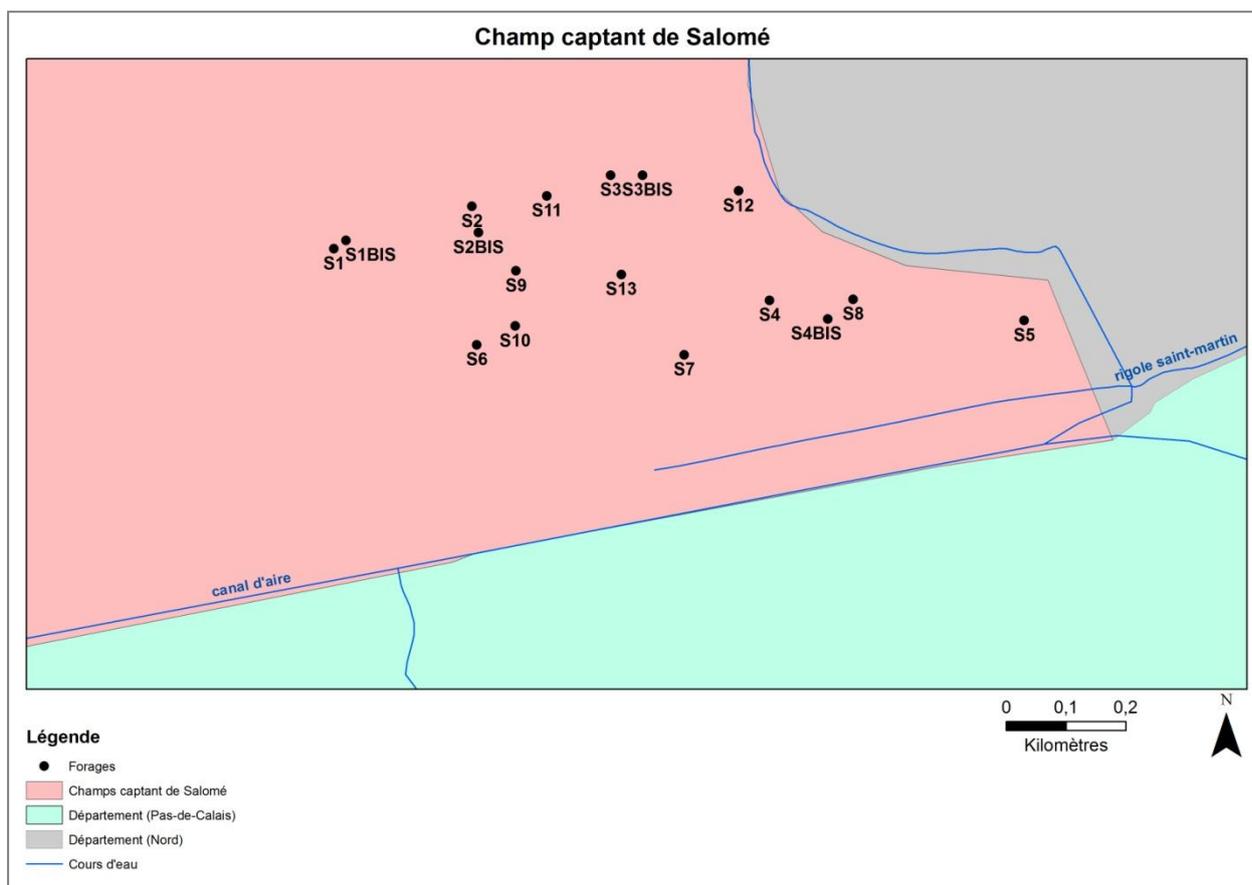


Figure 2.8 : Les forages de Salomé

2.3. Contexte de la zone d'étude

La zone d'étude, située au Sud de l'agglomération lilloise, est partagée entre zones urbaines et terrains agricoles, avec très peu d'espaces boisés ou semi-naturelles (**Figure 2. 9**) et elle est traversée par le canal de la Deûle. La pression anthropique est non négligeable ainsi que l'illustre la densité des sites industriels proches recensés dans la base de données BASIAS du BRGM (Anciens Sites Industriels et Activités de Service). A une vingtaine de kilomètres au Sud du site, le long de la Deûle, se situe le site atelier de Métaeurop. Ce dernier correspond à un secteur de l'ancien Bassin minier du Nord – Pas-de-Calais, compris entre Lens et Douai qui est affecté à des degrés divers par les activités passées de deux industries métallurgiques : Métaeurop Nord à Noyelles Godault et Nyrstar à Aubry.

Avec ses activités minières, la région connaît la présence de plusieurs dépôts houillers « Terrils » qui ont un impact sur la qualité des sols et des eaux. Bien que la base de données des sites et sols pollués ou potentiellement pollués, BASOL, ne signale aucun rejet accidentel de sélénium dans les communes où les concentrations en sélénium sont supérieures à $10 \mu\text{g.l}^{-1}$, on note la présence de cokeries ou de centrales thermiques à charbon sur les sites présentant les plus fortes concentrations en sélénium.

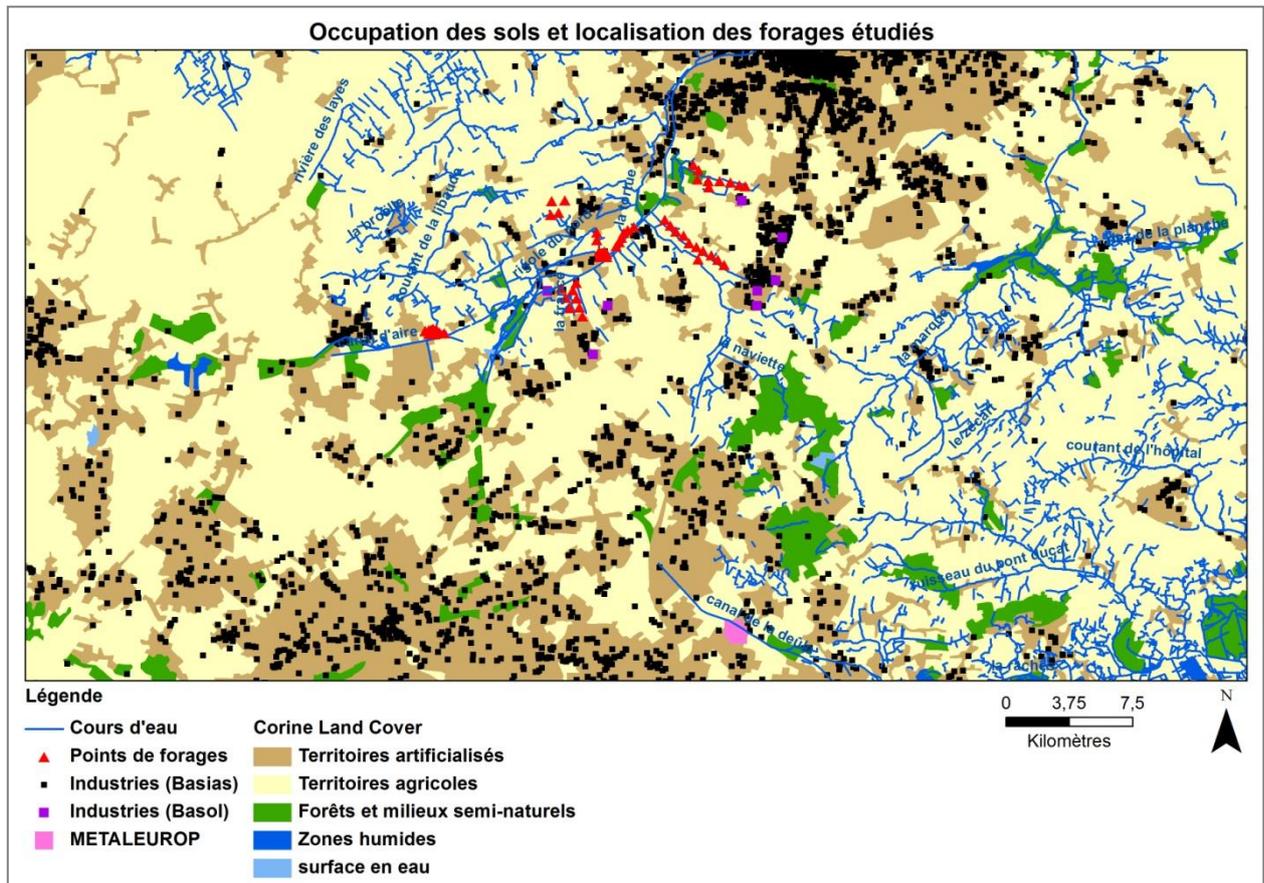


Figure 2. 9 : Occupation des sols et localisation des forages étudiés dans la zone d'étude

Des concentrations non négligeables en sélénium ont été mesurées dans des sédiments de curage de la Deûle notamment. Dans les anthroposols développés sur des sédiments de curage contaminés (Pb, Zn, Cu essentiellement) à proximité de Metaleurop, des fentes verticales procurent des voies préférentielles de passage des eaux de pluie oxydantes. Les fronts d'oxydation développés à l'interface de ces fentes montrent d'importantes concentrations en éléments métalliques (Bataillard et al., 2008). L'oxydation des sulfures est le mécanisme prépondérant de transformation du matériau menant à la lixiviation des éléments métalliques associés, tels que le Se. Cette altération induit une forte mobilité du fer qui a également une incidence forte sur le devenir de la plupart des éléments potentiellement toxiques. Des néoformations d'hydroxydes de fer qui sont des pièges pour les éléments Zn, Pb, Se et As apparaissent dans les zones oxydées (Bataillard et al., 2010). Cependant, la solubilité de ces phases dépend des conditions de pH et de potentiel rédox susceptibles de varier de façon importante, rendant ces associations locales facilement déstabilisantes. Ces néoformations constituent donc des pièges peu efficaces des éléments traces et doivent être considérées comme des sources potentielles de contaminants (Bataillard et al., 2010).

2.4. Hydrogéologie du site d'étude

L'aquifère principal et le seul exploité à l'échelle de la zone d'étude est la nappe de la craie. En l'absence de vallées profondes, la craie n'apparaît à l'affleurement qu'à la périphérie. Au sein de la vallée de la Deûle, elle est masquée sous les formations quaternaires (le tertiaire ne se trouvant pas très loin) (**Figure 2.1**).

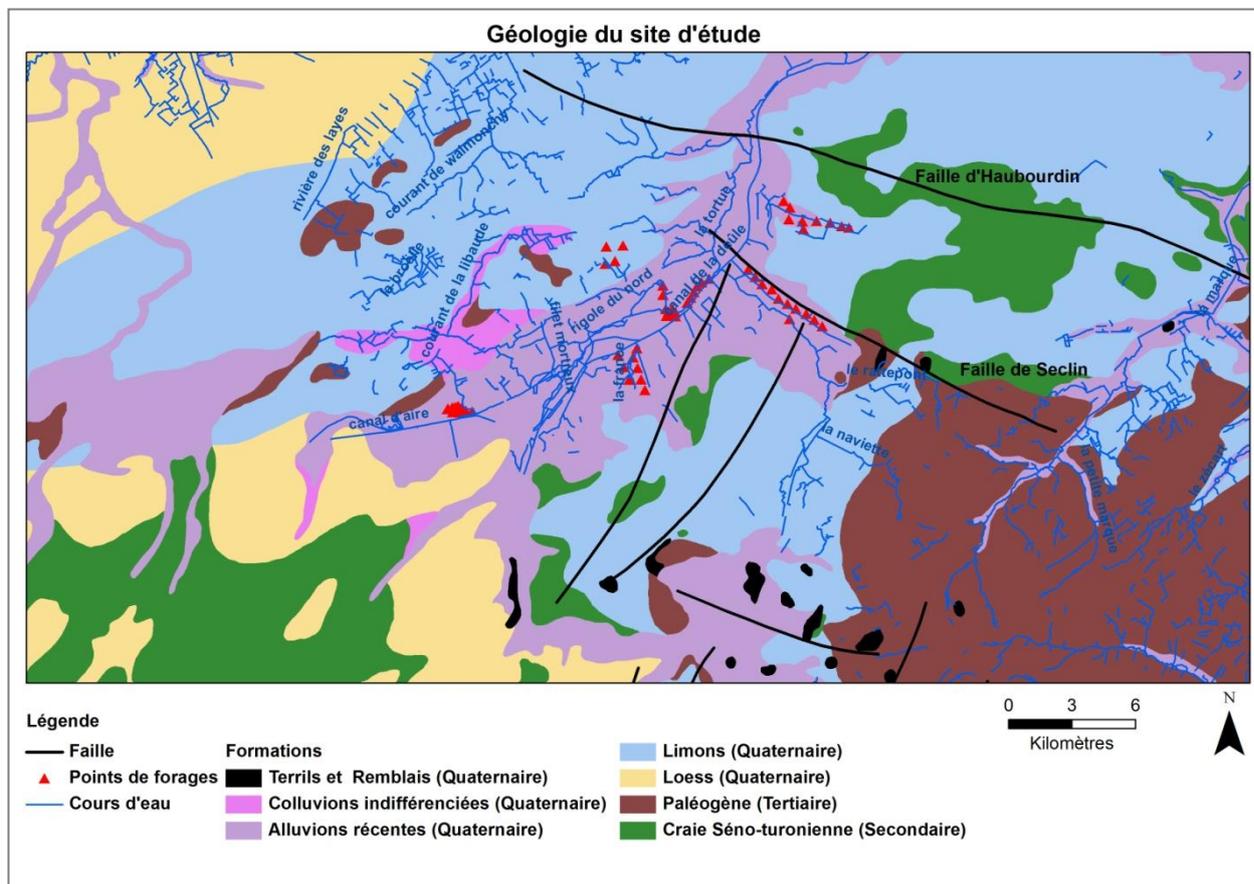


Figure 2. 10 : Géologie de la zone d'étude

Pour l'hydrogéologie du secteur, la carte piézométrique (**Figure 2. 11**) montre des variations importantes au niveau des courbes isopièzes.

Le grand nombre des forages exploite la nappe de la craie dans le secteur. Le sens des écoulements est fortement influencé par le positionnement des champs captants. A titre d'exemple, le secteur des Ansereuilles aligne une série de forages qui induit un important cône d'influence. Quant au secteur d'Emmerin, il bénéficie d'un apport important des eaux issues de dôme du Mélantois.

Au Sud-Est de la haute vallée de la Lys, la piézométrie est fortement influencée par la série de failles longitudinales du horst de l'Artois qui peuvent engendrer des décalages de plusieurs dizaines de mètres par suite du compartimentage de l'aquifère. Les failles sont considérées comme quasiment étanches sur au moins une partie de leur tracé. Les directions NW-SE sont retrouvées sur le site d'étude, elles peuvent contribuer dans l'orientation des écoulements.

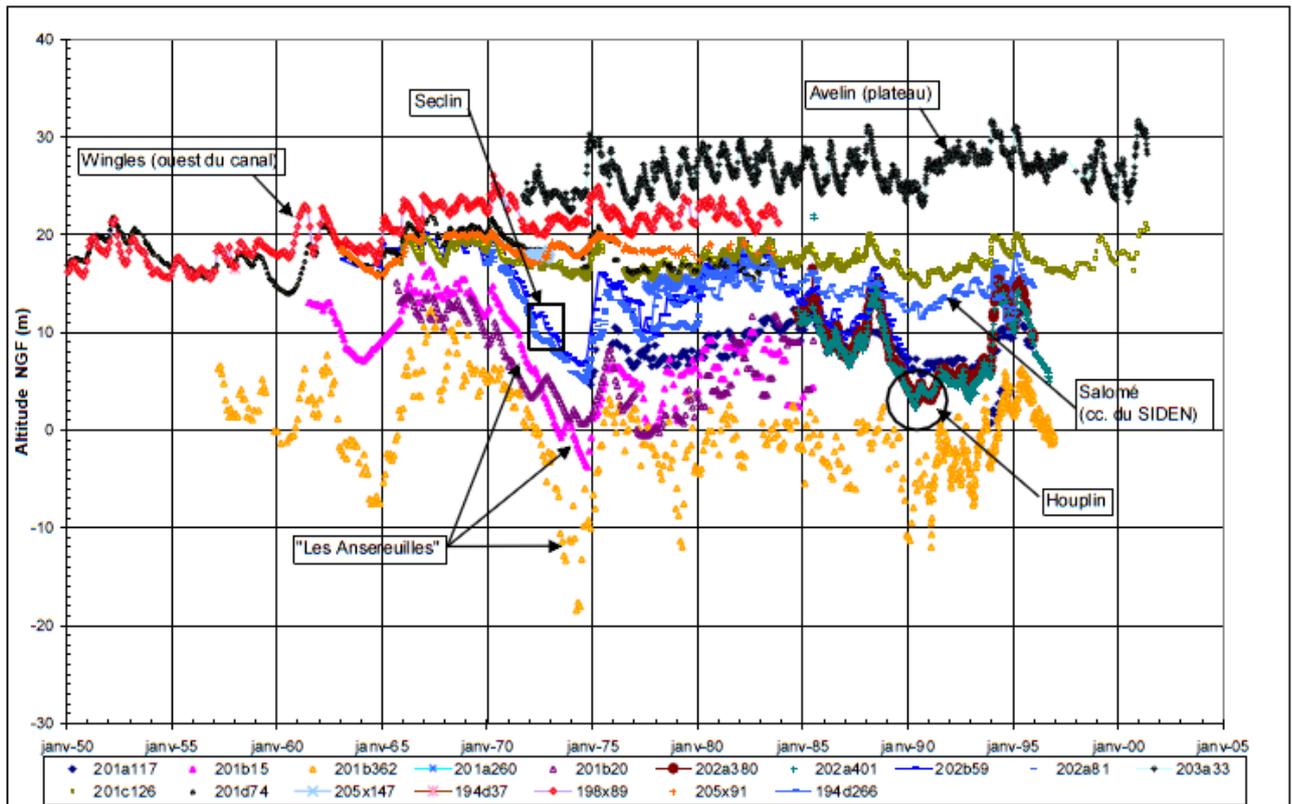


Figure 2. 12 : Fluctuations piézométriques observées autour et dans les champs captants d’Houplin-Ancoisne et les Ansereuilles (Caous, 2003)

Les relations nappe-rivière sont contrastées. En régime non influencé, c’est la nappe de la craie qui alimente les cours d’eau, ceci était le cas autrefois dans la zone d’étude avant la mise en place des champs captants. Aujourd’hui, on se trouve dans le cas inverse avec la nappe qui draine les cours d’eau. Cette relation reste assujettie aux conditions hydrogéologiques, en particulier, à la perméabilité des dépôts recouvrant le fond des nombreux cours d’eau de cette zone dont la Deûle.

Chapitre . 3 :

Démarche méthodologique

Pour déterminer l'origine du sélénium dans les forages d'eau des différents champs captants d'Emmerin, d'Houplin-Ancoisne, des Ansereuilles et de Salomé, une démarche avec plusieurs étapes a été élaborée. Cette démarche s'appuie sur plusieurs actions :

- Analyse des données existantes sur 65 forages,*
- Choix de vingt forages pour une première campagne d'eau,*
- Sélection de cinq points d'eau ; quatre forages et un point d'eau en surface pour un suivi mensuel,*
- Campagnes de terrain pour l'échantillonnage des matériaux rocheux régionaux,*
- Campagnes d'échantillonnages des matériaux rocheux aux bords des forages d'eau,*
- Campagnes complémentaires dans les sédiments des cours d'eau situés à proximité des champs captants.*

3.1. Traitement de données de 65 forages

Les groupes de paramètres retenus pour le traitement de données sont les paramètres physico-chimiques et micropolluants minéraux. Les données de chimie des éléments dissous dans les eaux souterraines sur le secteur d'étude provenant des exploitants des Eaux du Nord, Noréade et LMCU ont été collectées. Les paramètres recherchés ont concerné les concentrations en éléments majeurs et traces dissous, mais également les paramètres physiques des forages (profondeur totale, localisation de la crépine, description lithologique détaillée,...) et les conditions d'exploitations (en activité ou non, position des niveaux, volumes prélevés...).

Un traitement statistique global des données s'est avéré nécessaire avec l'analyse en composantes principales (ACP) pour faciliter l'interprétation des nombreuses données acquises et produites. La méthode s'applique lorsque les données sont quantitatives (ou qualitatives avec recodage). Le programme (XLSTAT) calcule la matrice des covariances, la diagonalise, en extrait les valeurs et vecteurs propres. Les vecteurs propres de la matrice définissent les axes factoriels. Les données du tableau réduit sont ensuite projetées sur ces axes. Les coefficients de corrélation étant toujours compris entre -1 et +1, le programme affiche le cercle de corrélation de rayon 1. L'ACP consiste à exprimer un ensemble de variables en un ensemble de combinaisons linéaires de facteurs non corrélés entre eux, ces facteurs rendant compte d'une fraction de plus en plus faible de la variabilité des données. Cette méthode permet de représenter les données originelles (individus et variables) dans un espace de dimension inférieure à l'espace originel, tout en limitant la perte d'information. La représentation des données dans des espaces à 2 dimensions facilite considérablement l'interprétation. Le traitement statistique automatisé demande que tous les champs soient remplis. Il a donc fallu trier les données et supprimer celles où les paramètres sont mesurés peu de fois (pour les données des exploitants). Pour les données où les valeurs sont inférieures à la limite de quantification, les valeurs ont été remplacées par la moitié de la limite de quantification. Sur l'espace des variables, une bonne représentation se traduit par un rapprochement de la bordure du cercle. Alors qu'une bonne corrélation entre les éléments se traduit par un angle faible que font deux éléments par rapport au centre de cercle. Cette relation s'explique par la valeur de cosinus de l'angle. Si l'angle augmente, le cosinus diminue et vice versa. A 90°, le cosinus est égal à zéro donc pas de relation. A 0° (corrélation positive) et à 180° (corrélation négative), le cosinus est égal à 1 exprimant ainsi une forte corrélation (Lagarde, 1995).

La première phase de notre travail a consisté à traiter les données pour avoir des tableaux complets. Dans notre traitement l'espace des observations correspond soit aux forages, soit aux prélèvements. L'espace des variables quant à lui correspond aux paramètres.

Le premier regard sur les concentrations en sélénium permet de mettre en évidence la problématique sur le seuil de quantification au niveau de l'analyse du paramètre sélénium. En effet pour les analyses du sélénium dans les laboratoires de LMCU et des EDN le seuil de quantification est de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ et en ce qui concerne Noréade cette limite est à $5 \mu\text{g.L}^{-1}$, donc les concentrations ne sont pas vraiment comparables pour les niveaux bas. Une autre problématique est la méthode de mesure qui a subi des changements à partir de l'année 2008.

Les variations spatiales et temporelles du sélénium ont donc été regardées de manière individuelle sur chacun des points de captage disposant de suffisamment de données. Une analyse cartographique des données a été faite afin de visualiser les résultats.

3.2. Campagne de prélèvements sur 20 forages choisis

La sélection des points a été réalisée suite à une analyse des données existantes. Le premier critère de sélection portait sur la teneur maximale en sélénium qui devait être élevée. Les points d'eau de la campagne ont été choisis loin des installations classées RRICQ (Réseau Régional Qualité Installations Classées) afin de ne pas prendre en compte des points influencés par l'anthropisation.

La sélection tient également compte de la localisation géographique afin de permettre l'étude sur tous les champs captants concernés par le problème de sélénium. Les résultats disponibles pour chacun de ces points ont été étudiés plus en détail afin de confirmer l'origine naturelle du sélénium par l'absence d'une corrélation entre les concentrations en sélénium et un autre élément d'origine purement anthropique. Les différents niveaux captés, lorsque cette information était disponible, ont également été pris en compte afin d'assurer un suivi dans divers contextes géologiques.

La campagne de prélèvement a eu lieu du 14 au 17 juin 2011 et a permis la collecte des eaux sur les 20 captages sélectionnés.

3.3. Choix de 5 points d'eau pour un suivi mensuel

Suite aux résultats des analyses des 20 points d'eau et leurs traitements, quatre forages ont été validés pour un suivi mensuel. Un suivi de qualité chimique, isotopique et des gaz dissous a été réalisé sur la période de février 2012 à mars 2013 sur quatre forages d'eau (H4, A13, A24 et S3). Pour des compléments de données, un prélèvement mensuel a été fait sur le canal de la Deûle.

Durant la période de décembre 2012 à mars 2013, des prélèvements au niveau des eaux de surface de la Naviette, la Tortue et le canal de Seclin ont été ajoutés.

3.4. Prélèvement et analyse de la phase aqueuse

3.4.1. Conditions de prélèvement des échantillons

Afin que l'échantillonnage de l'eau souterraine soit représentatif, nos échantillons ont été prélevés après une période de pompage (au moins deux heures) : la stagnation de l'eau dans les forages permet en effet la réalisation d'un équilibre avec l'atmosphère.

Les échantillons d'eau ont été prélevés dans des récipients propres, rincés trois fois avec l'eau à analyser, puis fermés hermétiquement sans laisser de bulles d'air dans les flacons. Pour certains composés, une filtration a été faite et des solutions de stabilisation ont du être ajoutées sur site à l'échantillon afin de limiter les réactions biologiques et chimiques (**Tableau 3. 1**).

Tableau 3. 1 : Flaconnage et Conditions de prélèvements

Éléments	Flacons	Filtration	Acidification
Analyse des anions	100 ml en polyéthylène (PE)	0,45	-
Analyse des cations	50 ml en PE	0,45	Gouttes HNO ₃
COD	60 ml en verre	0,45	Gouttes H ₂ SO ₄
COT	125 ml en verre	-	Gouttes H ₂ SO ₄
Se (VI) et Se (IV)	250 ml en verre	-	-
Fe ³⁺	50 ml en PE	0,45	-
Isotopes H et O	50 ml en PE	-	-
Isotopes S et O	1 L en PE	-	-
CFC et SF ₆	500 ml en verre (boîte spéciale)	-	-

Les paramètres mesurés in situ (le pH, la température, la conductivité, le taux d'oxygène dissous et le potentiel redox) ont été relevés à l'aide de deux sondes multiparamètres. Les mesures sur les échantillons des eaux de forages ont été effectuées sur des prises d'eau à la sortie d'un tuyau flexible. Les valeurs sont prises après une stabilisation des paramètres.

3.4.2. Analyses chimiques et isotopiques

Les analyses chimiques ont porté sur les prélèvements des eaux souterraines et des eaux de surface incluant les éléments figurant dans le Tableau 3. 2. Les échantillons prélevés sont envoyés le jour même dans des glacières au laboratoire du BRGM à Orléans. Les différentes méthodes d'analyses sont présentées en **annexe 2**.

Tableau 3. 2 : Eléments mesurés

Éléments majeurs	Les anions: F ⁻ , Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , PO ₄ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ , SiO ₂ Les cations: Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , NH ₄ ⁺
Éléments traces	Ag, Al, As, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Li, Mn, Ni, Pb, Se total, Sr, U, Zn, S ²⁻
Charge organique	COD (carbone organique dissous) COT (carbone organique total)
Spéciation Se	Se(IV) et Se(VI)
Isotopes stables	δ ² H (H ₂ O) et δ ¹⁸ O (H ₂ O) δ ³⁴ S (SO ₄) et δ ¹⁸ O (SO ₄)

Les analyses des CFC-11, CFC-12, CFC-113, SF₆ ont été réalisées au laboratoire Spurenstofflabor (Allemagne). Quant à celles du sélénium, une spéciation a été faite afin de déterminer les concentrations en Se(IV) et Se(VI).

3.4.2.1. Analyse de sélénium et sa spéciation

Les analyses de sélénium total se font par ICP-MS ; le couplage par spectrométrie de masse à plasma induit ; selon la norme NF EN ISO EN 17294-2 (paramètre accrédité COFRAC) avec une limite de quantification de 0,1 µg/L. Le principe de l'ICP-MS est qu'après l'atomisation, le sélénium est ionisé par une torche plasma induit et les ions atomiques formés sont séparés dans une combinaison de champs électriques en fonction de leur rapport masse/charge.

Pour la spéciation du sélénium, il n'existe pas de méthode normalisée. Le BRGM a développé ses procédés de couplage pour la détermination des différentes espèces de sélénium. Dans l'eau, ces couplages peuvent être effectués par HPLC-ICP-MS, HPLC-USN-AFS, HPLC-MW-HG-AFS, HPLC-UV-HG-AFS, HPLC-MW-HG-AAS, HPLC-ETAAS, HPLC-FAAS ou par

préconcentration-séparation sur résine et analyse par spectrométrie d'absorption atomique (technique hydrure) (Gomez-Ariza et al., 1999; Sanchez-Rodas et al., 2010).

3.4.2.2. Analyses des traceurs isotopiques

La distribution géographique des teneurs en isotopes stables des eaux souterraines peut fournir des indications sur l'origine de l'eau, les conditions de recharge, les caractéristiques hydrauliques, la continuité et/ou la discontinuité hydraulique des systèmes aquifères (Aranyossy et al., 1998). Afin de nous approcher de l'origine des eaux souterraines, l'utilisation des isotopes stables de l'eau ($\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$) et du soufre a été faite (**Tableau 3. 3**).

Tableau 3. 3 : Application des outils isotopes dans l'Hydrologie (Froehlich et al., 1998)

Isotopes	Substances	Applications
$^2\text{H}/^1\text{H}$ $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	H_2O	<ul style="list-style-type: none"> - Identification des zones de recharge - Interconnexion avec les eaux de surface - Fuite de l'aquifère - Mécanismes de salinisation - Recyclage des eaux d'irrigation - Identification des eaux fossiles (aquifère)
$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	SO_4^{2-}	<ul style="list-style-type: none"> - Processus de la pollution des eaux souterraines avec l'acidification et l'interconnexion avec les eaux de surface - Sources de H_2S, la salinité, le drainage minier acide - Écoulement des eaux souterraines dans les systèmes géothermiques

La molécule de l'eau comprend les isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène. L'oxygène a trois isotopes avec des abondances très différentes : ^{16}O (99.762%), ^{17}O (0.038%), ^{18}O (0.200%). L'hydrogène dispose de deux isotopes stables ^1H et ^2H avec des abondances respectives de 99.985% et 0.015%.

Le soufre est impliqué dans plusieurs processus biogéochimiques. Il possède quatre isotopes stables ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S et ^{36}S avec des abondances 95 %, 0.76 %, 4.22 % et 0.014 %. L'étude des rapports isotopiques ($^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$) et ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) dans les sulfates dissous permet de donner l'information sur l'origine de la minéralisation et les processus impliquant les sulfates. Dans les océans, le soufre existe essentiellement sous forme de sulfates, et les rapports isotopiques ($^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$) et ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) sont constants, pour une période géologique donnée. Les teneurs isotopiques en sulfates de l'atmosphère sont en principe les mêmes que celles des océans mais les émissions volcaniques et industrielles, ainsi qu'une activité bactérienne à la surface des océans, entraînent un appauvrissement en isotopes lourds (Negrel et al., 2008).

Le rapport des isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène est exprimé en unité delta de déviation par rapport à un standard de référence. On utilise la notation de δ exprimée en parts pour mille (‰) avec :

$$\delta (\text{‰}) = \left[\left(\frac{R_{\text{échantillon}}}{R_{\text{standard}}} \right) - 1 \right] \times 1000$$

où R = le rapport isotope lourd sur isotope léger. Le standard de référence est le SMOW (Standard Mean Ocean Water) qui est une eau de mer moyenne, pris à 0‰ (Negrel et al., 2008).

Les changements d'état de l'eau, par évaporation et condensation, entraînent des fractionnements isotopiques durant le cycle hydrologique ainsi la composition isotopique des

eaux météoriques varie en fonction de paramètres géographiques ou paléogéographiques (Gourcy, 1994).

Dans les grands aquifères, l'homogénéisation spatiale de la composition isotopique des eaux souterraines témoigne souvent d'un temps de résidence prolongé, ce qui permet aux processus de mélange et de diffusion d'effacer toutes traces des variations éventuelles dues à des épisodes successifs de recharge. L'hétérogénéité spatiale des teneurs en isotopes stables peut être en revanche le témoin, soit de recharges directes dont les signatures isotopiques n'ont pas été « tamponnés » par les processus de diffusion et de mélanges en relation avec des temps de résidence très courts, soit de discontinuités hydrauliques qui ne favorisent pas les processus de mélanges, maintenant ainsi constants les signaux isotopiques même dans le cas de temps de séjour prolongés des eaux (Aranyossy et al., 1998).

Les analyses isotopiques ont été réalisées au BRGM à Orléans.

3.4.3. Datation des eaux

La datation des eaux souterraines permet de déterminer leur âge, en d'autres termes, le temps écoulé à partir du moment où l'eau devient souterraine. Ce paramètre permet de comprendre les échanges entre les nappes eux même et les eaux de surface. La méthode d'analyse utilisée dans le cadre de ce travail est celle des CFC (chlorofluorocarbures) et SF6 (Hexafluorure de soufre) dans la mesure où la limite d'application d'âges des eaux est de l'ordre de 50 ans (Ayraud, 2005). Les CFC sont des composés relativement stables dans les milieux souterrains face aux différentes conditions physico-chimiques atmosphériques et biogéochimiques rencontrées (Plummer et Friedman, 1999). La **Figure 3. 1** présente l'évolution des concentrations atmosphériques de 3 CFC depuis les années 1910. Les chlorofluorocarbures sont des composés halogénés synthétiques produits par l'industrie depuis les années 1930. Ils sont utilisés comme gaz propulseurs, réfrigérants, solvants, et intermédiaires de synthèse pour les polymères fluorés. Après une évolution plutôt lente dans les années 50, les concentrations atmosphériques augmentent rapidement avec la démocratisation des systèmes de réfrigération et à l'arrivée sur le marché des bombes aérosols (Ayraud, 2005).

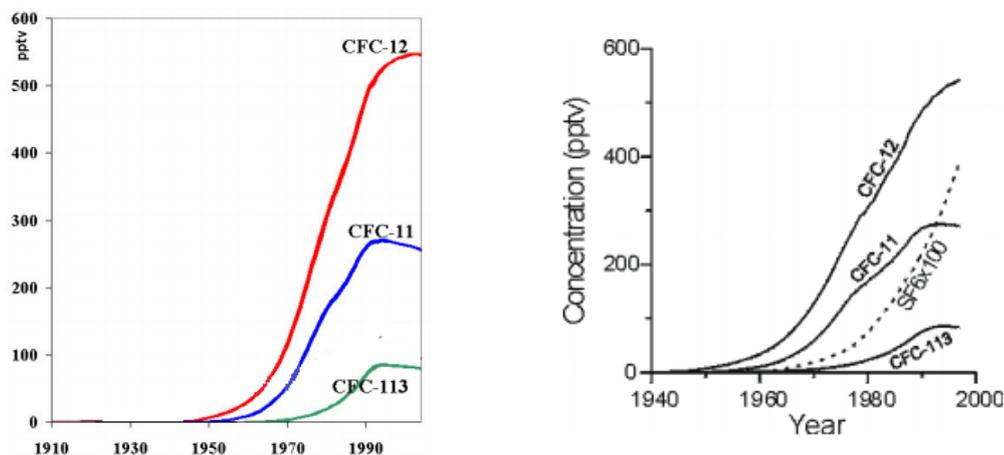


Figure 3. 1 : A gauche : Evolution dans l'atmosphère du CFC-11, CFC-12 et CFC-113 depuis les années 1910
A droite : Evolution dans l'atmosphère du SF6 et des CFCs, d'après Ayraud (2005).

L'hexafluorure de soufre (SF₆) est un gaz anthropique utilisé comme isolant en électricité haute tension. Ce gaz ne semble affecté par aucun processus tant chimique que biologique et est donc susceptible de résider longtemps dans l'atmosphère et l'hydrosphère. Etant donné son fort pouvoir d'amplification de l'effet de serre, ses concentrations atmosphériques sont suivies à plusieurs endroits du globe, et une courbe générale a pu être dessinée (Ayraud, 2005). La période de croissance exponentielle des concentrations en SF₆ correspond à la période de stagnation des concentrations atmosphériques en CFC et donc de la limite de leur utilisation comme traceur (**Figure 3. 1**). De plus les eaux souterraines sont peu soumises à des contaminations en SF₆, en milieu rural tout du moins, car ce composé ne sert pour aucune application domestique contrairement aux CFC.

Les analyses des concentrations en CFC-11, CFC-12, CFC-113, SF₆ ont été réalisées au laboratoire Spurenstofflabor (Allemagne).

3.4.4. Prélèvements et analyses des matériaux rocheux (carrières, carottages, sédiments)

Afin de comprendre les processus géochimiques qui permettent la mobilisation du sélénium, il nous est nécessaire d'analyser les phases minérales constitutives des roches dans les différents forages. Des différentes couches stratigraphiques seront étudiées afin de mieux caractériser les phases porteuses du sélénium et d'évaluer leur contribution aux eaux souterraines. Les prélèvements ont concerné les points suivants :

- Les carrières régionales : Emmerin et Templeuve,
- Les formations alluviales à proximité des forages,
- Les sédiments dans les rivières de la zone d'étude.

3.4.4.1. Echantillonnages dans les carrières de la région

Les carrières choisies sont celle de Canchamprez à Templeuve et celle des Champs des pois à Emmerin. Le choix de ces carrières est de compléter la colonne stratigraphique par un prélèvement direct des formations quaternaires, tertiaires et secondaires (**Figure 3. 2**).

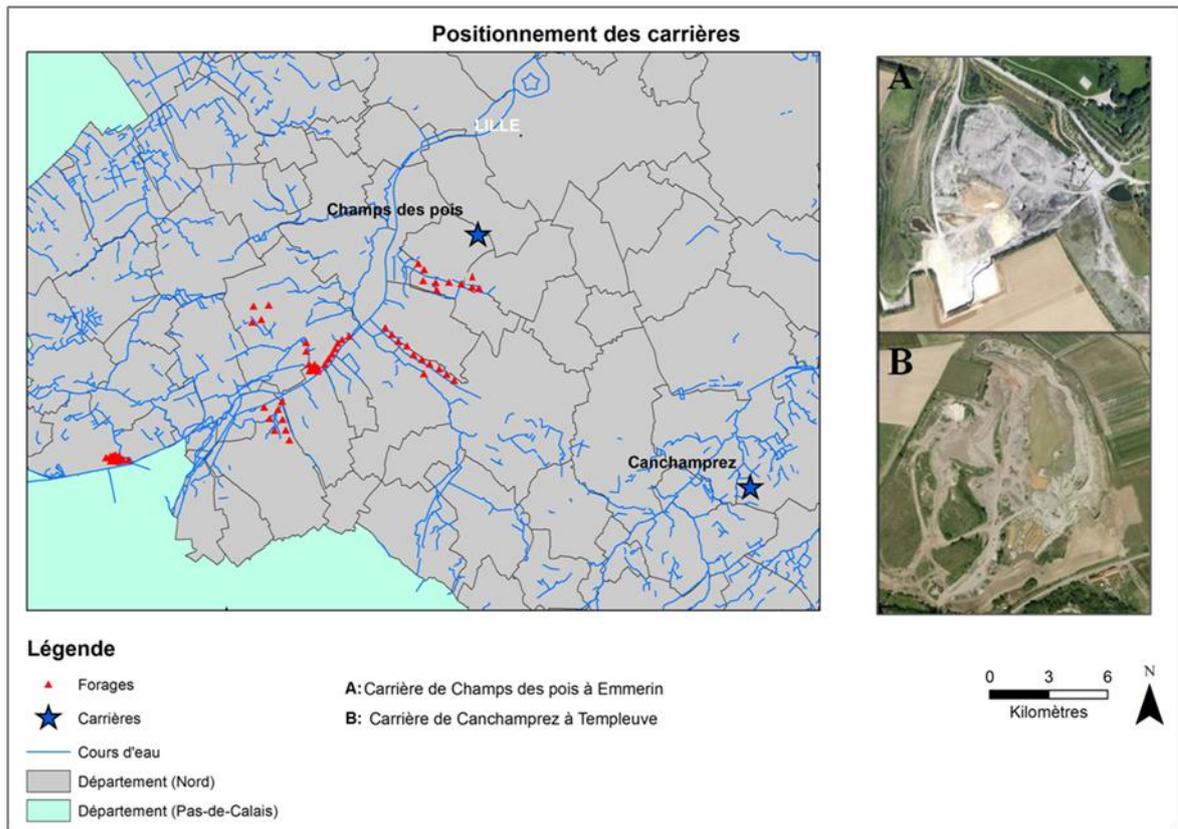


Figure 3. 2 : Emplacement des carrières de Champs des pois et de Canchamprez

Au niveau de la carrière de Canchamprez, la colonne est constituée de haut en bas des formations suivantes :

- Limons (quaternaire),
- argiles (Yprésien, Tertiaire),
- sables d'Ostricourt (Landénien supérieur, Tertiaire).

Dans cette carrière, il y a eu cinq prélèvements de haut en bas comme suit (**Figure 3. 3**):

- limons,
- argile Yprésienne,
- sable d'Ostricourt (Landénien supérieur) : niveaux haut, moyen et bas.

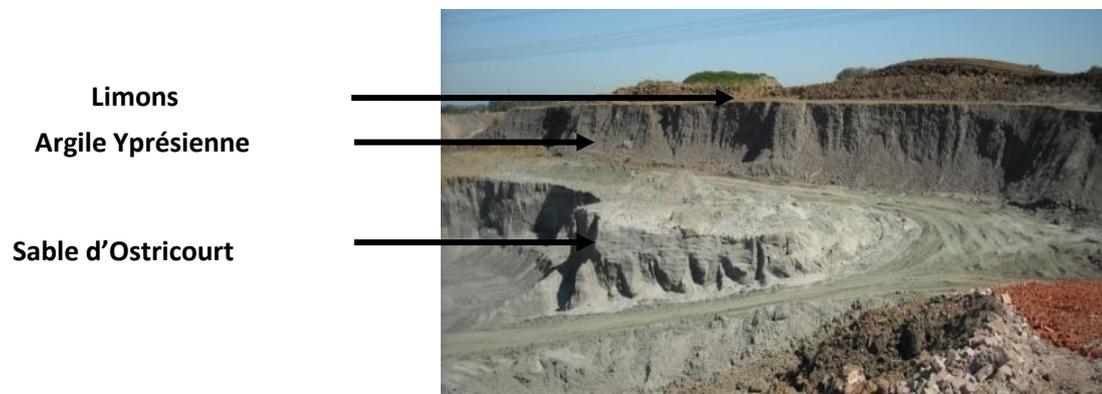


Figure 3. 3 : Les formations présentées dans la carrière de Canchamprez

Dans cette carrière, à l'exception des limons en surface, aucune formation géologique quaternaire n'a été observée. Il est à signaler qu'au niveau de cette carrière, nous avons

remarqué la présence de plusieurs sources et plan d'eau qui ont fait l'objet de prélèvements pour analyse (**Figure 3. 4**).



Figure 3. 4 : Différentes sources et plan d'eau dans la carrière de Canchamprez à Templeuve

Pour la carrière de Champs des Pois à Emmerin, les niveaux rocheux rencontrés ne concernent que la craie sénonienne (**Figure 3. 5**). Quatre prélèvements ont été effectués dans cette carrière au niveau de la craie :

- niveau craie blanche,
- niveau craie avec des nodules de silex,
- complexes de couleur rouille,
- craie blanche à taches rouilles.



Figure 3. 5 : Les formations présentes dans la carrière de Champs des pois à Emmerin

A : Craie blanche, **B** : Craie avec nodule de silex, **C** : craie blanche à complexe et taches rouilles

Les échantillons ont été conditionnés dans des sacs plastiques et dans des glacières et envoyés au BRGM d'Orléans pour des analyses chimiques.

3.4.4.2. Prélèvement des matériaux rocheux à proximité des forages

Afin de réaliser des profils de sélénium au niveau du quaternaire, quatre sites ont été validés à proximité des forages (H11, H4, S3 et A13) (**annexe 3**). Les carottages ont été réalisés à la tarière hélicoïdale à sec afin de ne pas perturber les échantillons. Ils ont été réalisés sur les sites des forages en présence des exploitants (**Figure 3. 6**). Les prises de prélèvements sont faites le long des carottes et à chaque changement de faciès en prenant soin d'éviter les contaminations par l'hélice ou des éléments extérieurs. Afin de conserver au mieux les conditions d'oxydo-réduction naturelles, les échantillons sont immédiatement mis sous azote dans des flacons en verre et étiquetés. A la fin de l'opération, les sondages ont été rebouchés par les matériaux du site.



Figure 3. 6 : Réalisation d'un sondage à la tarière hélicoïdale à sec

L'ensemble des échantillons de sol prélevés a été entreposé dans un congélateur au BRGM d'Orléans, avant d'être traités et analysés.

3.4.4.3. Prélèvements et analyses des sédiments des cours d'eau

Afin de tester l'impact des sédiments de la Deûle et des cours d'eau sur les champs captants des Ansereuilles et de Houplin-Ancoisne, des carottages de sédiments ont été réalisés. Ces prélèvements sont symbolisés par huit points sur la carte (**Figure 3. 7**).



Figure 3. 7 : Les points de prélèvements des sédiments

N : Naviette, D1, D2, D3 : canal de la Deûle, T1, T2: la Tortue, S1, S2 : le canal de Seclin et T : Terril

L'échantillonnage a été effectué par carottier a fin de pouvoir atteindre plusieurs niveaux de la colonne sédimentaire (**Figure 3. 8**).



Figure 3. 8 : La carotte sédimentaire et sa découpe

Les différents niveaux prélevés sont ensuite immédiatement placés dans des sachets plastiques et mis dans la glacière pour être livrés au laboratoire de LMCU (**annexe 4**).

3.4.4.4. Analyses chimiques de la fraction solide

Pour chaque échantillon de la roche ou cuttings de forage, une analyse chimique complète a été réalisée au laboratoire BRGM d'Orléans. Elle a été effectuée après attaque à l'acide du matériel solide. Les éléments analysés sont : Ag, Al₂O₃, As, B, Ba, Be, Bi, Corg, CEC (capacité d'échange cationique), CaO, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe₂O₃, K₂O, La, Li, MgO, MnO, Mo, Nb, Ni, P₂O₅, Pb, Sb, Se, SiO₂, Sn, Sr, TiO₂, U, V, W, Y, Zn, Zr (**annexe 5**).

Remarque : Des vérifications de certaines espèces minérales ont fait l'objet d'observations aux MEB (Microscopie Electronique à Balayage) et DRX (Diffraction de rayons X).

3.4.4.5. Extractions chimiques séquentielles

Les techniques d'extractions chimiques sont largement utilisées pour l'identification des états d'oxydation d'un élément. L'utilisation des extractions séquentielles permet d'avoir des informations détaillées sur l'origine, l'occurrence, la biodisponibilité, la disponibilité physicochimique, la mobilité et la remobilisation potentielle dans les sols et les sédiments et selon les différentes conditions environnementales. Le principe des extractions chimiques séquentielles est basé sur les conditions filtrantes et l'ajout de plusieurs réactifs sélectifs dans un ordre précis sur la phase solide pour solubiliser l'élément souhaité (Bailey et al., 2012).

La Commission Européenne a appuyé plusieurs programmes pour l'harmonisation des procédures d'extraction et la préparation des matériaux du sol et des sédiments pour les métaux lourds (Quevauviller, 1997), (Rauret, 1998), (Rauret, 2000). Toutefois, pour la caractérisation du sélénium, il n'existe aucun consensus. Différentes méthodes existent avec de nombreuses similitudes dans le plan opérationnel.

Au niveau bibliographique, il existe plusieurs méthodes d'extractions chimiques séquentielles pour le sélénium, sachant que toutes se basent sur « presque » les mêmes réactifs et les mêmes conditions de manipulation, mais les méthodes ont été adaptées selon la

phase solide : sédiment et charbon (Zhang, 1996), schiste argileux et craie (Gates et al., 2009b) , charbon, carbolith, schiste argileux, calcaires, grès et mixtures (Vesper, 2008) (**Tableau 3. 4**).

La chimie du sélénium ressemble peu à la chimie du métal dans ses transitions et sa géochimie, ainsi l'arrangement des réactifs et les conditions filtrantes conçus pour les métaux ne sont pas applicables pour l'extraction du sélénium (Gates et al., 2009b).

Les fractions généralement distinguées dans les différents schémas sont:

- La fraction soluble qui représente les espèces solubles et le sélénium non spécifiquement adsorbé. Cette partie peut être extraite avec de l'eau ou une solution simple de sel selon les principes d'échange d'anions et d'action de masse (Kim et al., 2012).

- La fraction échangeable est le sélénium spécifiquement adsorbé qui sera relargué par échange d'ions ceci est étudié sur la base d'échange de ligand (Tessier et al., 1979). L'extraction par une solution tampon phosphatée est largement utilisée ; les ions phosphates (PO_4^{3-}) concurrence les sélénites (SeO_3^{2-}) pour certaines réactions dans le sol et pour les mêmes sites de fixation (Carter, 1972). Les phosphates sont adsorbés trois fois plus que les sélénites (Rājan, 1976). Cette fraction est potentiellement la plus mobile et disponible.

- La fraction associée à la matière organique ou la fraction oxydable : les métaux peuvent s'associer à différentes formes de matières organiques : organismes vivant, détritiques, pellicules organiques à la surface des particules... Sous des conditions oxydantes ou en présence de micro-organismes, la matière organique peut se dégrader et libérer les métaux piégés. Outre l'extraction avec NaOH des composés organiques, le sélénium peut être ciblé avec des agents oxydants tels que H_2O_2 . Différentes formes réfractaires de sélénium peuvent être dissoutes avec des acides forts ou des oxydants. L'extraction avec NaOH peut solubiliser l'aluminium et le fer lié au sélénium par échange de ligands (Hingston et al., 1967), mais également extraire la matière organique des sols (Schnitzer, 1982).

- La fraction de séléniures métalliques : En général, l'oxyde de sélénium lié peut être libéré par dissolution d'oxydes, par exemple avec du HCl concentré (Chao et Sanzalone, 1989) ou de manière sélective par dissolution des oxydes de métaux non cristallines avec l'oxalate d'ammonium d'acide dans l'obscurité (Jackson et al., 1986).

- La fraction du sélénium élémentaire l'extraction se fait à l'aide de Na_2SO_3 (Velinsky et Cutter, 1990).

- La fraction du sélénium soluble en milieu acide : Pour détruire les minéraux carbonatés et solubiliser tout le sélénium substitué dans le réseau atomique des carbonates, l'extraction est faite par acide acétique (Matamoros-Velozza et al., 2011).

- La fraction associée à la pyrite : En utilisant une réduction dans une étape séparée avec Cr(II)Cl_2 , le sélénium présent dans les minéraux comme les diséléniures et celui substitué au soufre dans la pyrite peuvent être quantifiés. Cette réduction libère également Se (IV) et Se (World Health Organization et al.), mais pas Se lié à la matière organique (Kulp et Pratt, 2004) ; (Velinsky et Cutter, 1990) ; (Matamoros-Velozza et al., 2011).

- La fraction résiduelle : cette fraction contient tous les métaux qui n'ont pas été libérés lors des attaques précédentes. Ils ne sont pas susceptibles d'être relargués en solution, pour des conditions normalement rencontrées dans le milieu naturel. Pour dissoudre ces minéraux,

des fusions alcalines ou des digestions acides sont utilisés, comme des acides forts (nitrique ou perchlorique).

Cependant, pour pouvoir comparer les quantités de métaux extraites lors de la procédure à la teneur totale présente initialement, il est souhaitable de sélectionner les mêmes réactifs que pour la minéralisation totale (Kulp et Pratt, 2004) ; (Wright, 2003).

Tableau 3. 4 : Réactifs utilisés dans la littérature

Espèces considérées	Extractant	Références
Sélénium soluble	Eau ultrapure (Milli-Q)	[1] ; [2] ; [3] ; [4] ; [5] ; [6]
	KCl	[2] ; [7] ; [8] ; [9]
	CaCl ₂	[10]
Sélénium échangeable	NH ₄ OAc (Acétate d'ammonium)	[9]
	K ₂ HPO ₄ (pH 7 ou pH 8)	[10] ; [9]
	Solution tampon KH ₂ PO ₄ /K ₂ HPO ₄ (pH 7)	[1] ; [5] ; [6] ; [11] ; [12] ; [13]
	Solution tampon KH ₂ PO ₄ /K ₂ HPO ₄ (pH 4,4 et pH 7)	[2]
Sélénium soluble et échangeable	Solution tampon KH ₂ PO ₄ /K ₂ HPO ₄ (pH 7)	[18]
Sélénium associé à la matière organique	K ₂ S ₂ O ₈	[12]
	CHCl ₃	[3]
	NaOH	[2] ; [1] ; [5]
	Na ₄ P ₂ O ₇	[6]
	TMAH (Hydroxyde de triméthylammonium)	[5]
Sélénium élémentaire	Na ₂ SO ₃	[1] ; [2] ; [5] ; [14]
Sélénium soluble en milieu acide	CH ₃ CO ₂ H	[1] ; [17]
Séléniures métalliques	NaOCl	[2] ; [7] ; [8] ; [16]
	HCl	[8]
Sélénium associé à la pyrite	Cr(II)Cl ₂	[1] ; [14] ; [17]
Sélénium résiduel	HNO ₃ /HClO ₄	[1] ; [15]
	HNO ₃ / HCl	[7]

[1] (Kulp et Pratt, 2004), [2] (Keskinen et al., 2009), [3] (Zhang et al., 2007), [4] (Séby et al., 1997), [5] (Ponce de Leon et al., 2003), [6] (Haudin et al., 2007), [7] (Wright, 2003), [8] (Chao et Sanzolone, 1989), [9] (Zhang et Moore, 1996), [10] (Coppin et al., 2006), [11] (Balistreri et Chao, 1987), [12] (Bujdos et al., 2000), [13] (Hagarova et al., 2005), [14] (Velinsky et Cutter, 1990), [15] (Gates et al., 2009b), [16] (Tokunaga, 1991), [17] (Matamoros-Velozza et al., 2011), [18] (Gourcy, 2011)

Le schéma d'extraction retenu dans le cadre de notre étude est celui proposé dans les travaux de Matamoros-Velozza et al. (2011), Zhang (1996), Tokunaga (1991), Kulp et Pratt (2004) ainsi que ceux de Gourcy (2011). Des doubles de quelques échantillons ont été préparés par un poids de 1,5 g de sol dans des tubes de centrifugation en verre.

- **Extraction 1 : Sélénium soluble et échangeable** ; Il a été utilisé un mélange tampon 0,1 mol/L (pH 7,0) K₂HPO₄-KH₂PO₄ qui a montré son efficacité. Pour cette extraction, 25 ml de la P-tampon ont été ajoutés aux tubes puis secoués pendant 2 h. Les tubes ont ensuite été centrifugés (3000 rpm pendant 25 min) et le surnageant décanté dans les tubes. La matière résiduelle est rincée avec 10 mL d'eau MilliQ. Le mélange est agité puis centrifugé 30 min et l'eau de rinçage est combinée avec le surnageant extrait.

- **Extraction 2 : Sélénium associé à la matière organique** ; 25 ml de 0,1 mol/L NaOH a été ajouté à chaque tube d'échantillon et les tubes ont été secoués pour amener le matériau en poudre en suspension. Les tubes ont été ensuite placés dans un bain d'eau à 90° C pendant 2 h.

Ensuite, les tubes ont été centrifugés (3000 rpm, 25 min). La matière résiduelle est rincée avec 10 mL d'eau MilliQ. Le mélange est agité puis centrifugé 30 min et l'eau de rinçage est combinée avec le surnageant extrait.

- **Extraction 3 : Se élémentaire ;** 25 mL de Na_2SO_3 à 1 mol/L (ajusté à pH=7 avec du HCl) ont été ajoutés au restant de chaque tube de centrifugation. Les solutions sont mélangées puis perturbées dans un bain à ultrasons (25KHz) pendant 8h à température ambiante. Ensuite, les solutions sont centrifugées (2500 rpm pour 30 min). La matière résiduelle est rincée avec 10 mL d'eau MilliQ. Le mélange est agité puis centrifugé pour 30 min et l'eau de rinçage est combinée avec le surnageant extrait.

- **Extraction 4 : Sélénium soluble dans un milieu acide;** 25 mL de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ à 15% ont été ajoutés au restant de chaque échantillon de résidu. Le mélange a été agité jusqu'à ce que l'effervescence disparaisse. Les tubes sont bouchés et mélangés durant 2h sur une table d'agitation mécanique. Ensuite, les solutions sont centrifugées (2500 rpm pour 30 min). La matière résiduelle est rincée avec 10 mL d'eau MilliQ. Le mélange est agité puis centrifugé 30 min et l'eau de rinçage est combinée avec le surnageant extrait.

Entre toutes les étapes des extractions précédentes, les échantillons de résidu sont conservés à 4°C.

- **Extraction 5 : sélénium résiduel ;** la fraction plongeante est séchée à 40 ° C, puis traité par un mélange oxydant (HNO_3 : HCl), ceci permettra la détermination du sélénium présent sous forme de minéraux mono et diséléniure ainsi que le sélénium organique non extractible.

Remarques : critiques des extractions séquentielles

Les résultats des extractions sélectives doivent être interprétés avec prudence. La répartition quantitative des métaux dans les différentes phases géochimiques peut être inexacte suite aux erreurs possibles dues à la non-sélectivité des réactifs et la redistribution et la réadsorption des métaux. Beaucoup de critiques ont été formulées à l'égard des procédures d'extractions.

La non-sélectivité des réactifs : Ce manque de sélectivité, Bermond (1992) l'a prouvé théoriquement Tessier (1979) et Meguellati (1982) l'ont prouvé expérimentalement. Les réactifs désignés pour dissoudre sélectivement une phase et libérer les métaux associés peuvent aussi attaquer les autres phases (Sheppard M.I, 1995).

La redistribution et la réadsorption des métaux : Selon Rendell (1980), les métaux relargués par minéralisation d'une phase peuvent se répartir sur les phases restantes. Ce phénomène a été prouvé théoriquement par Bermond (1992) en utilisant un modèle thermodynamique. Il a suggéré une diminution du pH pour réduire les phénomènes de réadsorption ; mais cette baisse jouerait au détriment de la sélectivité.

TROISIEME PARTIE

Chapitre . 4 :

Hydrodynamique et caractérisation de la phase aqueuse

Dans ce chapitre, nous traitons la phase aqueuse issue des forages et des eaux de surface. La méthode consiste à analyser les données existantes sur l'ensemble des forages des champs captants. Cette étape nous permettra de faire des choix pour permettre une étude détaillée sur certains forages et cours d'eau significatifs. Quant aux analyses, elles comportent l'ensemble des analyses évoquées dans la partie méthodologie.

4.1. Phase 1 : Analyse des données

4.1.1. Analyse des concentrations en sélénium

Au Sud de Lille, dans les quatre champs captants Salomé, Houplin-Ancoisne, les Ansereuilles et Emmerin, la concentration en sélénium dans la nappe est très variable d'un champ captant à l'autre, et aussi d'un forage à l'autre au sein d'un même champ captant. Pour rappel, le forage E9 n'a pas été représenté suite à l'absence de données. Les teneurs varient entre des valeurs faibles jusqu'à plus de 10 $\mu\text{g/l}$ (**Figure 4. 1**).

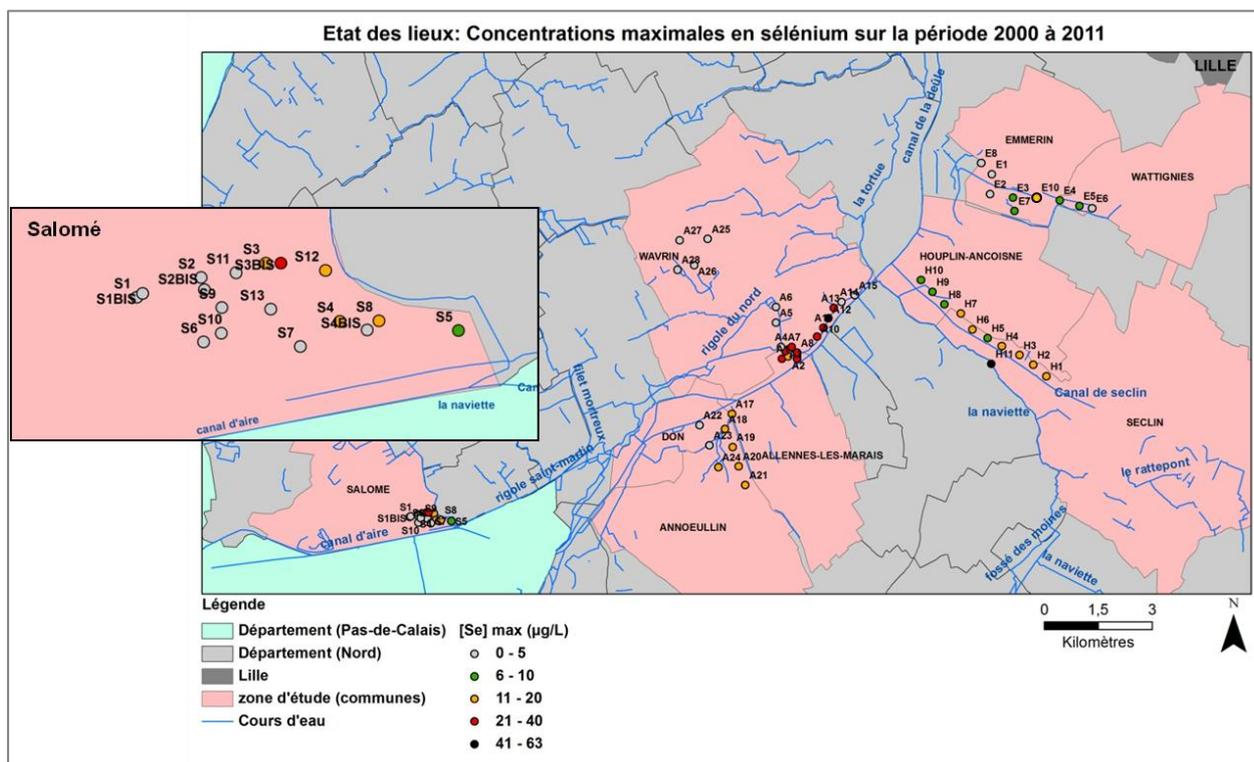


Figure 4. 1 : Localisation des forages et concentrations maximales du sélénium pour la période de 2000-2011

Une analyse statistique des données disponibles sur les différentes concentrations en sélénium a été faite (**Annexe 6**). Pour la zone d'étude, il existe des forages où le nombre d'analyses de sélénium est inférieur à 10 durant les 11 ans (2000-2011). 16 forages des Ansereuilles sur 27 présentent des maxima supérieurs à 10 $\mu\text{g/l}$ (60 %) et 8 des 11 forages de Houplin-Ancoisne (70 %). Ces deux champs captants présentent les valeurs les plus hautes en sélénium, en particulier pour le point A12 qui atteint 63 $\mu\text{g/l}$. Sur le champ captant de Salomé, on trouve cinq forages sur 17 montrant des teneurs en sélénium dépassant la norme de potabilisation. En revanche, le champ captant d'Emmerin est moins affecté avec un seul forage sur 9 forages exploités (**Figure 4. 2**).

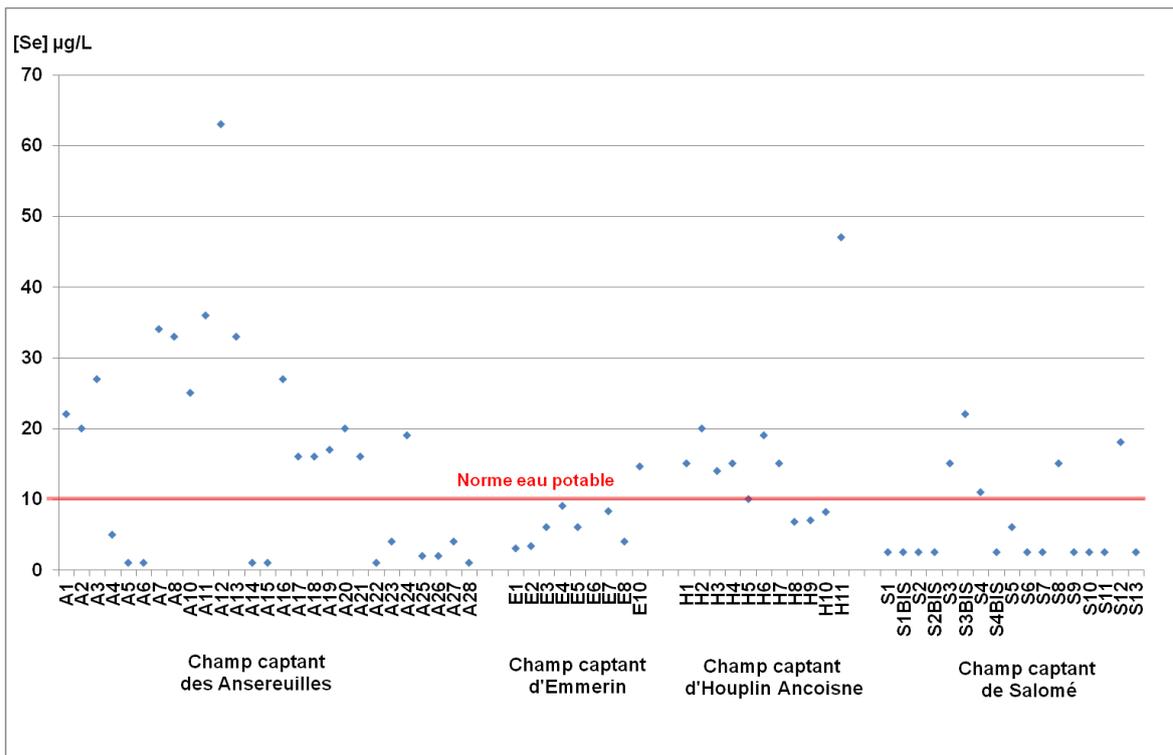


Figure 4. 2 : Concentrations maximales du sélénium pour la période de 2000-2011

L'analyse des données disponibles a permis une sélection de vingt points d'eau pour une première campagne de mesure.

4.1.2. Analyse en composante principales

Le traitement statistique automatisé (XLSTAT) avec l'analyse en composante principale (ACP) demande que tous les champs soient remplis. Il a donc fallu trier les données et supprimer celles où les paramètres sont mesurés peu de fois. L'analyse statistique a été réalisée sur l'ensemble des forages (65 forages), par champs captant et par forages quand c'est possible. L'ACP du fichier global avec tous les forages et par champ captant a donné de faibles représentativités.

On trouvera ci-dessous l'exemple du point H4, comportant 42 prélèvements et 24 paramètres analysés. Les résultats indiquent que le sélénium est représenté dans l'espace formé par les axes F1 et F2 à 31.78% de la variance exprimée (**Figure 4. 3**). Le sélénium est corrélé avec le premier axe Cr et HCO₃. Sur le deuxième axe, il est inversement corrélé au Cu, SO₄ et Na. Cependant, les faibles représentativités des axes montrent que l'interprétation est peu fiable.

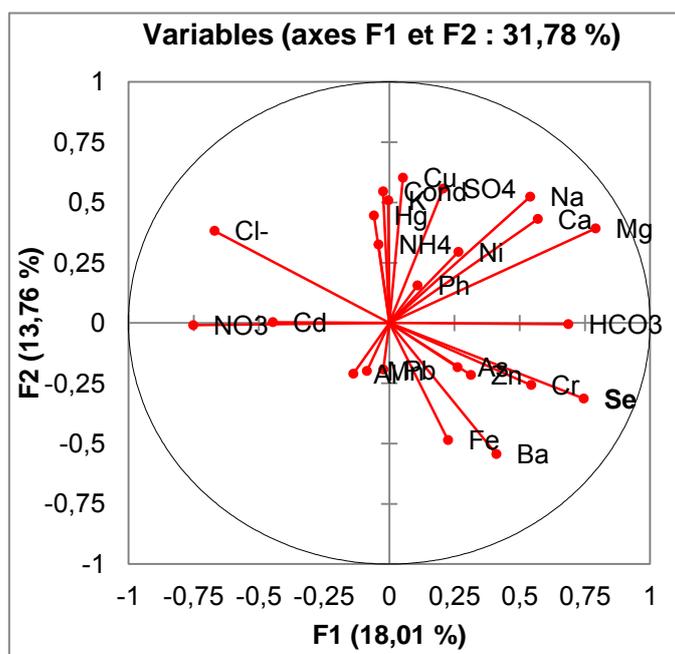


Figure 4.3 : Résultats de l'analyse en composantes principales issus des données du forage H4 : cercle des corrélations pour les axes F1 et F2

4.1.3. Relations sélénium et nitrates

Un croisement entre les teneurs en nitrates et les teneurs en sélénium est réalisé afin de vérifier si l'origine du sélénium est anthropique par l'application d'engrais riche en sélénium. En prenant l'ensemble des points (966) sur les quatre champs captants, aucune relation claire n'apparaît. Mais on observe des nuages de points distinct par champ captant (**Figure 4. 4**).

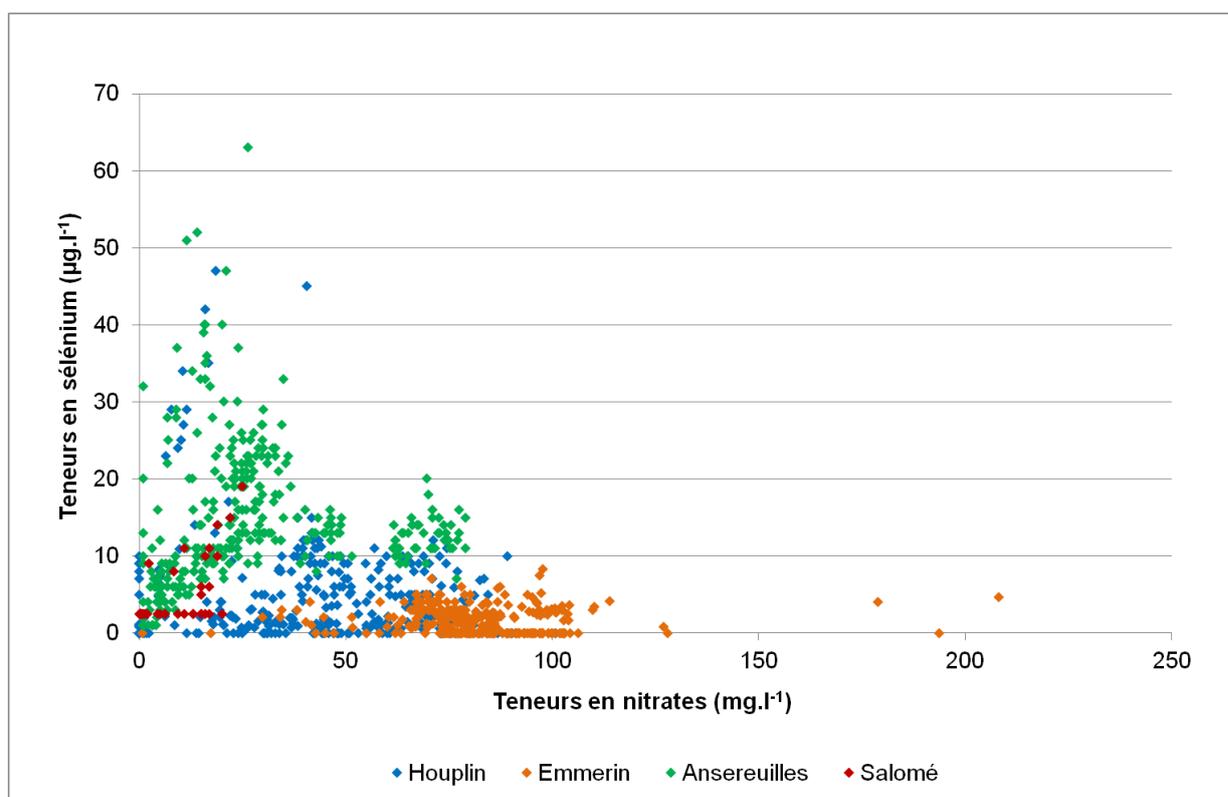


Figure 4. 4 : Relation entre les nitrates et le sélénium sur les données exploitants des quatre champs captants

Le champ captant d'Emmerin enregistre les concentrations les plus importantes en nitrates avec une large gamme de variation mais aussi les plus faibles concentrations en sélénium. Sur le champ captant de Salomé, les valeurs sont peu disponibles mais les concentrations en nitrates et sélénium sont en générale faibles. A Houplin-Ancoisne, les importantes teneurs en sélénium sont enregistrées quand les valeurs des nitrates sont faibles. Par contre au niveau des Ansereuilles, les valeurs sont élevées avec des concentrations moyennes en nitrates. Ces éventuelles relations ont été vérifiées pour certains points d'eau (exemple H4 et A16) (**Figure 4. 5**) en fonction des variations du niveau piézométrique dans le champ captant d'Houplin Acoisne.

Pour le forage H4, le niveau de la nappe influence les concentrations en nitrates. D'ailleurs, les mêmes pics sont observés sur les deux paramètres. Par contre, les variations en sélénium n'apparaissent qu'en fin 2007 sans relation avec les autres éléments. Cela peut s'expliquer par des conditions fortement oxydantes ou réductrices de la nappe. Durant la première période des hautes eaux les valeurs en sélénium sont faibles et les nitrates sont fortes et durant la deuxième période des hautes eaux, les valeurs en sélénium et celles des nitrates augmentent. Il est à noter qu'entre ces deux périodes le niveau dynamique a varié d'environ dix mètres. Tandis que pour le point A16, pour quelques points du graphique, une bonne corrélation des variations en sélénium et nitrates est observable : chaque fois qu'il y a des pics de concentration en sélénium, les concentrations en nitrates suivent la même allure. A ce stade de comparaison, les conclusions sur des corrélations entre éléments et niveau piézométrique sont difficiles surtout que chaque forage possède un comportement distinct.

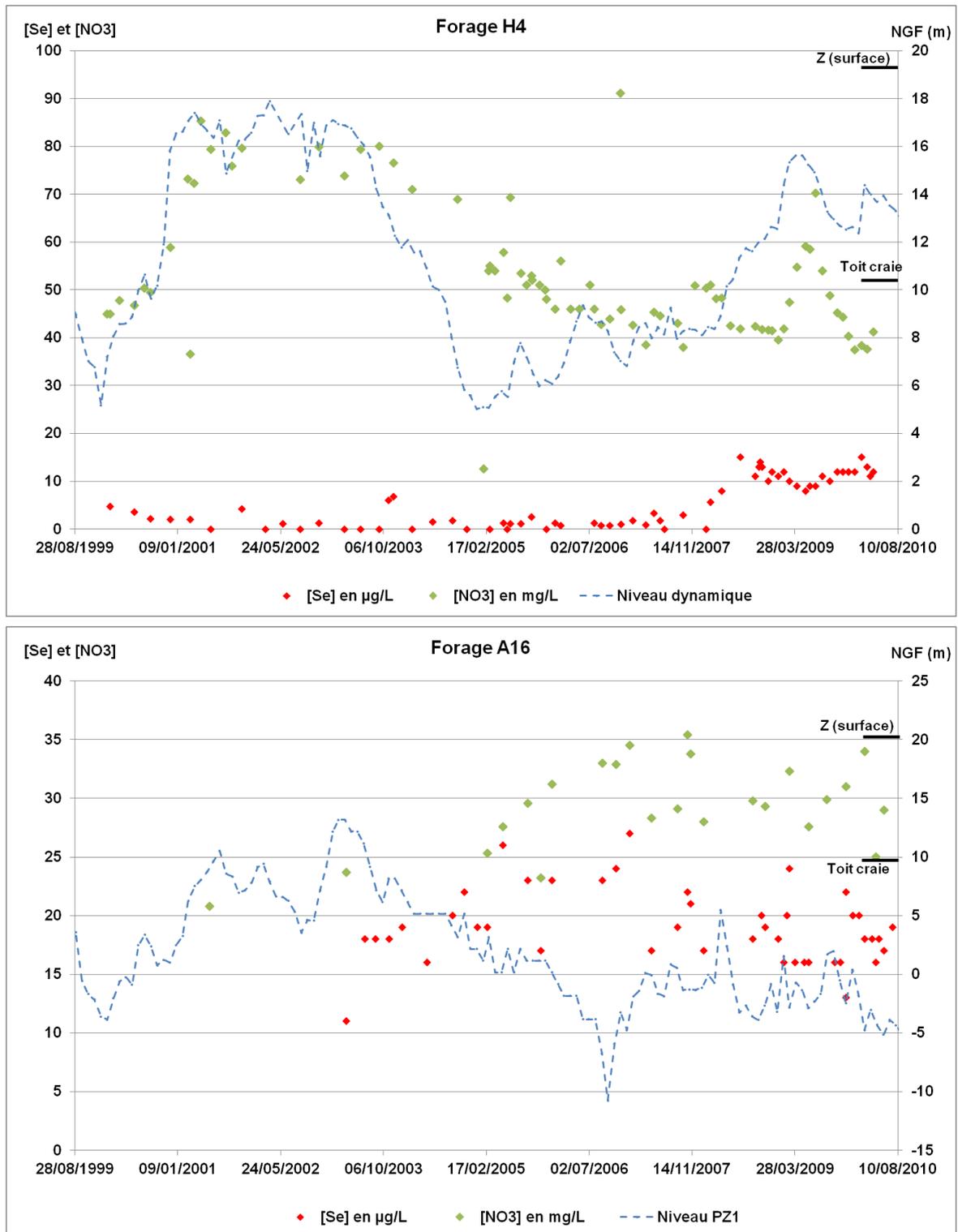


Figure 4. 5 : Relation entre les nitrates, le sélénium et le niveau dynamique de la nappe dans le H4 et A16

Remarque : les méthodes d'analyses ont changé durant l'année 2008, ce qui expliquerait peut être les concentrations basses en sélénium.

4.1.4. Sélection de vingt points d'eau

Ce choix des vingt forages devrait nous permettre de réduire encore le nombre des points à suivre à quatre. Pour cela nous devons harmoniser les mesures sur ces vingt forages. La sélection des points a été réalisée suite à une analyse des données existantes. Le premier critère de sélection portait sur la teneur maximale élevée en sélénium. La sélection tient également compte de la localisation géographique pour caractériser toute la zone d'étude. Les résultats disponibles pour chacun de ces points ont été étudiés plus en détail afin d'écartier les influences de la surface par l'absence d'une corrélation entre les concentrations en sélénium et un autre élément d'origine purement anthropique. Les différents niveaux captés, lorsque cette information existe, ont été également prises en compte afin d'assurer un suivi dans divers contextes géologiques.

- **Sur le champ captant d'Emmerin** : Sur ce champ captant, les 9 forages analysés se placent au Nord du secteur d'étude. Dans le forage E5, les concentrations en sélénium sont faibles (inférieures ou égales à 6 µg/l), voir en dessous de la limite de quantification, et le niveau statique est élevé. Pour le point E10, une seule concentration existe autour de 29 µg/l, les autres varient entre 1 µg/l et 6 µg/l comme le point E5. Le forage E7 présente les plus fortes concentrations en sélénium avec 8 µg/l.

- **Sur le champ captant d'Houplin-Ancoisne** : Dans ce secteur, 11 forages sont alignés le long du bras mort du canal de Seclin localisé dans une zone faillée en profondeur. La lithologie pour ce secteur et la profondeur des forages sont peu différentes. Pour le choix de forages, nous avons choisi le H11 qui présente les plus forts pics de concentration en sélénium et se plançant de l'autre côté du bras du canal. Le point H8 a les plus faibles concentrations en sélénium. Les points H7, H3, H5 et H10 ont des concentrations moyennes. Les points H6, H1, H2 et H4 sont des forages à concentrations fortes. Le champ captant est parfois très étroit pour faire introduire le paramètre géographique dans le choix.

- **Sur le champ captant de Salomé** : C'est le secteur le plus au sud de la zone d'étude et qui comporte 17 forages sur une faible extension avec un fort contraste de concentrations en sélénium. Au niveau du point S3, les concentrations en sélénium varient de 10 µg/l à 15 µg/l, c'est donc un point intéressants pour l'étude du secteur. Pour le forage S3Bis, les concentrations sont systématiquement élevées mais il n'existe que trois observations. Avant 2008, les valeurs du sélénium dans le forage S8 sont basses ensuite elles sont montées aux alentours de 10 µg/l. Dans le forage S4BIS, les valeurs sont inférieures à la limite de quantification sachant qu'il est situé à 30 m du S8. C'est le cas également du point S11 situé à 65 m du S3, les valeurs sont dans la limite de quantification.

- **Sur le champ captant des Ansereuilles** : Le champ captant comporte le plus grand nombre de forages (28) et il est relativement étendu sur les deux côtés du canal de la Deûle avec des grandes variations dans les concentrations de sélénium. Les points A25, A26, A27, A28 ont des concentrations en sélénium supérieures à 2 µg/l mais qui sont les plus faibles du champ captant. Ils sont crêpinés plus haut que les autres forages et ont une couverture tertiaire. Dans le secteur situé au sud du canal (A17 à A24), on y observe de fortes concentrations (autour de 10 µg/l) et de faibles variations temporelles sur divers points (A18, A19, A20, A24). Les valeurs

sont contrastées dans ce secteur. Le troisième secteur est composé des forages situés le long du cours d'eau de la Tortue, ils sont marqués par les plus fortes concentrations en sélénium. Le A13 et A14 sont des forages de caractéristiques identiques. Le point A13 a des concentrations autour de 20 µg/l avec des variations temporelles fortes. Les concentrations en sélénium dans les forages A14 et A15 sont dans la limite de quantification. Les points A3 et A4 ont des caractéristiques similaires mais se distinguent par des différences dans les concentrations (A3 : 27 µg/l et A4 : 5 µg/l)

Les 20 points d'eau souterraine pour la première campagne de mesure approfondie ont été validés (**Tableau 4. 1**).

Tableau 4. 1 : Liste de forage retenue pour la campagne de juin 2011

Champs captants	Code BSS	Nom	Robinetterie
Salomé	00194D0126/F3	S3	robinet en inox
	00194X0466/F4BIS	S4bis	robinet en acier
	00194X0438/F8	S8	robinet en acier
	00194X0468/F11	S11	robinet en inox
Les Ansereuilles	00201B0003/F3	A3	robinet en laiton
	00201B0004/F4	A4	robinet en laiton
	00201B0012/F12	A12	robinet en laiton
	00201B0014/F14	A14	robinet en laiton
	00201B0018/F18	A18	robinet en laiton
	00201B0023/F23	A23	robinet en laiton
	00201B0024/F24	A24	robinet en laiton
	00201B0017/F17	A17	robinet en laiton
00201B0494/F26	A26	robinet en laiton	
Houplin-Ancoisne	00202A0125/F4	H4	robinet en inox
	00202A0127/F6	H6	robinet en inox
	00202A0130/F9	H9	robinet en inox
	00202A0407/F11	H11	robinet en acier
Emmerin	00146D0073/F5	E5	robinet en laiton
	00146C0072/F7	E7	tuyau pompier dans un regard
	00146C0077/F10	E10	robinet en inox

4.2. Phase 2 : Qualité des eaux des vingt captages

La campagne de prélèvement a eu lieu du 14 au 17 juin 2011 et a permis la collecte des eaux des 20 captages localisés sur la **Figure 4. 6**. L'ensemble des résultats des analyses de la campagne de juin 2011 est présenté en **annexe 7**.

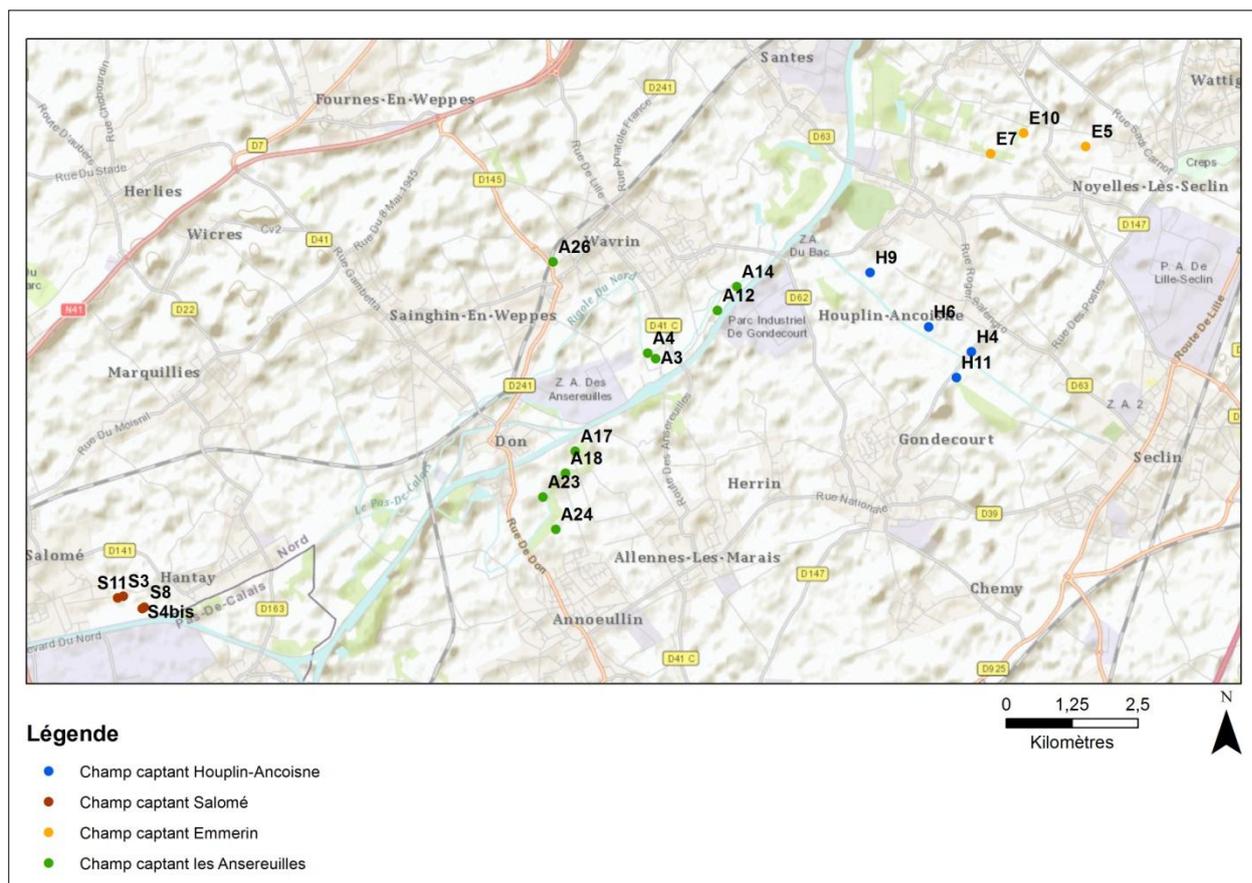


Figure 4. 6 : Localisation des vingt points de prélèvements

4.2.1. Faciès hydrogéochimique des eaux : Diagramme de Piper

Afin d'établir une première interprétation aux faciès chimiques des eaux analysées, les concentrations en ions majeurs de ces eaux sont représentées sur un diagramme de Piper (**Figure 4. 7**). Les faciès chimiques des eaux analysées apparaissent relativement homogènes, de type bicarbonaté calcique (Ca-HCO_3) représentatif des environnements calcaires d'une eau dont l'origine est la nappe de la craie. Néanmoins, certaines eaux analysées s'approchent du faciès sulfaté calcique pouvant être associées à des formations évaporitiques. Les eaux issues de l'ensemble des captages s'étalent en suivant le pourcentage de sulfates, compris entre 20 et 40%. On remarque la particularité du captage A26 appartenant au champ captant des Ansereuilles. Ce point se détache par son pourcentage en magnésium mais aussi plus par des valeurs plus élevées en sodium et en potassium. Son faciès chimique est marqué par la présence de magnésium, ainsi le faciès correspondant est de type bicarbonaté calcique et magnésien, pouvant marquer la présence de la dolomite. Les concentrations en chlorures étant relativement constantes dans les différents captages considérés, les concentrations en calcium, magnésium, potassium et sodium mesurées dans les eaux des 20 captages ont été représentées en fonction des concentrations en chlorures.

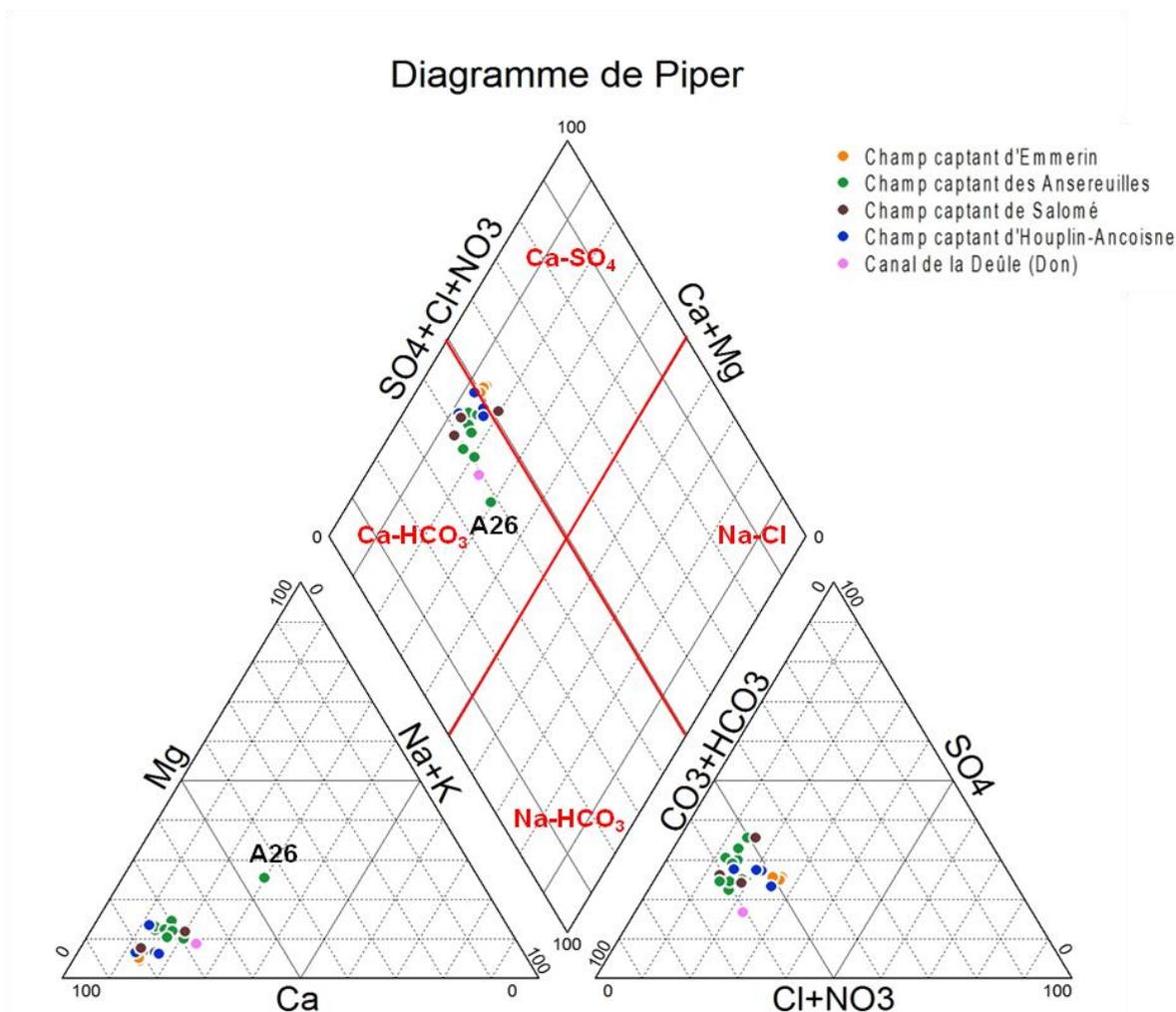


Figure 4. 7 : Classification hydrogéochimique des eaux analysées lors de la campagne de juin 2011 par le diagramme de Piper (la Deûle à Don, données AEAP)

4.2.2. Relation inter-éléments

Divers graphes illustrant la relation entre éléments ont été établis pour évaluer l'origine des éléments dissous et l'importance des échanges eaux-roches. Les chlorures sont souvent considérés comme éléments conservatif sachant que les aérosols marins et la halite sont les deux principales sources naturelles de chlorures dans les eaux naturelles. Dans le cas d'absence des dépôts évaporitiques dans les niveaux lithologiques drainés, les eaux souterraines et les eaux de surface intègrent uniquement des chlorures provenant de l'eau de pluie qui les alimentent (Berner et Berner, 1987; Meybeck, 1986). Ainsi les chlorures sont souvent utilisés comme éléments de référence. Dans la **Figure 4. 8** sont présentés sous la forme de digrammes binaires, les éléments majeurs versus chlorures. La droite de dilution de l'eau de mer est représentée comme référence, à partir des données synthétisées par Berner et Berner (1987). Les concentrations en chlorures varient entre 1.37 et 2 mmol.l⁻¹ pour tous les points d'eau.

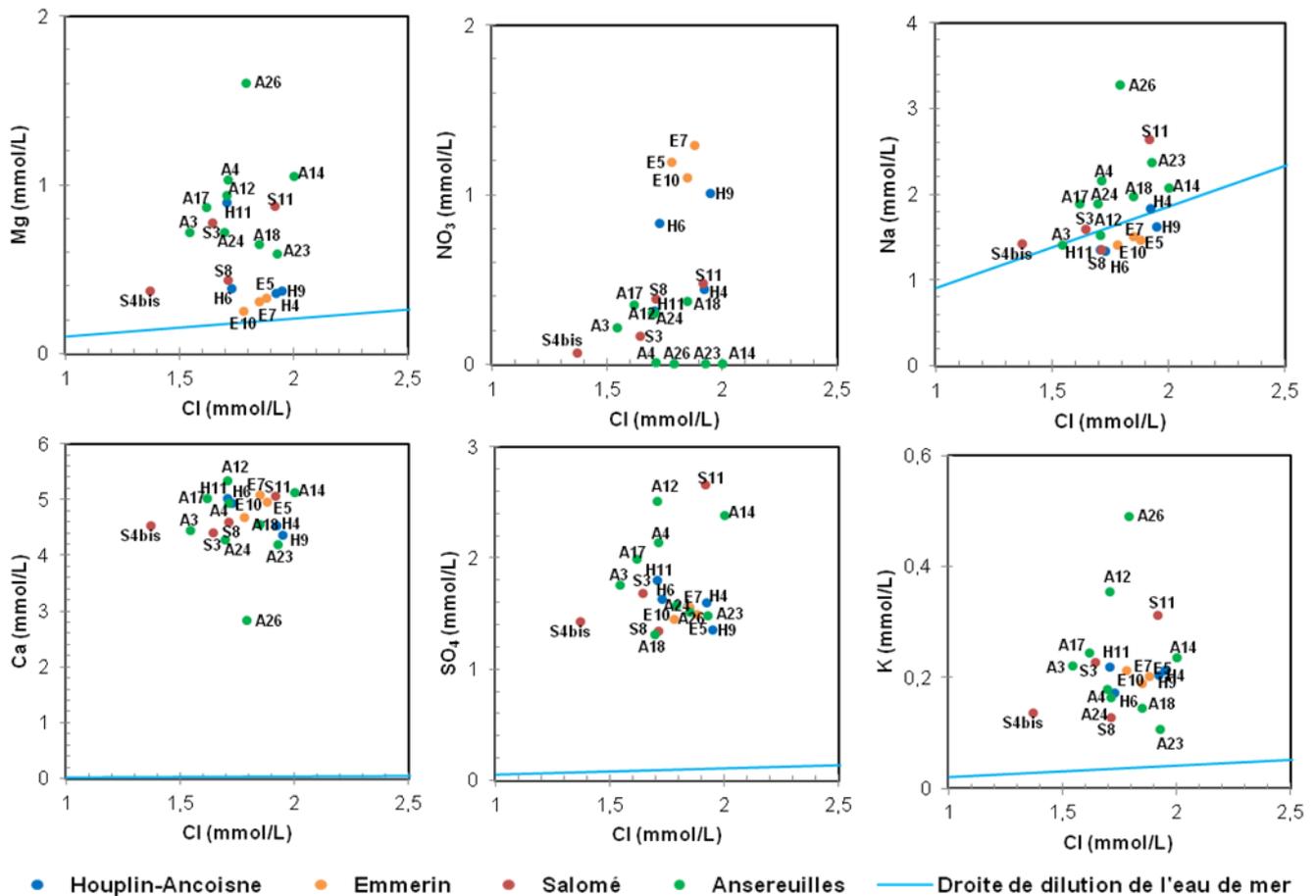


Figure 4. 8 : Représentation des concentrations en ions Mg^{2+} , NO_3^- , Na^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} et K^+ vs Cl^- des eaux souterraines prélevées lors de la campagne de juin 2011

Les concentrations en magnésium sont les plus faibles dans le champ captant d'Emmerin mais les plus fortes concentrations sont enregistrées dans le champ captant des Anseveilles et surtout sur le point d'eau A26. Tous les points se trouvent enrichis en magnésium par rapport à la droite de dilution de l'eau de mer traduisant le lessivage des formations sédimentaires locales (alluvions, formations tertiaires et craie).

Les concentrations en nitrates atteignent jusqu'à 1.29 mmol.l^{-1} pour le champ captant d'Emmerin. Plusieurs points d'eaux souterraines des champs captants des Anseveilles et de Salomé présentent des concentrations en nitrates faibles, ce résultat suggère l'intervention possible du processus de dénitrification aboutissant à des concentrations faibles en nitrates. Les eaux souterraines d'Emmerin et d'Houpllin-Ancoisne montrent une corrélation positive entre les valeurs élevées en chlorures et les concentrations importantes en nitrates qui peut s'expliquer par un apport d'origine anthropique.

Sur le graphe sodium versus chlorures, les points sont majoritairement enrichis en chlorures par rapport à la droite de dilution de l'eau de mer représentant les apports de chlorures et de sodium amenés par les aérosols marins via les eaux de pluie. En l'absence de dépôts évaporitiques sur la zone d'étude, seule une origine anthropique des chlorures peut expliquer cet enrichissement par rapport au sodium. Cette interprétation est compatible avec

l'occupation des sols, majoritairement agricole, impliquant l'utilisation d'engrais riches en chlorures.

Pour les concentrations en calcium, tous les points se trouvent fortement enrichis en calcium par rapport à la droite de dilution de l'eau de mer traduisant directement le lessivage de carbonates présents dans la craie, sauf pour le point A26.

Les teneurs en sulfates sont comprises entre 1 et 3 mmol.l⁻¹, tous les points sont enrichis en sulfates par rapport à la droite de dilution de l'eau de mer. La présence de sulfates dans les lithologies locales est possible sous la forme de minéraux évaporitiques au sein des formations carbonatées. On connaît la présence des sulfates dans l'argile ypresienne (gypse), cependant, il est également possible, comme pour les chlorures, que les sulfates proviennent du lessivage d'engrais amendés sur les surfaces agricoles.

Concernant le potassium, les concentrations varient dans l'intervalle 1,33-3,28 mmol.l⁻¹. Les points sont tous enrichis en potassium par rapport à l'eau de mer et surtout le point A26. En résumé, les eaux au point A26 présentent les plus fortes concentrations en Mg, Na et K et la plus faible concentration en calcium.

Sur les graphes bore versus chlorures et strontium versus chlorures (**Figure 4. 9**), tous les points se trouvent enrichis en bore et en strontium par rapport à la droite de dilution de l'eau de mer. Il est possible que ces éléments proviennent d'une origine anthropique ou lithologique.

Pour le bore, les valeurs élevées sont observées pour les points A24 et A26, qui peuvent être sous influence des défauts de réseaux d'assainissement. Les S3, S8, A26 et Emmerin présentent les concentrations les plus élevées en strontium.

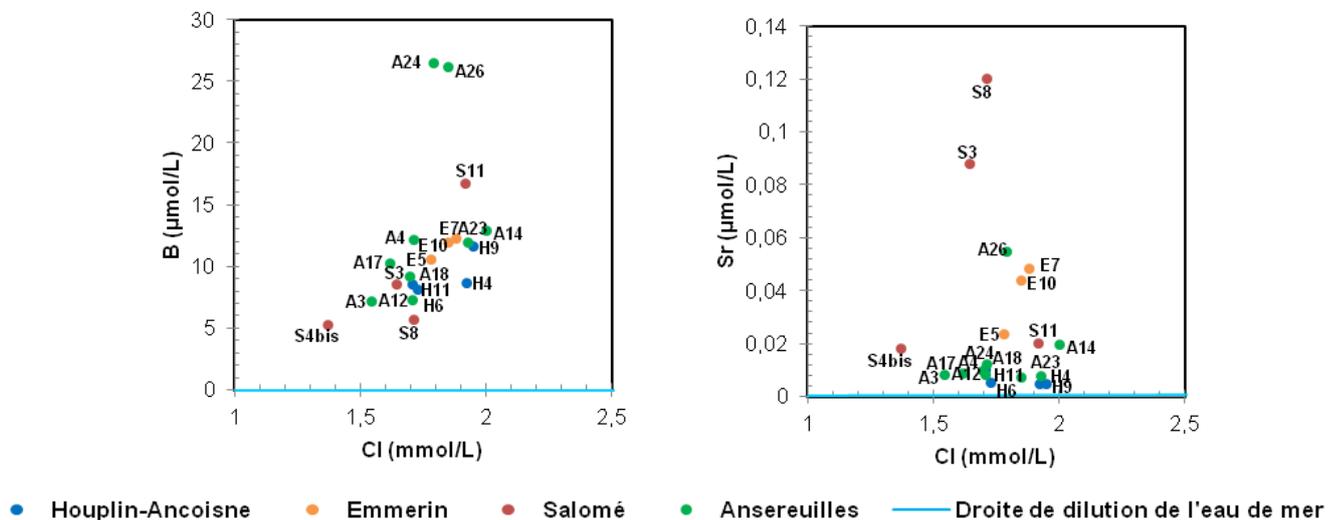


Figure 4. 9 : Représentation des concentrations en B, et Sr vs Cl⁻ des eaux souterraines prélevées lors de la campagne de juin 2011

La chimie des eaux varie également fortement selon les conditions d'oxydo-réduction dans le milieu où elles circulent. Parmi les éléments influencés par les conditions redox du fait de processus liés à la consommation d'oxygène dans le système, on peut regarder la variation des concentrations des éléments nitrates et sulfates en fonction du potentiel d'oxydo-réduction (Eh) ou de l'oxygène dissous (**Figure 4. 10**).

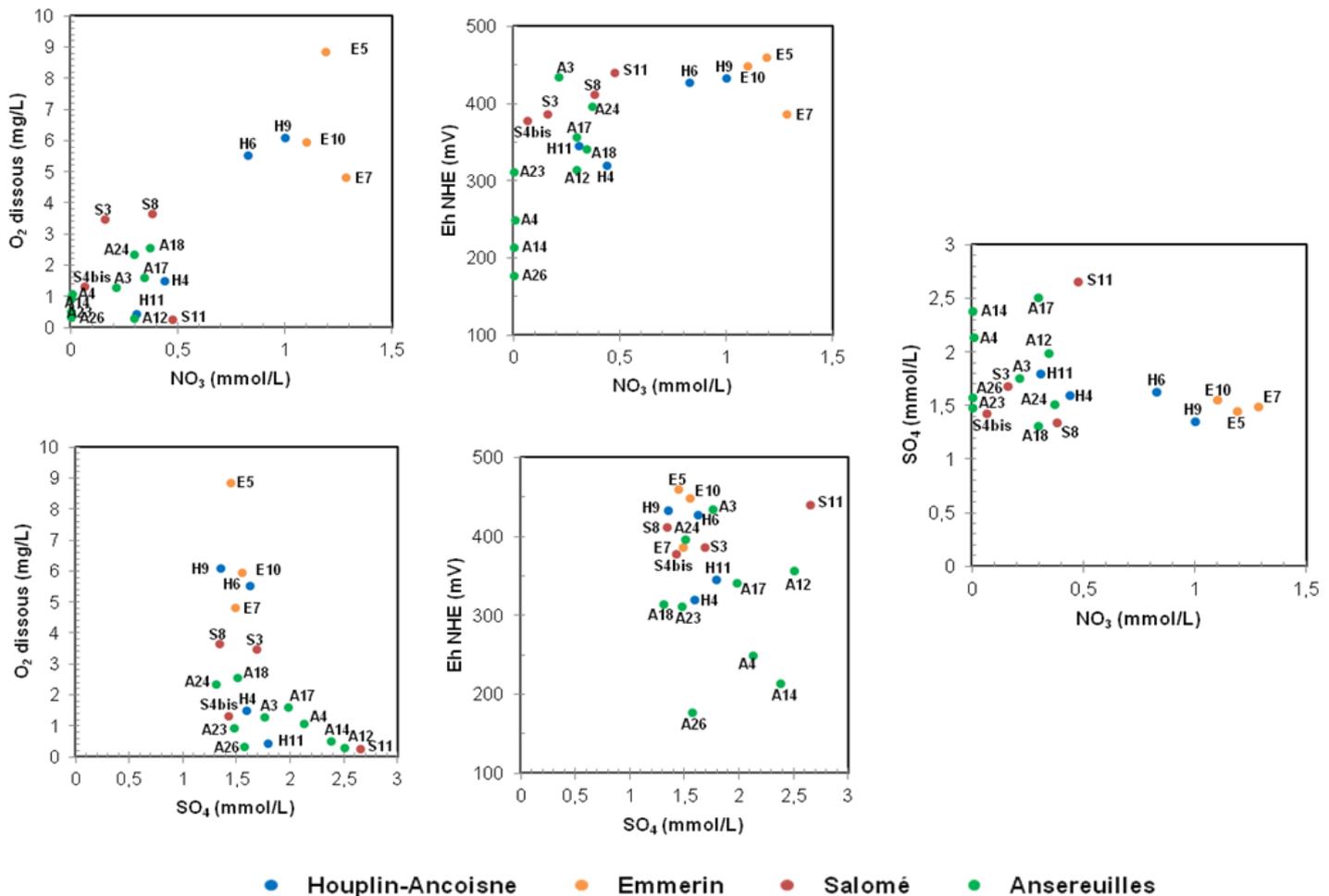


Figure 4. 10 : Représentation de O₂ et Eh vs SO₄, O₂ et Eh vs NO₃ et NO₃ vs SO₄ pour les eaux souterraines collectées en juin 2011

Les résultats des analyses indiquent des teneurs élevées en nitrates (de 62 à 80 mg.L⁻¹) induisant également un caractère fortement oxydant de la nappe pour les points d'eau à Emmerin (4,82- 8,87 mg.L⁻¹ en oxygène dissous) et les deux points d'eau H6 (5,52 mg.L⁻¹) et H9 (6,09 mg.L⁻¹) à Houplin-Ancoisne. Sachant que la saturation pour une eau à 12°C est d'environ 11 mg/L en équilibre avec l'atmosphère (Rodier et al., 2009), ce qui confirme le fonctionnement du site dans un système ouvert avec des infiltrations directes depuis la surface du sol vers la nappe. Par contre sur d'autres points de Houplin-Ancoisne, on observe une diminution conjointe des teneurs en nitrates et en oxygène dissous et le même phénomène s'opère aux Ansereuilles et à Salomé.

Pour les valeurs de potentiel redox, les points d'eau peuvent se diviser en deux groupes : pour lesquels les valeurs de potentiels sont supérieures à 400 mV avec un caractère plus oxydant et pour ceux où on relève des valeurs inférieures à 300mV avec un caractère de milieu réducteur. L'oxygène dissous et les nitrates peuvent provoquer l'oxydation des minéraux sulfurés contenus dans les formations géologiques et contribuer au relargage des sulfates. Mais on peut remarquer que les fortes valeurs en sulfates ne sont pas reliées à cette réaction. Les points A17, A4, A14, A12 et S11 présentent des teneurs importantes en sulfates sans avoir de

corrélation avec les conditions du milieu mais dans ces forages l'apport en oxygène dissous est très faible. Ceci reflète le déséquilibre rédox et la difficulté d'estimer un unique potentiel redox directement in situ à l'aide d'une sonde ; la mesure du potentiel redox n'apparaît pas liée à la mesure de la teneur en oxygène dissous.

4.2.3. Rapports élémentaires

La lithologie a une importante influence sur la composition des eaux de surface et des eaux souterraines. Par contre dans les mêmes conditions lithologiques, la composition chimique de ces eaux peut être différente suite au temps d'interaction eau-roche, la dilution, l'évaporation et le volume d'eau en contact avec la roche. Plusieurs auteurs proposent de normaliser différents éléments chimiques par les rapports au sodium (Gaillardet et al., 1997; Gaillardet et al.; Négre et al., 1993). Le sodium peut provenir de la dissolution d'évaporites et de l'altération d'aluminosilicates sodiques : le ratio Mg/Na est reporté en fonction du ratio Ca/Na sur le diagramme (Figure 4. 11).

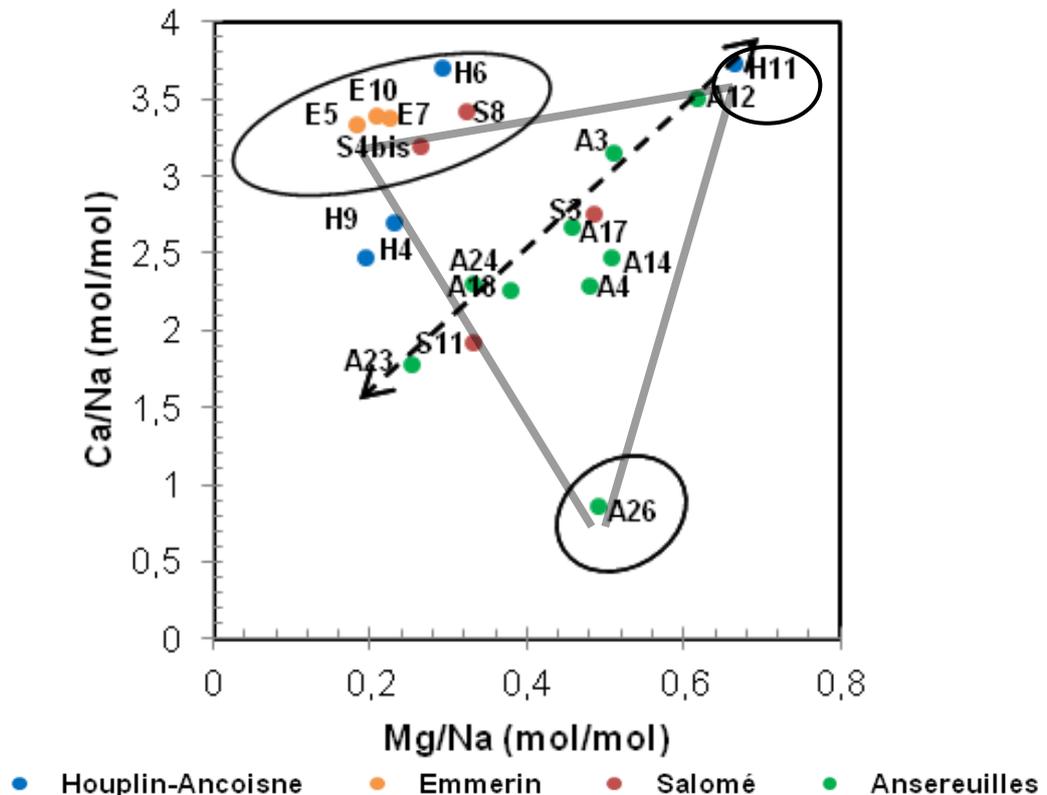


Figure 4. 11 : Représentation de Mg/Na vs Ca/Na pour les eaux souterraines collectées en juin 2011

Sachant que le même élément (sodium) est utilisé pour la normalisation, les points sur la droite entre A23 et le H11 représentent un mélange entre deux pôles : un silicaté du côté du A23 et l'autre carbonaté du côté du H11 (Tableau 4. 2). Entre les deux, les points reflètent une composition intermédiaire. Le point A26 a une signature différente sachant que géologiquement, il possède une couverture tertiaire (sable d'Ostricourt). Les points d'Emmerin, S4bis, S8 et H6 ont des conditions similaires de couverture plutôt sablo-argileuses et limoneuses.

Tableau 4. 2 : Ratios Ca/Na, Mg/Na et Sr/Na (Gaillardet et al., 1999)

Ca/Na (mol/mol)	Mg/Na (mol/mol)	Sr/Na*1000 (mol/mol)	Lithologies du pôle
0,35±0,15	0,24±0,12	3±1	Altération des roches silicatées
50	10	35	Altération des roches carbonatées
1±0,4	0,6±0,2		Pôle évaporites

La dissolution des carbonates conduit à la libération de calcium, de magnésium et du strontium dans l'eau, ce qui justifie l'utilisation des rapports Ca/Sr et Mg/Sr (Négrel et Petelet-Giraud, 2005). Le **Tableau 4. 3** montre des exemples de ratios en fonction de la lithologie.

Tableau 4. 3 : Exemples des ratios Ca/Sr et Mg/Sr

Ca/Sr (mol/mol)	Mg/Sr (mol/mol)	Lithologies et références
500-3500	25-150	Rivières drainant un bassin versant carbonaté (Meybeck, 1986)
600	100-150	Pluie (Avec un rapport de Mg/Sr à 80 dans les pluies du Massif Central, 300 pour la pluie recueillie près de la côte atlantique et de 900 en pluie recueillie dans la ville de Tours. (Négrel et Petelet-Giraud, 2005))
2100-2300	10	Craie du bassin de Paris (Négrel et Petelet-Giraud, 2005)
1000-2500	8-11	Craie du bassin Londonien (Négrel et Petelet-Giraud, 2005)
1000-2000	450-1050	Carbonates en général (Négrel et al., 1993)
500-1000	60-150	Bassin de la Somme (Négrel et Petelet-Giraud, 2005)
100-400	50-350	Eau influencée par les engrais chimiques (Négrel et Petelet-Giraud, 2005)

Les rapports molaires Ca/Sr et Mg/Sr (**Figure 4. 12**) indiquent une évolution de la chimie des eaux des 4 champs captants autour de 3 pôles bien marqués : le premier, représenté par les eaux du A26, représenterait les eaux influencées par les formations tertiaires (sables et argiles) constituant la couverture présente surtout dans la partie nord-ouest de la zone (commune de Wavrin) ce qui confirme les rapports Ca/Na et Mg/Na. Le deuxième pôle, représenté par les eaux d'Emmerin et de Houplin-Ancoisnes (à l'exception du H11), est de composition chimique similaire à celle observée pour les eaux de bassins carbonatés (Gourcy et Brenot, 2011). Le troisième pôle, représenté par les eaux au point A12, correspond à des eaux riches en plusieurs éléments (sélénium, cobalt, arsenic, nickel et magnésium) et des conditions réductrices.

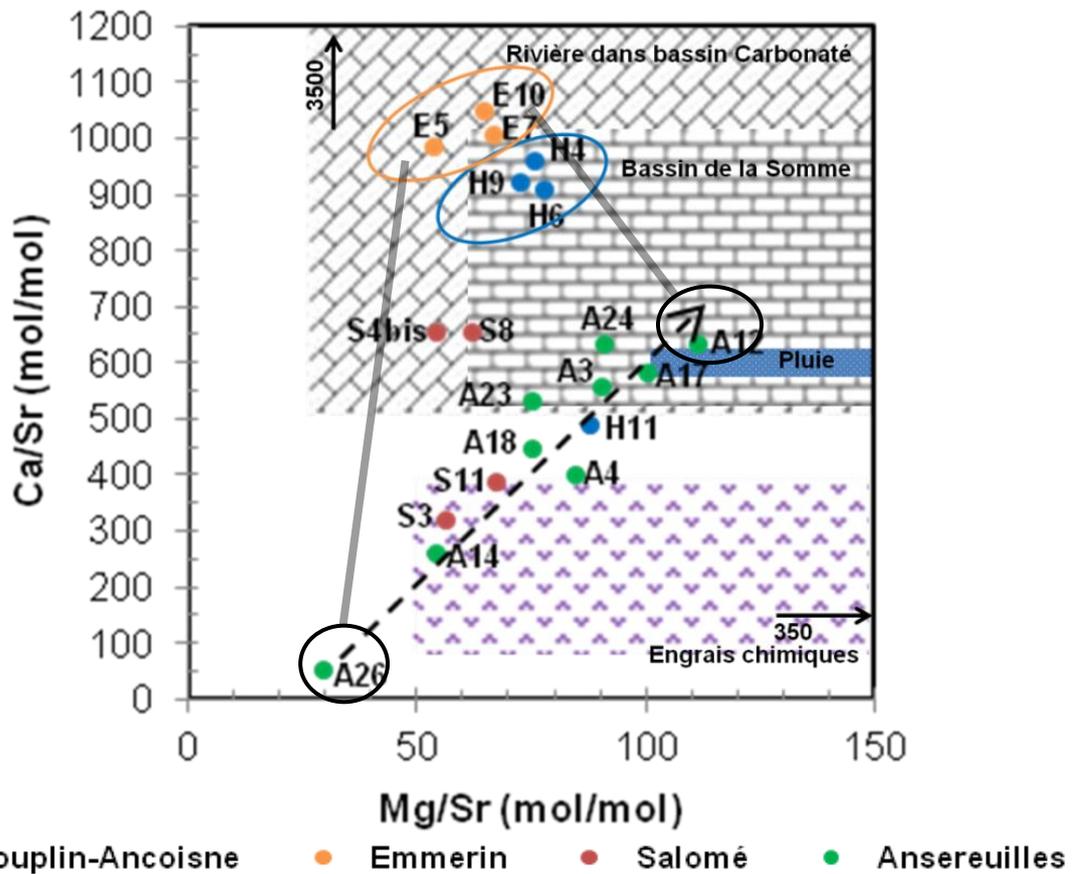


Figure 4. 12 : Ca/Sr vs Mg/Sr (molaire) pour les eaux souterraines prélevées en juin 2011

4.2.4. Cas particulier du sélénium

Les concentrations en sélénium mesurées sur les 4 champs captants sont très variables, allant de valeurs inférieures à $0.1 \mu\text{g.l}^{-1}$ (limite de quantification) jusqu'à $30.3 \mu\text{g.l}^{-1}$ mesurées au point A12 (Figure 4. 13).

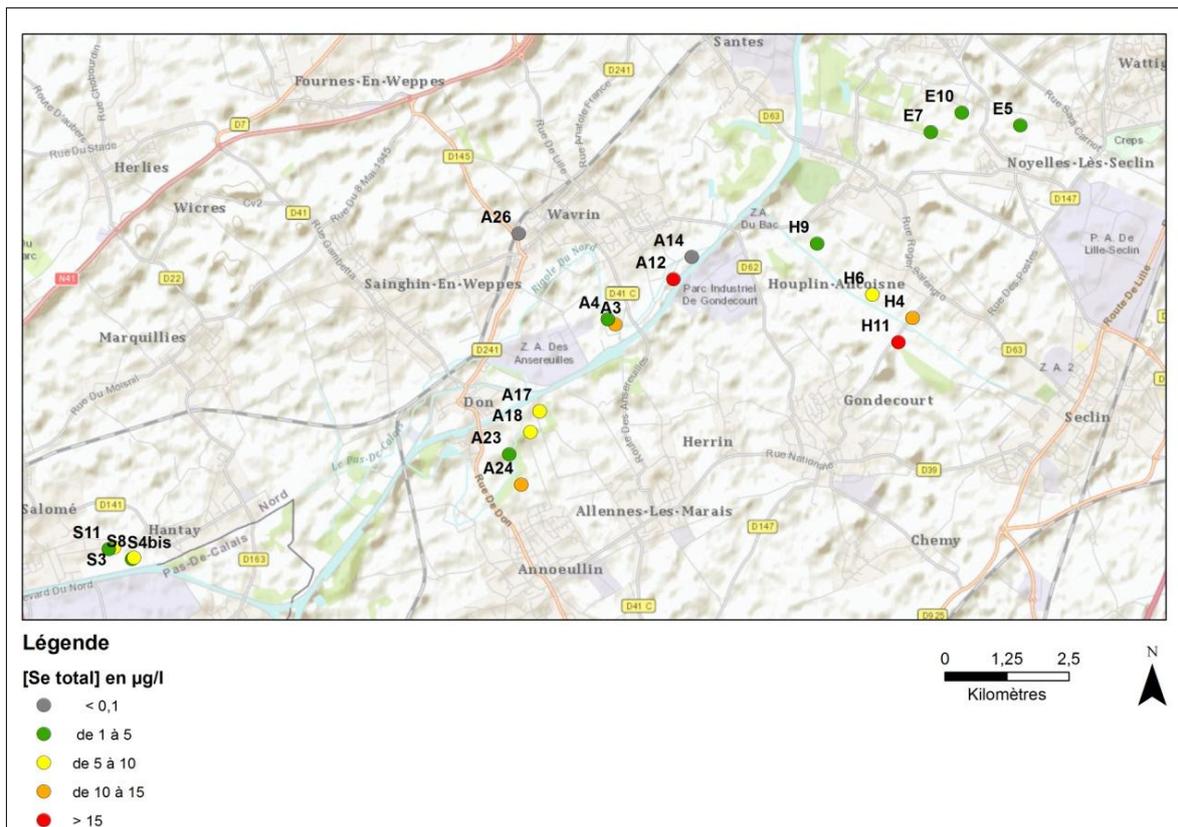


Figure 4. 13 : Localisation des forages et concentrations en sélénium mesurées en juin 2011

Dans cette campagne, le sélénium VI et le sélénium IV ont aussi été mesurés (**Tableau 4. 4**). L'analyse de spéciation du sélénium est très sensible ce qui peut donner des incertitudes sur le résultat analytique notamment pour le sélénium (VI). Ainsi on peut retrouver des résultats supérieurs ou inférieurs au sélénium total. Dans tous les cas, la concentration en sélénium total est la plus fiable d'un point de vue analytique.

Tableau 4. 4 : Mesure de sélénium total, Se(VI) et Se(IV) lors de la campagne de juin 2011

Nom	Se _{Total} (µg/l) LQ= 0,1 µg/l	Se(IV) (µg/l) LQ= 0,1 µg/l	Se(VI) (µg/l) LQ= 0,1 µg/l
S3	6,94	< 0,1	7,7
S4bis	1,41	< 0,1	1,6
S8	9,49	< 0,1	11,7
S11	1,57	< 0,1	1,8
A3	14,5	< 0,1	16,3
A4	1,61	< 0,1	1,4
A12	30,3	0,4	33,8
A14	<0,1	< 0,1	< 0,1
A18	8,54	< 0,1	10
A23	1,75	< 0,1	1,8
A24	10,9	< 0,1	12,6
A17	8,54	< 0,1	10
A26	<0,1	< 0,1	< 0,1
H4	12,1	< 0,1	13,8
H6	6,46	< 0,1	7,7
H9	4,78	< 0,1	5,7
H11	25,4	< 0,1	28
E5	1,85	< 0,1	2,3
E7	3,83	< 0,1	4,5
E10	3,47	< 0,1	4,6

Dans presque tous les forages, le sélénium (IV) n'existe pas sauf pour le A12 où les concentrations en sélénium sont importantes. Par contre, la forme (VI) du sélénium est prépondérante sachant que les eaux sont majoritairement en conditions oxydantes.

Une analyse statistique réalisée sur les données de la campagne de juin indique que le sélénium n'est significativement corrélé à aucun élément minéral. L'exemple des corrélations identifiées par Chabart et al. (2006) avec l'uranium ou possible avec les sulfates montrées par celle-ci sont inexistantes (**Figure 4. 14**).

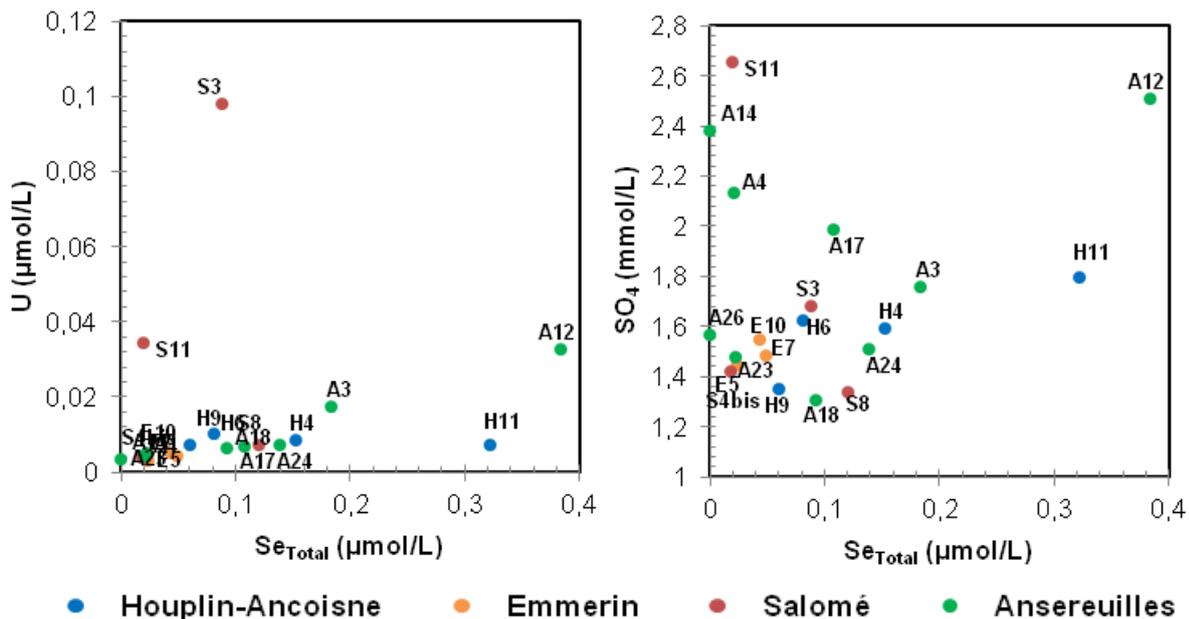


Figure 4. 14 : Teneurs en U et en SO₄ en fonction de la concentration totale en Se

L'arsenic et le sélénium ont un comportement similaire en fonction de la teneur en oxygène dissous des eaux (**Figure 4. 15**). Les échantillons d'Emmerin sont les plus oxydés et ont de faibles teneurs en arsenic et sélénium. Le point A12 a un comportement particulier distinct des autres, avec une teneur très faible en oxygène dissous et des valeurs les plus fortes en arsenic, sélénium et sulfates.

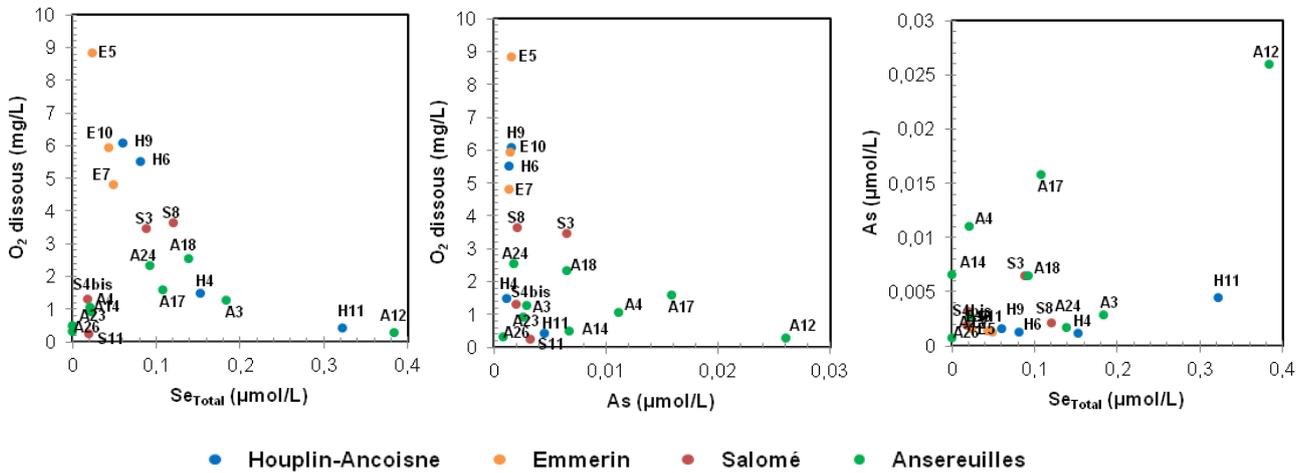


Figure 4. 15 : Teneurs en oxygène dissous en fonction de As et Se et teneurs en As en fonction de la concentration totale en Se

Le sélénium n'est corrélé à aucun élément, ceci est sans doute dû à la variabilité spatiale géologique et hydrogéologique, les différentes pressions que subissent les champs captants et la sensibilité du sélénium dans l'environnement.

4.2.5. Les isotopes stables de la molécule d'eau

Les compositions isotopiques $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ dans les eaux souterraines, mesurées pour la campagne de prélèvement de juin 2011, sont comprises dans la gamme -7.2 à -6.2 ‰ et -50.3 à -44.2‰ respectivement (**Figure 4. 16**). Les eaux recueillies lors de cette campagne s'aligne avec une pente de 4.5. Sur le site d'étude, les eaux se placent dans une gamme proche des eaux d'Orléans (France) et les eaux de Trier (Allemagne). Les eaux d'Emmerin ont les valeurs les plus basses représentatives d'une nappe libre. Sur le champ captant des Ansereuilles, une forte variabilité a été enregistrée dans les signatures isotopiques avec aux extrémités, les eaux du A26 qui dénotent les valeurs les plus basses en $\delta^{18}\text{O}$ (-7.2 ‰) et $\delta^2\text{H}$ (-50.3 ‰) et ceux du point A23 qui enregistrent le maximum en $\delta^{18}\text{O}$ (-6.2 ‰) et $\delta^2\text{H}$ (-44.2‰). Les eaux des champs captants de Salomé et d'Houpllin-Ancoisne se trouvent avec le groupe de points d'Emmerin et des Ansereuilles.

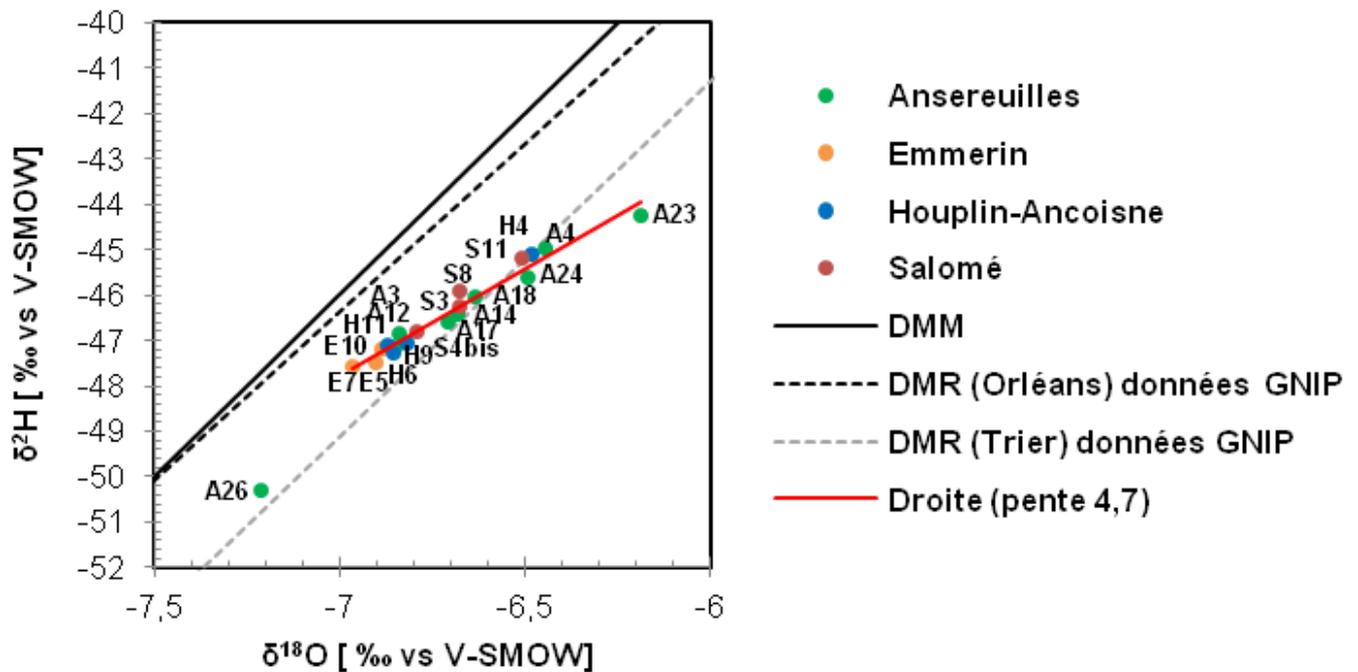


Figure 4. 16 : $\delta^2\text{H}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ pour les eaux collectées en juin 2011

Le suivi mensuel des quatre points d'eau et les échantillons d'eau issus des cours d'eau, nous permettrons de mieux connaître le signal d'entrée (pluies régionales).

4.2.6. Les isotopes stables des sulfates

Les mesures de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates ont été réalisées afin de déterminer l'origine du sulfate dans les eaux souterraines et de mettre en relation les processus géochimiques amenant à leur mise en solution ainsi que le sélénium probablement associé. Plusieurs sources potentielles de sulfates dissous peuvent être identifiées. La première source potentielle est l'apport des eaux de pluies. Les sulfates des aérosols marins, et donc des précipitations atmosphériques non polluées par les rejets soufrés industriels, présentent en principe les mêmes teneurs isotopiques que les sulfates océaniques. Le domaine des précipitations atmosphériques est compris entre -2 et +4 ‰ $\delta^{34}\text{S}$ et +7.5 et +13.9 ‰ $\delta^{18}\text{O}$ dans les régions sans apports volcaniques, ni présence de zones humides ou marines particulières (Mayer et al., 1995). Quatre échantillons de pluies collectées à Brie en 1972 donnent des valeurs isotopiques de $\delta^{34}\text{S}$ allant de -1.4 à 3 ‰ (Mégnién et al., 1976). Les évaporites sulfatées présentent un $\delta^{34}\text{S}$ variable et relativement élevé, de +10 à +30‰. La valeur de $\delta^{34}\text{S}$ des océans, et par conséquent celui du sulfate des évaporites marines a varié entre +10 ‰ (Permien) et +35‰ (Cambrien) (Claypool et al., 1980). Les cristaux de gypse néoformés sont nombreux dans les alluvions et formations tertiaires. Ces minéraux évaporitiques de type secondaire proviennent alors d'un remaniement des évaporites par diagenèse. La présence de ces minéraux a été relevée dans les formations des argiles de l'Yprésien notamment. Les $\delta^{34}\text{S}$ attendus peuvent être alors très négatifs, contrairement aux évaporites primaires. Des études dans la craie du Nord de la France indiquent des valeurs de -16 ‰, -20.04 ‰ et -42.45 ‰ respectivement pour des eaux circulant au sein des argiles noires de Louvil, des sables d'Ostricourt et des gypses des argiles d'Orchies (Bernard, 1979). Les eaux de la craie du Nord et du Pas-de-Calais ont un $\delta^{34}\text{S}$ négatif (-16 à

-25‰). Une des explications avancées à ces valeurs négatives est l'infiltration (drainance) de l'eau rechargeant l'aquifère au travers des niveaux argileux du Tertiaire à $\delta^{34}\text{S}$ très négatifs (Bosch et al., 1980).

La dernière source possible de sulfate dans les eaux est la solubilisation des sulfures sédimentaires. Au cours des transformations géochimiques et biochimiques complexes du sulfate, les processus de fractionnement modifient les compositions des isotopes du soufre ($^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$) et de l'oxygène ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) des sulfates. Ces transformations sont : l'oxydation et la réduction du soufre, la cristallisation de minéraux sulfatés et l'adsorption des ions sulfates sur les sédiments. Le fractionnement le plus significatif est celui causé par la réduction microbienne transformant le sulfate dissous en sulfure. Ainsi la composition isotopique des sulfates provenant principalement des sulfures sédimentaires (pyrite principalement) varie selon l'intensité des processus de réduction et de l'oxydation microbienne. Les signatures attendues d'après la littérature pour les sulfures sédimentaires (pyrite par exemple) sont inférieures à 0 ‰ (Thode, 1991).

Les valeurs de la littérature des différentes sources possibles des sulfates dans les eaux et les teneurs isotopiques mesurées dans les eaux des captages prélevées en juin 2011 sont reportées sur la (Figure 4. 17).

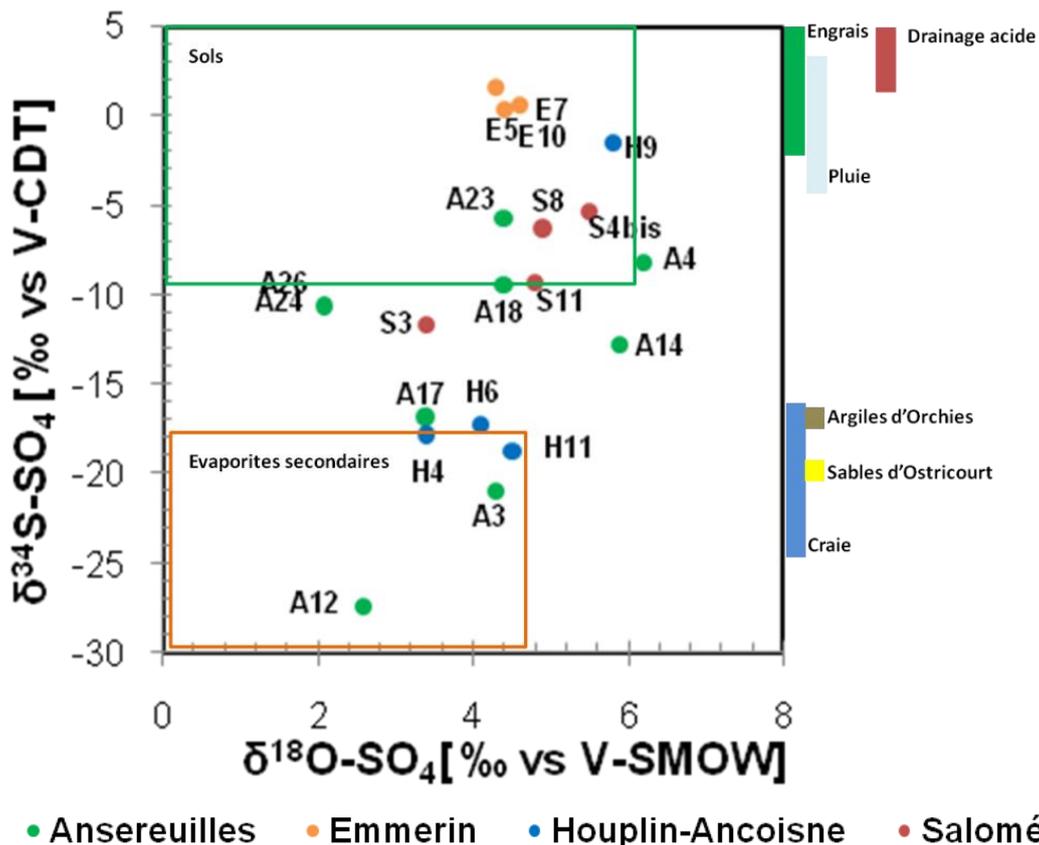


Figure 4. 17 : $\delta^{34}\text{S}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ des sulfates des eaux des 20 captages prélevés en juin 2011

On constate plusieurs origines possibles pour les sulfates : les sulfures sédimentaires, les évaporites secondaires, les influences des origines anthropiques (engrais et drainage acide) et la pluie. La composition isotopique des eaux varie spatialement et explique l'existence possible de diverses corrélations. Mais d'autres processus doivent être envisagés pour expliquer les

valeurs observées, soit un mélange de sulfates de différentes origines, soit la réduction bactérienne des sulfates dissous dans les eaux.

La **Figure 4. 18** montre la relation entre les concentrations en sélénium et le $\delta^{34}\text{S}$. Il apparaît un enrichissement isotopique avec une diminution des concentrations en sélénium. Ce cas peut être expliqué par les phénomènes de précipitation-dissolution des phases solides qui contrôle la solubilité du sélénium. Ainsi, dans des conditions réductrices, le sélénium se manifeste par sa présence à l'état élémentaire ou sous forme de sélénure. Ce phénomène de réduction dissimilatrice du sélénium par les bactéries sulfato-réductrices par les sulfures a été mise en évidence par Hockin et Gadd (2003).

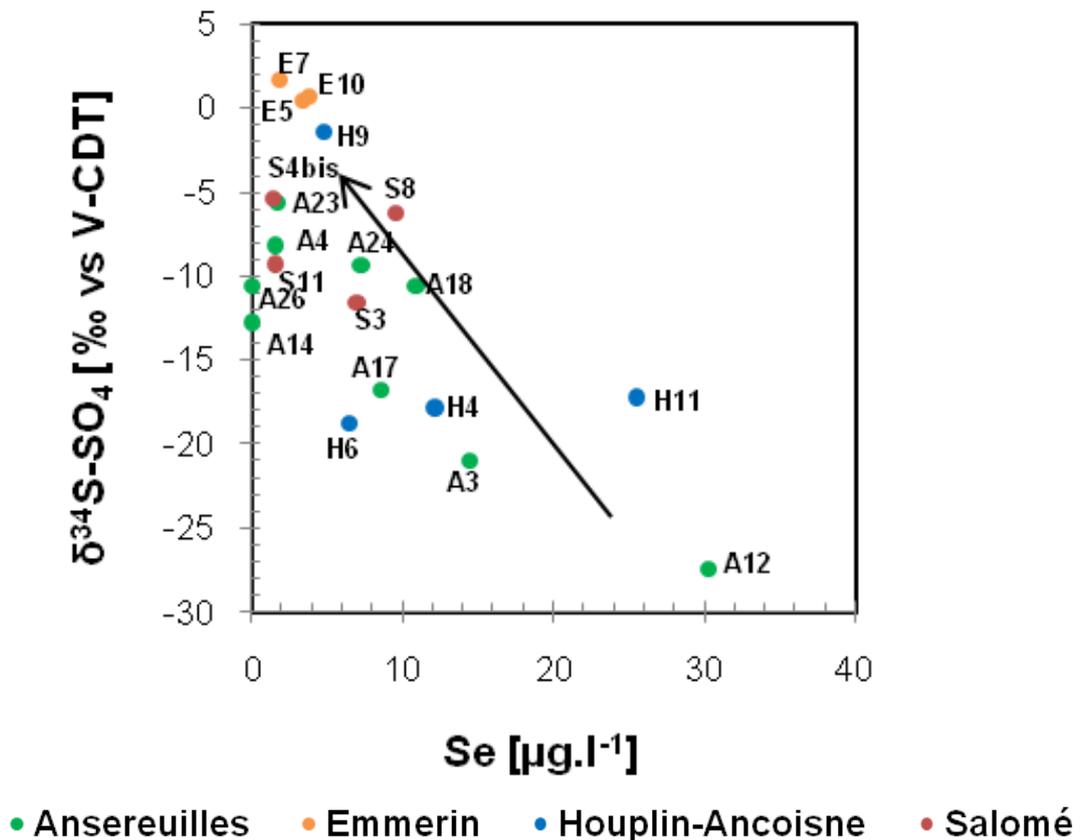


Figure 4. 18 : $\delta^{34}\text{S}$ vs Se pour les eaux des 20 captages prélevés en juin 2011

4.2.7. Rapport isotopique du strontium

Le rapport isotopique du strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) d'un fluide est directement relié à celui du minéral ou des associations minéralogiques avec lesquelles le fluide a interagi. Les variations isotopiques observées dans les fluides peuvent être issues du mélange de strontium de compositions isotopiques différentes provenant de différentes sources. Les variations du rapport isotopique du strontium dans un hydrosystème donnent ainsi des informations sur l'origine et les proportions de mélange des différents composants fluides ainsi que sur la nature et l'intensité des processus d'interaction eau-roche.

Le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des eaux souterraines du site d'étude varie de manière significative entre les eaux du forage A26 (0,707887) et celles du forage E10 (0,708457). L'ensemble des points se répartit entre deux pôles correspondant aux valeurs de la craie relevées dans le bassin de Paris et aux formations de types sables (A26) (**Figure 4. 19**). Cette remarque est compatible

avec l'hypothèse d'une contribution d'un pôle silicaté, précédemment discutée au regard des rapports élémentaires Ca/Na et Mg/Na.

Le S4bis et le S8 par leur positionnement, en s'écartant de la droite A26-E10, témoignent de l'existence d'un phénomène particulier. Ces deux forages qui présentent une lentille argileuse reflètent des conditions en anaérobie. Cependant, la période d'échantillonnage connaît un pompage intense et par conséquent un dénoyage en leur conférant un caractère aérobie.

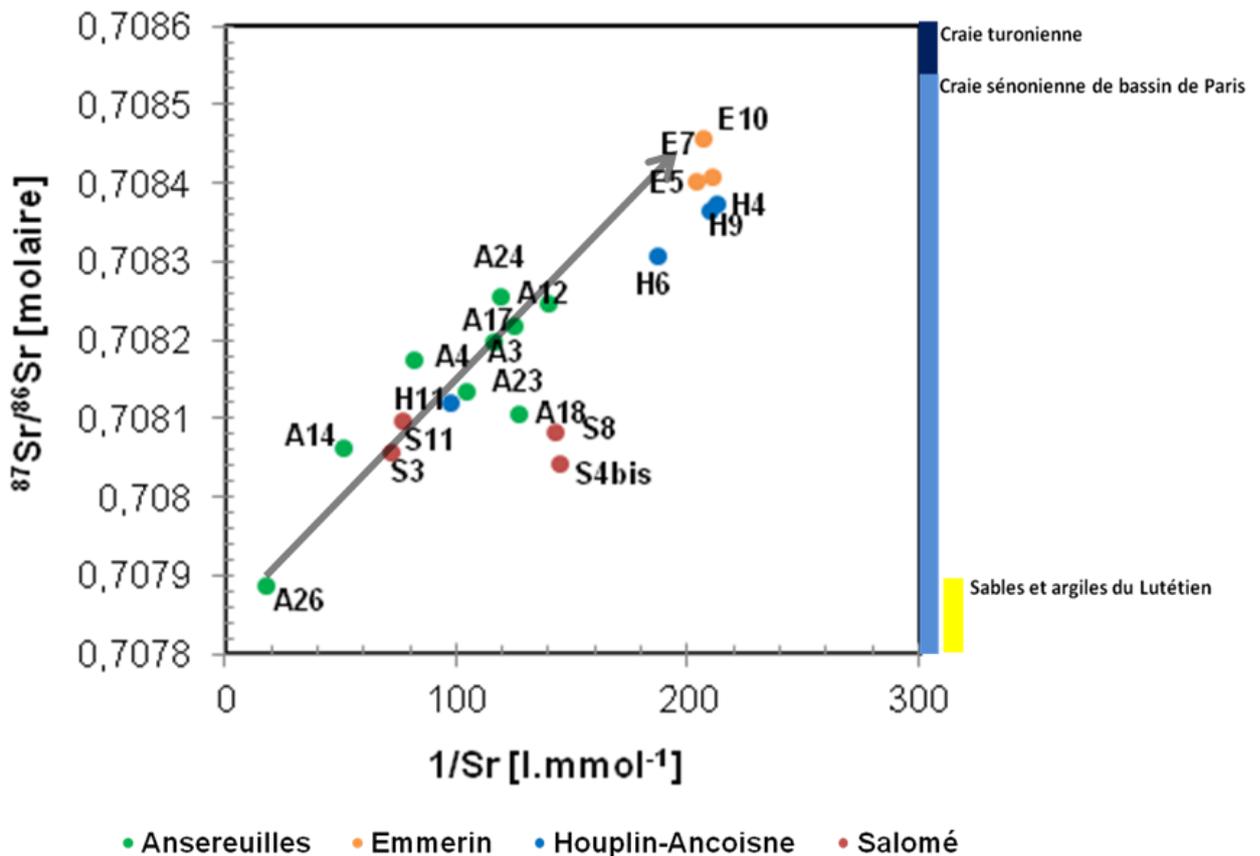


Figure 4. 19 : ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr vs 1/Sr pour les eaux collectées en juin 2011

4.2.8. Datation des eaux

L'estimation des âges apparents des eaux souterraines a été réalisée à l'aide des outils CFC et SF₆. Le milieu étant le plus souvent réducteur, il est très possible qu'il y ait une réduction des CFC au sein de l'aquifère et donc l'utilisation de ces traceurs doit se faire avec précaution. Le CFC-12 est moins dégradé en milieu réducteur et il sera donc considéré comme plus fiable. Dans la mesure du possible (absence de contamination) c'est le SF₆ qui sera utilisé pour l'estimation de l'âge apparent des eaux du fait que cet élément n'est pas sensible aux conditions d'oxydo-réduction. La température de recharge dans le secteur d'étude peut être estimée à 12°C. L'altitude moyenne des points est de 20m. L'erreur sur l'estimation des âges apparents du fait de l'incertitude de l'altitude du point est très faible. L'incertitude due à une erreur de l'estimation de la température de recharge est de 1 à 2 ans (et 5% en utilisant le modèle de mélange binaire).

Le fonctionnement hydrogéologique régional indiquerait une alimentation par infiltration sous effet piston (modèle piston flow, PF), écoulement des eaux au sein de la craie sous ou sans couverture tertiaire ou quaternaire ainsi qu'un apport directement par les pluies et/ou les eaux de surface (modèle de mélange binaire, BM). Une recharge locale de l'aquifère par les eaux de surface a d'ailleurs été notée par certains auteurs (Darmendrail et al., 1986). Lorsque cela était possible, la part d'eau jeune (>2000) a donc été estimée. Afin de permettre une comparaison simple des données, les graphiques ont été établis en prenant les âges estimés à l'aide d'un même modèle. Dans quelques cas (S8 et H9) (contamination du SF₆), l'estimation des âges apparents est douteuse.

On observe une relative corrélation entre les concentrations en magnésium, considérées, dans certains contextes, comme un indicateur des temps de résidence des eaux et la date moyenne de la recharge estimée à l'aide des outils CFC/SF₆ (**Figure 4. 20**).

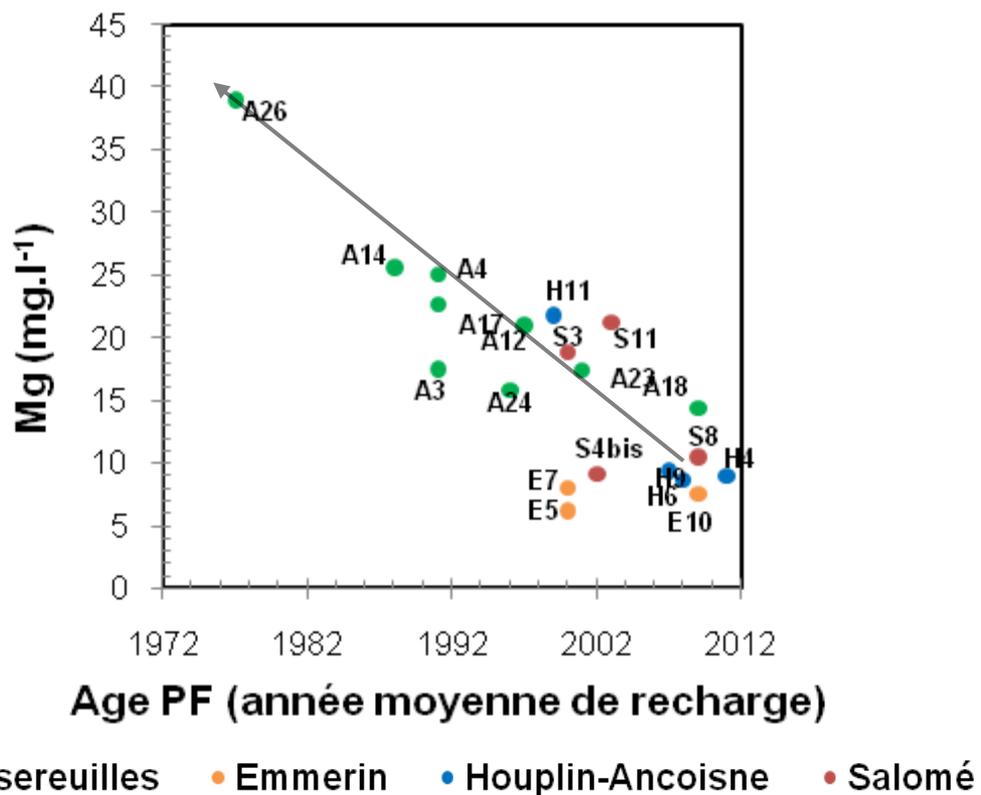


Figure 4. 20 : Mg vs âges apparents pour les eaux collectées en juin 2011

Le pourcentage d'eau jeune en fonction du sélénium ne montre aucune relation particulière (**Figure 4. 21**). Mais on observe des eaux jeunes dans les champs captants de Salomé, d'Emmerin et d'Houplin-Ancoisne. Aux Ansereuilles, une grande dispersivité est enregistrée d'un point de vue datation.

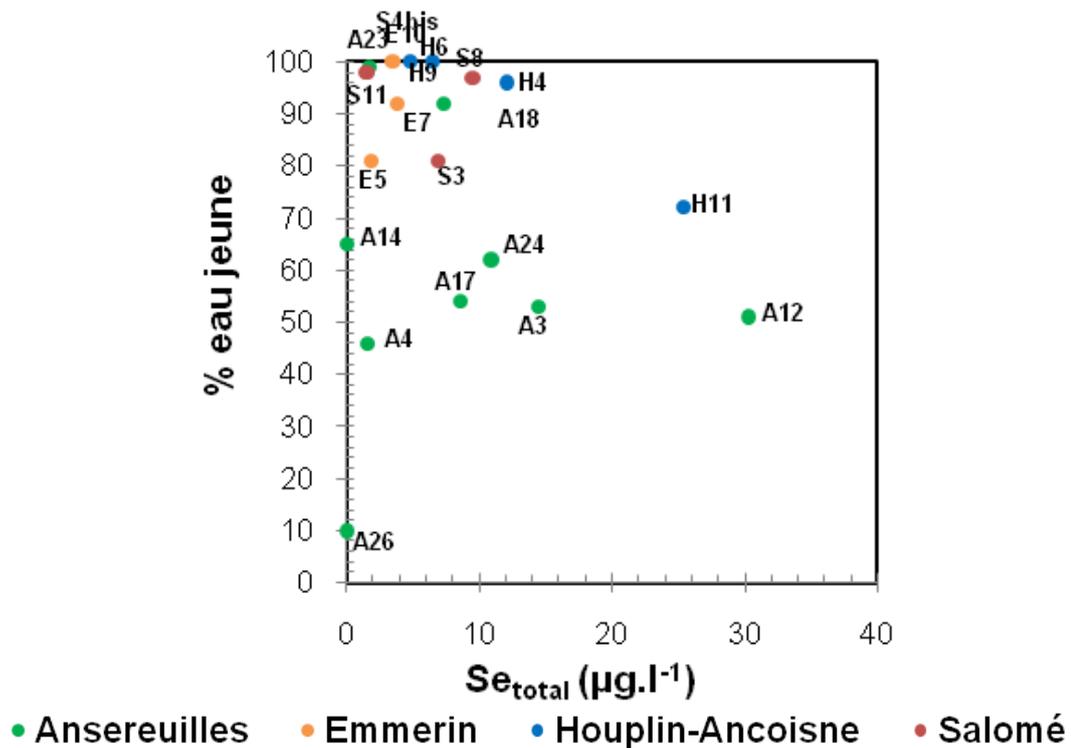


Figure 4. 21 : Pourcentage d’eau jeune des forages échantillonnés en juin 2011 en fonction des concentrations en Se

4.2.9. Synthèse sur la phase 2

L’analyse des données chimiques des vingt captages semble évoluer entre trois pôles :

- Pôle 1 (A26) : représentatif des sables du tertiaire avec des eaux riches en Na, Sr, SiO₂
- Pôle 2 (A12) : des eaux plus enrichis en Se, As, Co, Ni et Mn avec des conditions réductrices
- Pôle 3 (Emmerin) : eau typique d’un aquifère de craie, riches en Ca, ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr élevé avec des faibles teneurs en sélénium.

La chimie des eaux est également fortement influencée par les conditions d’oxydo-réduction du milieu. Les mesures in-situ du potentiel rédox et de l’oxygène dissous effectuées lors de la campagne de juin 2011 indiquent un déséquilibre redox en particulier entre l’oxygène, le soufre et un « cluster » formé du sélénium et de l’azote.

Les résultats des isotopes de la molécule d’eau s’alignent sur une droite avec une pente de 4.5 et se placent dans une gamme proche des eaux d’Orléans et les eaux de Trier. Quant aux analyses des isotopes de la molécule de sulfate, la composition isotopique des eaux varie spatialement et explique l’existence possible de diverses corrélations conduisant à plusieurs origines pour les sulfates : le sulfure sédimentaire, les évaporites secondaires, la pluie et les origines anthropiques (engrais et drainage acide).

Le passage de l’eau d’un captage en conditions oxydantes par une surexploitation de la nappe ou/et par baisse des niveaux due à une période de sécheresse (faible recharge de la nappe), provoque une augmentation des teneurs en nitrates et une oxydation du milieu qui conduit elle même à une augmentation des teneurs en sélénium.

Les eaux des champs captants d’Emmerin et d’Houplin-Ancoisne sont de chimie similaire (à l’exception du point H11). A Emmerin, les conditions sont oxydantes et les concentrations en

sélénium sont faibles ($< 4 \mu\text{g.l}^{-1}$). Le A26 est « atypique » d'un point de vue chimie et âge. Ce point se distingue aussi par sa couverture tertiaire marquée par les sables d'Ostricourt.

Le sélénium n'est corrélé significativement à aucun micropolluant d'origine industrielle supposé (As, Ba, Cd, Cu, Cr, Pb, Zn). Il n'existe pas, à ce stade d'étude, d'indices permettant de confirmer ou infirmer l'hypothèse d'une origine anthropique ou naturelle du sélénium dans les eaux souterraines du secteur d'étude.

Pour mieux comprendre les processus affectant la mobilité du sélénium, un suivi mensuel à partir de février 2012 de quatre points d'eau (H4, A24, A13 et S3) ainsi qu'un suivi de la qualité de la Deûle a été mis en place. Le suivi du A13 a été proposé par l'exploitant au lieu du A12 suite à des problèmes de gestion pour les Eaux Du Nord.

4.3. Phase 3 : suivi mensuel chimique et piézométrique

En plus des quatre points d'eau et la Deûle, le suivi a concerné également les eaux de surface de la Naviette, la Tortue et le canal de Seclin pour les cinq derniers mois de la durée d'échantillonnages.

4.3.1. Présentation des captages d'eau suivis

4.3.1.1. Le captage A24

Le point d'eau 00201B0024/F24 est localisé en bordure de la commune d'Annoeullin. Le forage d'une profondeur de 59.1 m capte la nappe de la craie. Le prélèvement d'eau pour les analyses est effectué au niveau du robinet en sortie de forage. Les volumes d'eau exploités par les EDN sont enregistrés de manière régulière, avec une mesure du niveau dynamique au puits toutes les deux minutes. Les formations géologiques rencontrées dans ce forage (**annexe 3**) sont :

- Les alluvions quaternaires : Il s'agit d'alluvions hétérogènes composées de sables et d'argiles en alternances parfois rapides. Des passées tourbeuses et des lits de graviers crayeux sont observés localement. L'épaisseur de ces alluvions dans la zone d'étude peut atteindre 15 à 20 m à proximité de la Deûle mais ne dépasse pas 5 m dans les vallées adjacentes.
- La craie du Sénonien et du Turonien supérieur : l'épaisseur globale de cette formation, qui constitue l'aquifère exploité, se limite à 50 m. La craie du Sénonien est blanche, tendre, disposée en plaquettes ou en bancs de 30 cm environ. Elle contient de fréquents silex noirs, cornus ou tabulaires, disposés en lits. La transition entre Sénonien et Turonien supérieur passe par une alternance de craie tendre et, soit de craie tendre à rognons de craie phosphatée durcis, auréolés de glauconie (appellation locale de "Tun"), soit de craie dure compacte légèrement recristallisée ("Meule"). Le Turonien supérieur est constitué de craie grise à silex abondants disposée en banc.
- Les dièves : c'est un terme local pour désigner la craie marneuse du Turonien moyen et inférieur. Elles sont compactes et de couleur bleu-gris. Leur faible perméabilité les rend improductives. De fait, elles constituent le mur de la nappe exploitée.

4.3.1.2. Le captage A13

Le point d'eau 00201B0013/F13 est localisé en bordure de la commune de Wavrin et de la rivière la Tortue. Le forage d'une profondeur de 65,3 m capte la nappe de la craie. Le prélèvement d'eau pour les analyses est effectué au niveau du robinet en sortie de forage. Les volumes d'eau exploités par les EDN sont enregistrés de manière mensuelle. Il n'y a pas de mesure du niveau dynamique au puits. Le piézomètre de référence PZ1 permettra une estimation de la variation des hauteurs d'eau de l'aquifère dans cette zone (cône de dépression). Les formations rencontrées dans ce forage (**annexe 3**) sont :

- Terre végétale.
- Les alluvions quaternaires.
- Les marnettes (passage du quaternaire au secondaire) : craie sous une forme altérée qui constitue une zone de passage appelée "marnettes" correspondant à un mélange d'argiles résiduelles issues de l'altération de la craie par la pluie.
- La craie du Sénonien et du Turonien supérieur.
- Les dièves.

4.3.1.3. Le captage S3

Le point d'eau 00194D0126/F3 est localisé en bordure de la commune de Salomé et du canal d'Aire. Le forage d'une profondeur de 65 m capte la nappe de la craie. Le prélèvement d'eau pour les analyses est effectué au niveau du robinet en sortie de forage. Les volumes d'eau exploités par Noréade sont enregistrés de manière régulière (cumul mensuel). Il y a une mesure du niveau dynamique et du niveau statique au puits tous les mois. Les formations rencontrées dans ce forage (**annexe 3**) sont :

- Des limons : d'épaisseur et de nature variable suivant les formations auxquelles ils se superposent, il s'agit toujours de limons éoliens « Loess ». Sur les formations crayeuses, ils se caractérisent par un terme supérieur brun, compact, connu sous la dénomination locale de "Lehm", parfois composé d'un mélange de blocs de craie et de limons.
- La craie du Sénonien et du Turonien supérieur.
- La craie dure « meûle ».
- Les Dièves.

4.3.1.4. Le captage H4

Le point d'eau 0202A0125/F4 est localisé en bordure de la commune de Seclin et du canal de Seclin. Le forage d'une profondeur de 53 m capte la nappe de la craie. Le prélèvement d'eau pour les analyses est effectué au niveau du robinet en sortie de forage. Il y a une mesure du niveau dynamique et du niveau statique au puits tous les mois par la Communauté Urbaine de Lille (LMCU). Les formations rencontrées dans ce forage (**annexe 3**) sont :

- Terre végétale.
- Les alluvions quaternaires : sable gris argileux/sable gris.
- Les marnettes : sable gris et gravillons de craie.
- La craie du Sénonien et du Turonien supérieur.
- Les dièves

4.3.2. Résultats des analyses chimiques des eaux

Pour faciliter l'interprétation des nombreuses données acquises et produites (**annexe 8**), un traitement statistique à base de l'ACP a été utilisé pour les eaux des forages.

4.3.2.1. Traitement statistique général des données des forages avec ACP

La première phase de notre travail à ce stade a consisté à tester nos données en utilisant la période la plus complète en terme de « variables » (février 2012 à mars 2013). Ensuite nous avons élargi le traitement en fonction des données acquises au niveau des exploitants. Dans notre traitement l'espace des observations correspond soit aux quatre forages soit aux prélèvements. L'espace des variables quant à lui, correspond aux éléments mesurés qui sont complets.

Les résultats de l'ACP pour la période de prélèvements (espace des variables) expriment une corrélation aux axes F1 et F2 qui est de 57.25% de la variance (**Figure 4. 22**). Il est difficile de déterminer des corrélations entre les éléments (en dehors de leur bonne représentativité). Ce mode de traitement regroupant l'ensemble des forages n'est pas adéquat pour en tirer des conclusions concernant la relation du sélénium avec les autres éléments.

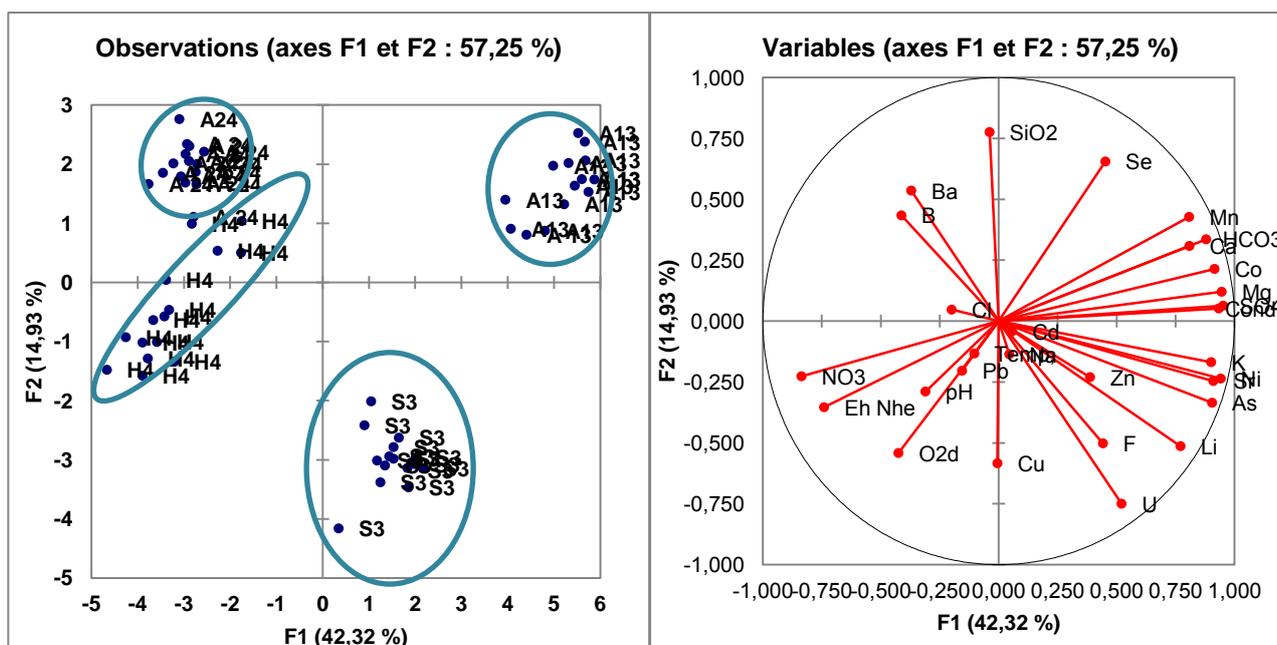


Figure 4. 22 : Résultats de l'ACP réalisée sur les données des quatre forages de la campagne mensuelle

Au niveau des observations, la réponse exprimée par les axes est identique à celle des variables (57.25%). Les forages se regroupent en exprimant un comportement conforme à chaque système. On distingue ainsi quatre groupes de points par forage. On peut remarquer que le H4 et le A24 ont quelques points en commun. Pour le reste des traitements, les données issues de chaque système seront traitées séparément.

4.3.2.2. Traitement ACP par groupe

- **Forage S3**

Les résultats de l'ACP indiquent que le sélénium est mieux corrélé aux axes F1 et F2 qui expriment à eux deux 46.46% de la variance. D'après cette analyse, le sélénium semble se corrélérer avec les éléments suivants : Mn, Na, SiO₂ et HCO₃ négativement (**Tableau 4. 5** et **Figure 4. 23**). Ces relations se traduisent au niveau du cercle par l'angle et le rapprochement de la bordure du cercle.

Tableau 4. 5 : Matrice de corrélation du sélénium sur les données qualité du point S3

As	B	Ba	Ca	Cd	Cl	Co	Cu	F	K
0.016	-0.476	-0.321	0.153	-0.237	0.056	-0.051	0.259	-0.208	-0.463
Li	Mg	Mn	NO3	Na	Ni	Pb	SO4	Se	SiO2
-0.288	0.015	-0.531	0.461	-0.781	0.452	0.118	-0.217	1	-0.570
Sr	U	Zn	HCO3	Temp.	pH	Cond.	Eh Nhe	O2d	
-0.074	-0.476	0.069	-0.784	-0.044	-0.159	-0.274	0.173	0.352	

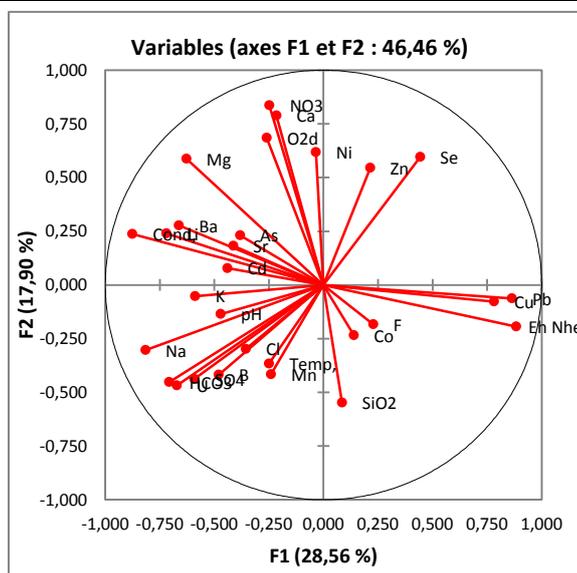


Figure 4. 23 : Cercle des corrélations pour les axes F1 et F2 des résultats de l'ACP pour les données qualité du point S3

En s'appuyant sur les résultats de l'ACP, les relations entre éléments trouvent une interprétation. L'exemple du sodium montre une relation avec le sélénium avec des variations semblables et des corrélations négatives (**Figure 4. 24**).

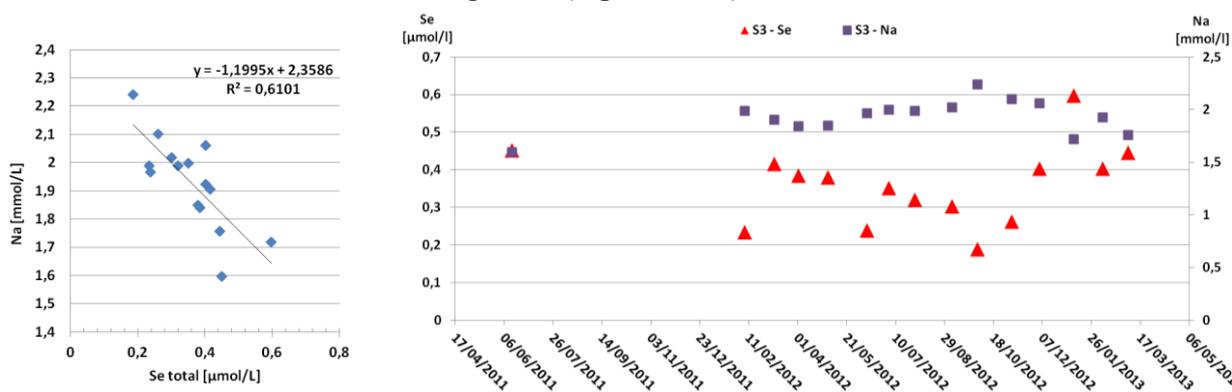


Figure 4. 24 : Relation entre le sélénium et le sodium pour les eaux de la campagne du point S3

- **Forage A13**

Les résultats de l'ACP indiquent que le sélénium se corrèle avec les éléments suivants : Ba, Ca, Mg, Na, SiO₂, Sr et HCO₃ négativement et la température et le potassium et le pH positivement (Tableau 4. 6). Tous les éléments signalés illustrent des signatures du milieu.

Tableau 4. 6 : Matrice de corrélation du sélénium sur les données qualité du point A13

As	B	Ba	Ca	Cd	Cl	Co	Cu	F	K
0.469	0.017	-0.543	-0.762	-0.330	-0.244	0.042	0.498	-0,186	0.633
Li	Mg	Mn	NO3	Na	Ni	Pb	SO4	Se	SiO2
-0.257	-0.678	-0.104	0.435	-0.601	0.228	0.182	0.204	1	-0.796
Sr	U	Zn	HCO3	Temp.	pH	Cond.	Eh Nhe	O2d	
-0.527	0.154	0.033	-0.657	0.629	0.769	-0.739	0.464	-0.276	

En vérifiant les évolutions sur les graphes, la relation négative du sélénium avec le calcium est représentative avec un coefficient de 0,58 (Figure 4. 25).

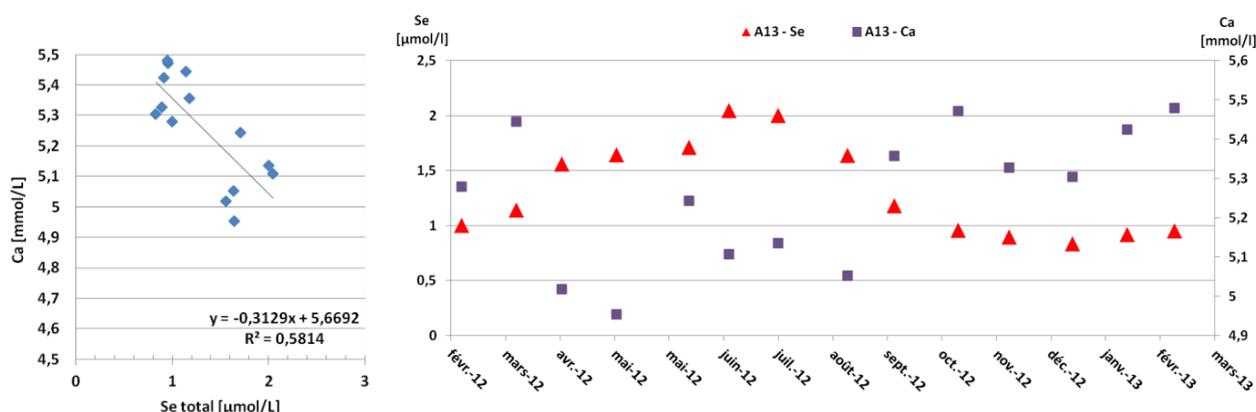


Figure 4. 25 : Relation entre le sélénium et le calcium pour les eaux de la campagne du forage A13

- **Forage A24**

Les résultats de l'ACP indiquent une corrélation principale du sélénium avec le lithium (Tableau 4. 7).

Tableau 4. 7 : Matrice de corrélation du sélénium sur les données qualité du forage A24

As	B	Ba	Ca	Cd	Cl	Co	Cu	F	K
0.090	-0.272	0.131	0.190	-0.141	-0.263	0.036	-0.355	-0.107	0.395
Li	Mg	Mn	NO3	Na	Ni	Pb	SO4	Se	SiO2
0.611	0.394	-0.452	0.313	0.249	-0.060	-0.145	-0.038	1	-0.163
Sr	U	Zn	HCO3	Temp.	pH	Cond.	Eh Nhe	O2d	
0.275	0.390	-0.424	-0.412	-0.087	0.062	0.375	-0.284	0.391	

Cette relation s'illustre assez bien sur le graphique de la Figure 4. 26 même si le coefficient de corrélation reste faible (0.37).

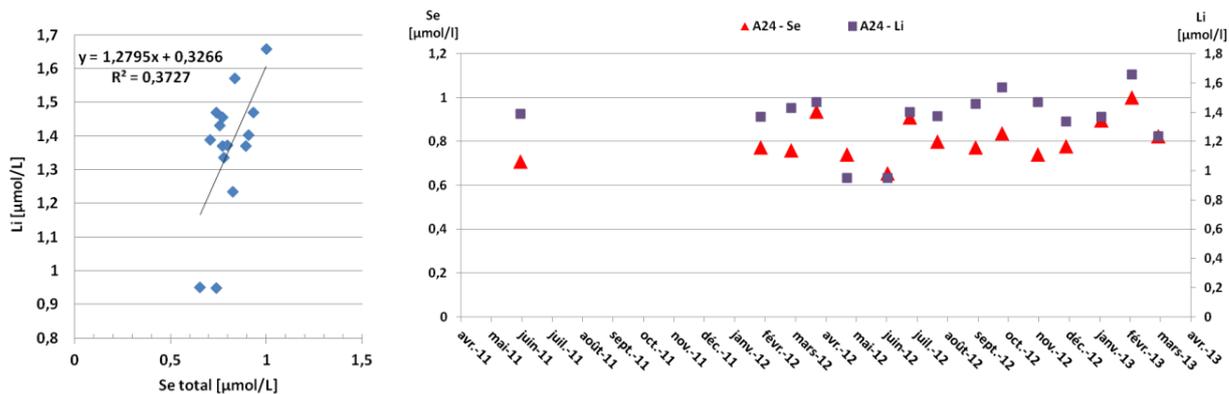


Figure 4. 26 : Relation entre le sélénium et le Lithium pour les eaux de la campagne du forage A24

- **Forage H4**

Les résultats de l'ACP montrent une représentation intéressante pour le sélénium en fonction de plusieurs éléments. Le sélénium paraît être corrélé aux éléments suivants : As, Ca, Cl, Li, Mg, Na, Ni, SO₄, SiO₂, U, HCO₃ et Conductivité positivement et Co, NO₃, Oxygène dissous négativement (**Tableau 4. 8**).

Tableau 4. 8 : Matrice de corrélation du sélénium sur les données qualité du point H4

As	B	Ba	Ca	Cd	Cl	Co	Cu	F	K
0.711	-0.230	0.202	0.742	-0.280	,503	-0.579	-0.464	0.413	-0.053
Li	Mg	Mn	NO ₃	Na	Ni	Pb	SO ₄	Se	SiO ₂
0.756	0.633	0.048	-0.875	0.749	0.600	-0.204	0.945	1	0.676
Sr	U	Zn	HCO ₃	Temp.	pH	Cond.	Eh Nhe	O ₂ d	
0.250	0.767	-0.308	0.863	-0.328	-0.302	0.686	0.293	-0.810	

En vérifiant les évolutions sur les graphes, la relation négative du sélénium avec les nitrates est représentative avec un coefficient de 0,77 (

Figure 4. 27). Au niveau de l'arsenic, la relation avec le sélénium est identifiable à 0,50. Pour les sulfates, le coefficient de corrélation est très important (0.89).

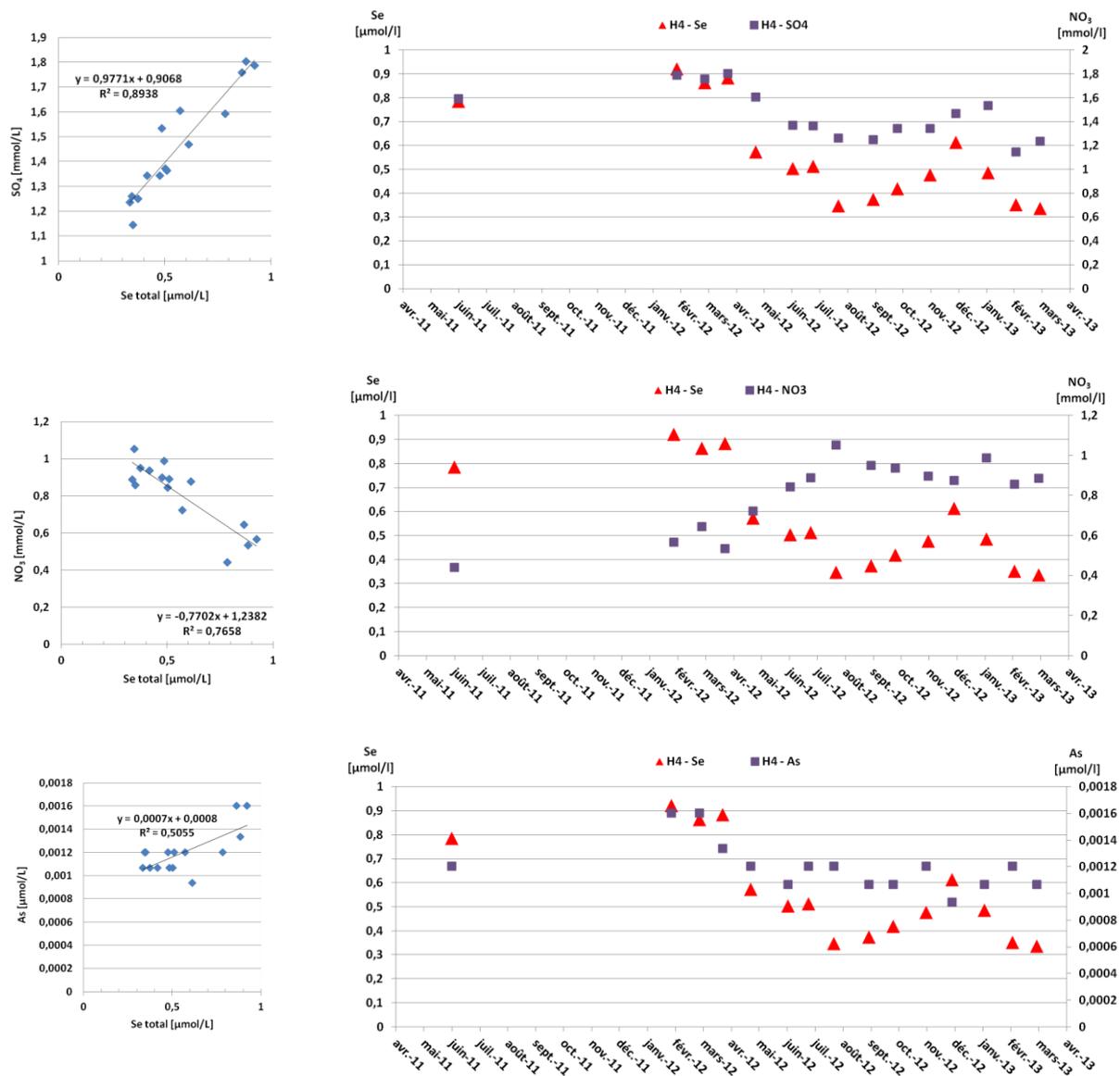


Figure 4. 27 : Relation entre les sulfates, les nitrates et l'arsenic avec le sélénium et pour les eaux de la campagne du forage H4

La présence de sélénium se corrèle parfaitement avec certains éléments en fonction des forages par contre cette relation reste très complexe, elle évolue d'un forage à l'autre. Donc, on ne trouve pas de relation d'ordre chimique avec le sélénium.

4.3.2.3. Rapports normés par rapport à Na et Sr

En ajoutant au diagramme binaire normé Ca/Na versus Mg/Na le suivi des quatre points d'eau, les résultats restent inchangés avec les trois pôles détectés (Emmerin, A12 et A26 constituant les trois pôles déjà observés lors de l'analyse des vingt points d'eau) **Figure 4. 28.** On y observe, toutefois des variations temporelles notamment pour les forages H4 et S3.

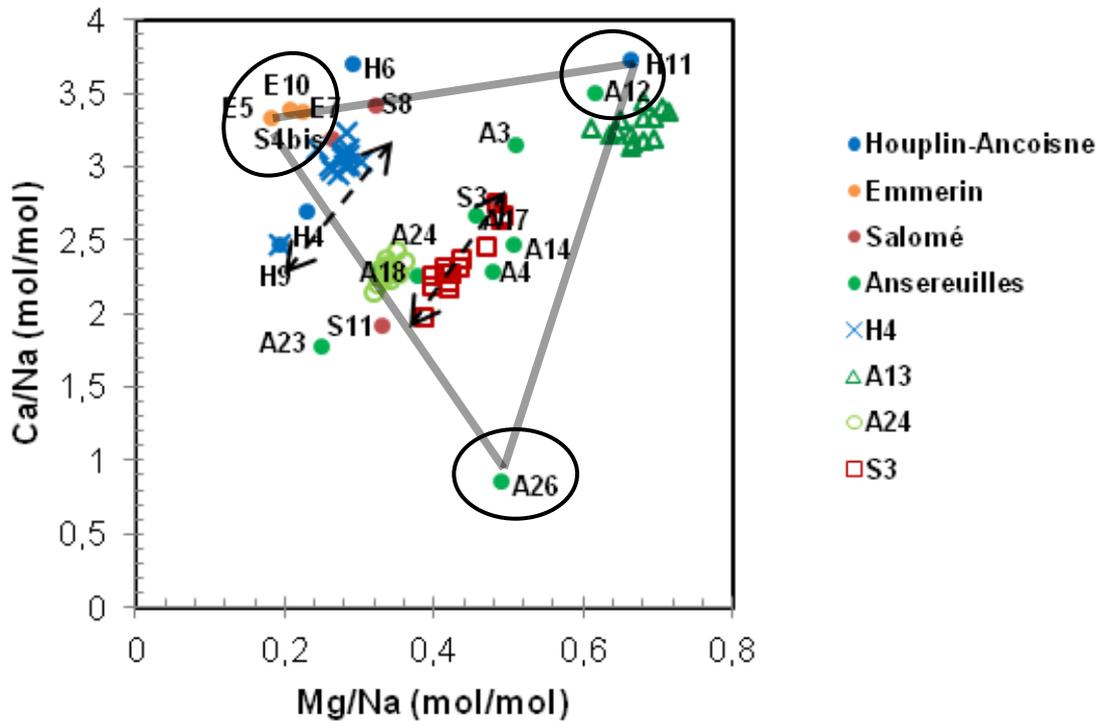


Figure 4. 28 : Représentation de Ca/Na vs Mg/Na pour les eaux souterraines

Les rapports molaires Ca/Sr et Mg/Sr sur le graphique ci-dessous (**Figure 4. 29**), confirment l'évolution de la chimie des eaux des 4 champs captants autour des 3 pôles qualifiés avec des variations mensuelles importantes pour les rapports molaires dans le forage A13 alors qu'elles sont légères pour A24, H4 et S3. Ceci peut être expliqué par un changement du chimisme de l'eau des trois champs captants lors de la période de suivi. Pour le H4, son évolution dans le temps le rapproche du pôle Emmerin avec les influences des eaux venant de ce secteur conformément aux écoulements provenant du dôme du Mélantois. La composition de la nappe de la craie à Emmerin est proche des données obtenues dans la carrière d'Emmerin (craie) et aussi des niveaux des marnettes récupérées dans les sols à proximité des forages. Dans la carrière de Templeuve, les sables Ostricourt (Tertiaire), les argiles d'Ypresien (Tertiaire) et les limons quaternaires affichent des valeurs élevées en Mg/Sr et des valeurs faibles en Ca/Sr en raison des faibles teneurs en strontium. Cette configuration conduit à établir trois pôles : Pôle A composé du tertiaire et des limons quaternaires, pôle B lié aux craies dans des conditions libres du séno-turonien et le pôle C caractérisé par le point A26 marqué par une eau dans un aquifère crayeux confiné sous couverture tertiaire. Au niveau de ce dernier pôle, sont localisés plusieurs points de la nappe landénienne localisée dans l'aquifère des sables d'Ostricourt (JY.Caous et al., 1997). Les rapports molaires des différents alluvions prélevés à proximité des forages sont très proches de la chimie des eaux des forages suivis, cette similitude peut être expliquée par l'influence des recharges d'eau verticales par infiltration à travers ces formations ou par des remontées de nappe percolant ces formations par le bas.

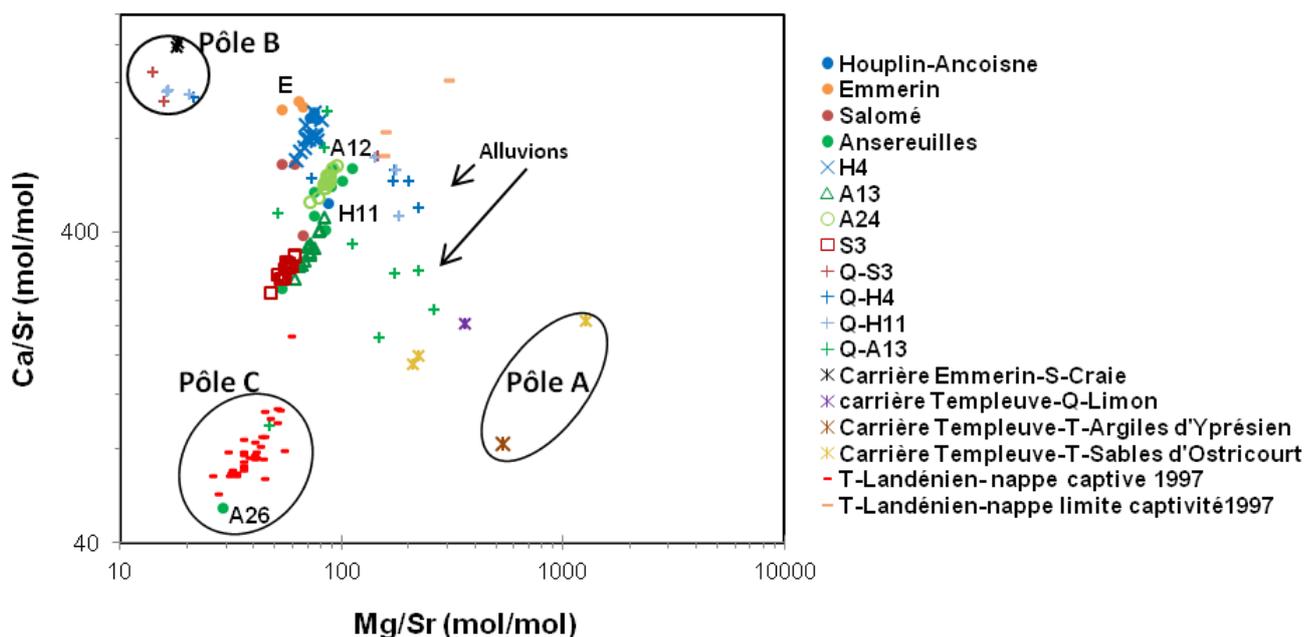


Figure 4. 29 : Ca/Sr vs Mg/Sr (molaire) pour les eaux souterraines prélevées

4.3.3. Résultats des données isotopiques

4.3.3.1. Les isotopes stables de la molécule de l'eau

L'étude des rapports des isotopes stables $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ de la molécule d'eau montre que les eaux souterraines collectées entre février et octobre 2012 se regroupent en deux grands ensembles. Le premier montre des points avec des gammes très variées en $\delta^{18}\text{O}$ (-7‰ à -6) et $\delta^2\text{H}$ (-48‰ à -43.6) qui s'alignent avec une droite de pente de 4.9 et entre les droites météoriques d'Orléans et de Trier (**Figure 4. 30**). Le suivi mensuel des eaux souterraines des forages S3, A13, A24 et H4 a donné une gamme étroite des signatures avec peu de variation significative dans le temps, H4 est le plus sensible. Ceci peut être expliqué par une influence atténuée des variations saisonnières des pluies sur les eaux souterraines.

Le second ensemble se distingue par des gammes moins variées et moins négatives en $\delta^{18}\text{O}$ (-6‰ à -5.6) et $\delta^2\text{H}$ (-45.6 ‰ à -44.4) correspondant aux mois de février et mars 2012 qui ont montré un enrichissement en ^{18}O , alors que la baisse des températures qui a marqué ces deux mois devait refléter l'inverse, à savoir, une baisse de l' ^{18}O .

Les quelques points s'éloignant des deux groupes correspondent aux échantillons du canal de Seclin des mois de novembre, décembre 2012 et janvier 2013 et celui de la Tortue du mois de décembre 2012.

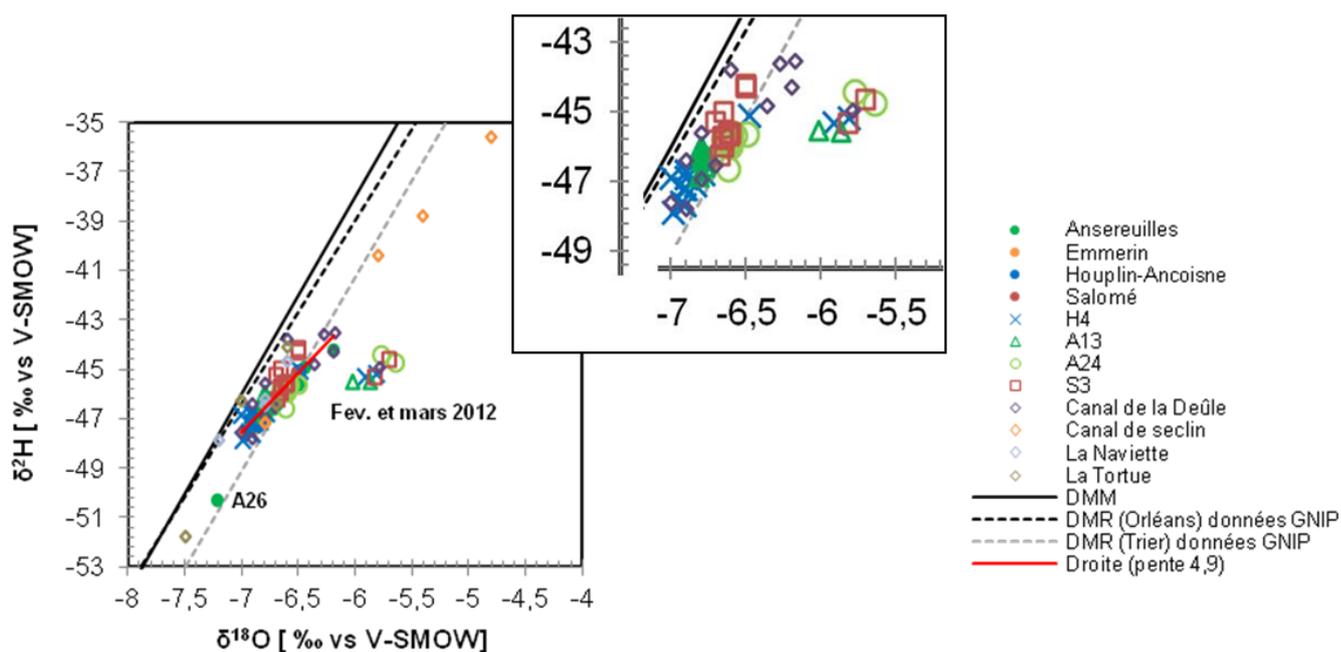


Figure 4. 30 : $\delta^2\text{H}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ de la molécule de l'eau dans les eaux souterraines et de surface de l'étude

Ce constat est relevé également sur la variabilité de la signature isotopique en fonction du temps, avec aussi la possibilité de la réactivité du système nappe-rivière. Les eaux souterraines ont une signature très homogène d'avril 2012 à mars 2013 et en juin 2011 (**Figure 4. 31**). A l'exception des mois de février et mars 2012 qui montrent les valeurs les moins négatives.

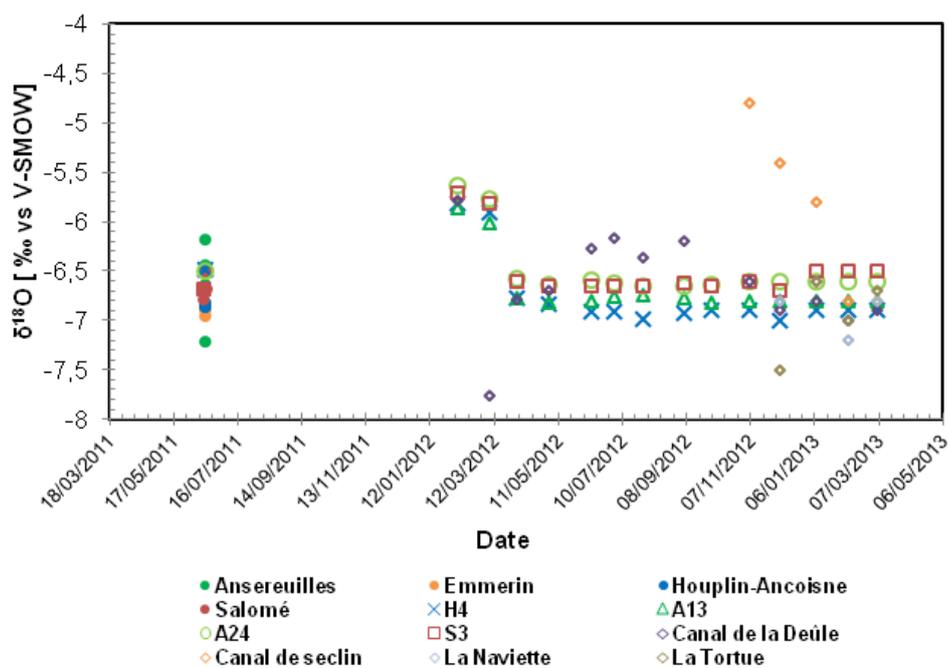


Figure 4. 31 : $\delta^{18}\text{O}$ vs temps de la molécule de l'eau dans les eaux souterraines et des eaux de surface

4.3.3.2. Les isotopes stables des sulfates

Les teneurs isotopiques mesurées dans les eaux des captages et les différentes valeurs bibliographiques des sources possibles des sulfates dans les eaux sont reportées sur la **Figure 4. 32**. On constate que les signatures isotopiques des sulfates pour les eaux du S3, A13 et A24 varient très peu au cours du temps, alors que celles du forage H4, montrent une importante variabilité ($\delta^{34}\text{S}$ variant avec un delta de 5 à 10 ‰).

Les échantillons du canal de la Deûle, de la Naviette, de la Tortue et du canal de Seclin montrent une signature proche de celle des eaux de pluie, des engrais et des eaux de drainage. Le champ captant d'Emmerin a également la même signature ce qui conforte le postulat d'une forte relation avec la surface.

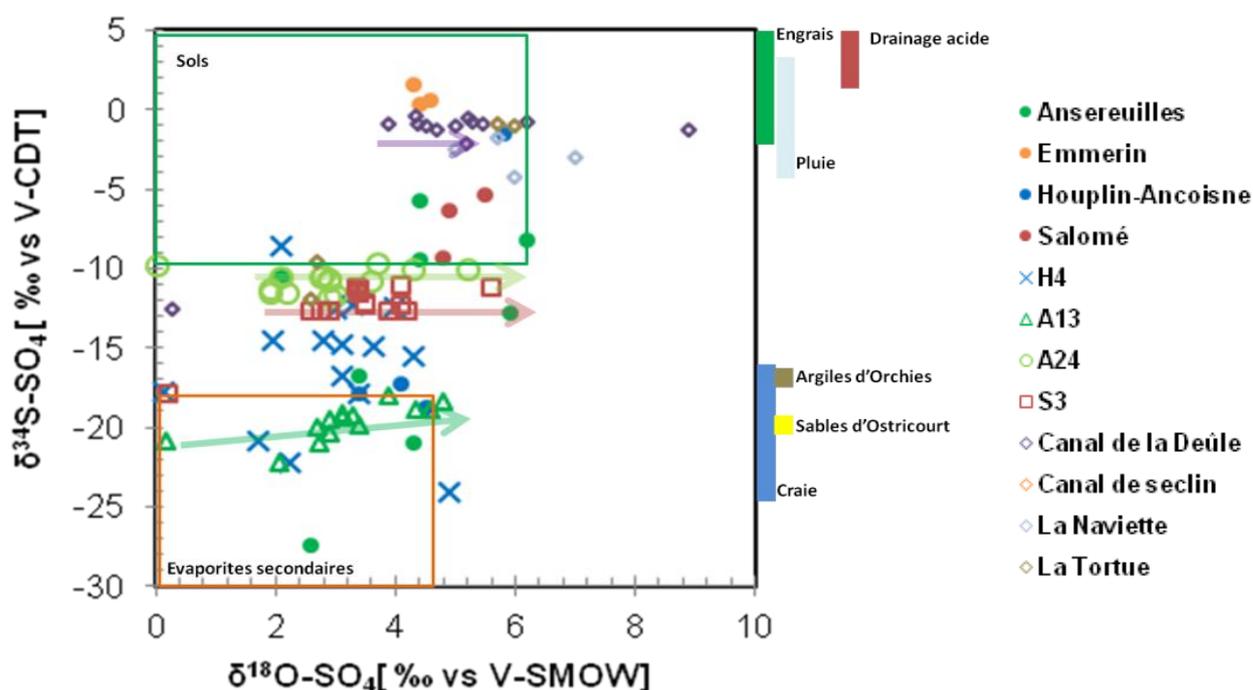


Figure 4. 32 : $\delta^{34}\text{S}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ des sulfates des eaux souterraines et des eaux de surface du site de l'étude

Dans le cas du forage A13, le rôle de la pyrite est probablement fondamental pour expliquer les teneurs en sulfates, fer et nitrates. Ainsi, les teneurs en nitrates très faibles combinées à de fortes teneurs en sulfates et en fer pourraient être liées à un processus de dénitrification par oxydation de la pyrite selon la réaction :



Les eaux du forage S3 ne contiennent pas de fer dissous (teneurs inférieures à la limite de quantification) ce qui semble indiquer que le processus contrôlant la mobilité des sulfates est différent de celui du forage A13 (**Figure 4. 33**). Si on vérifie le taux des nitrates en fonction des sulfates, le phénomène se confirme sur le A13 où les nitrates sont absents. Pour le point A24, il y a peu de variabilité. Au sein des points d'eau H4 et S3, les relations entre les sulfates et les nitrates sont inverses.

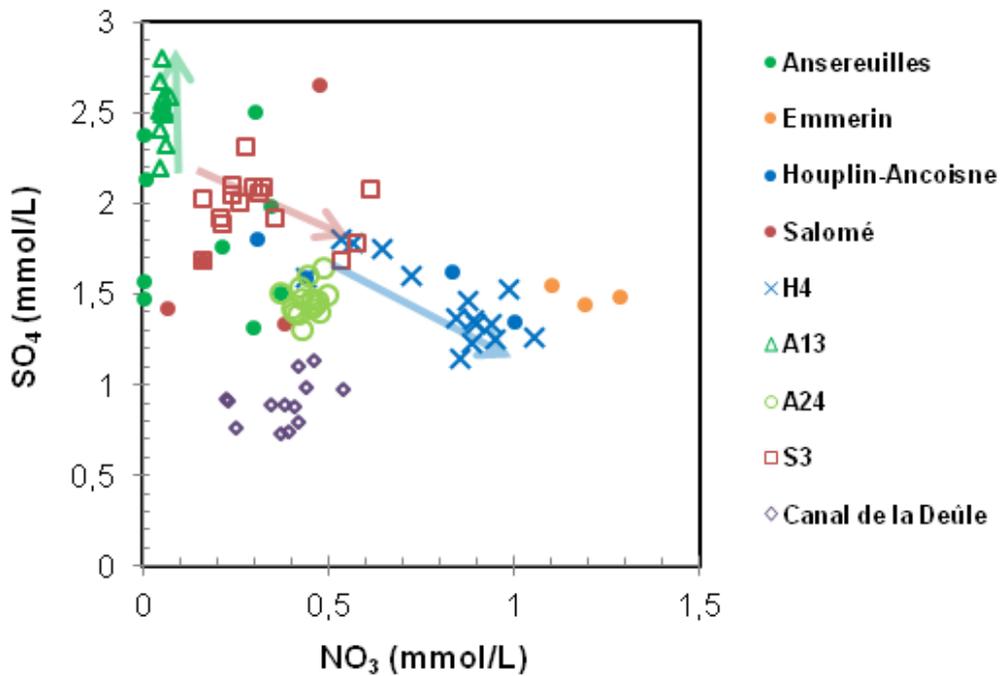


Figure 4. 33 : Sulfates vs nitrates des sulfates des eaux souterraines et de surface de l'étude

Compte tenu de ces observations, une vérification des conditions d'oxydo-réduction sur les nitrates a été réalisée (**Figure 4. 34**). Sur les points de Houplin-Ancoisne et Salomé, on observe une augmentation conjointe des teneurs en nitrates et en oxygène dissous. Ce n'est pas le même phénomène qui s'opère au niveau des forages A13 et A24, où on constate une augmentation d'oxygène dissous sans variation des teneurs en nitrates. Pour les valeurs de potentiel redox, les points d'eau (H4, A24 et S3) forment un groupe vers 400 mV avec un caractère oxydant variable tandis que les Ansereuilles représentées par le A13 reste dans un milieu plus réducteur.

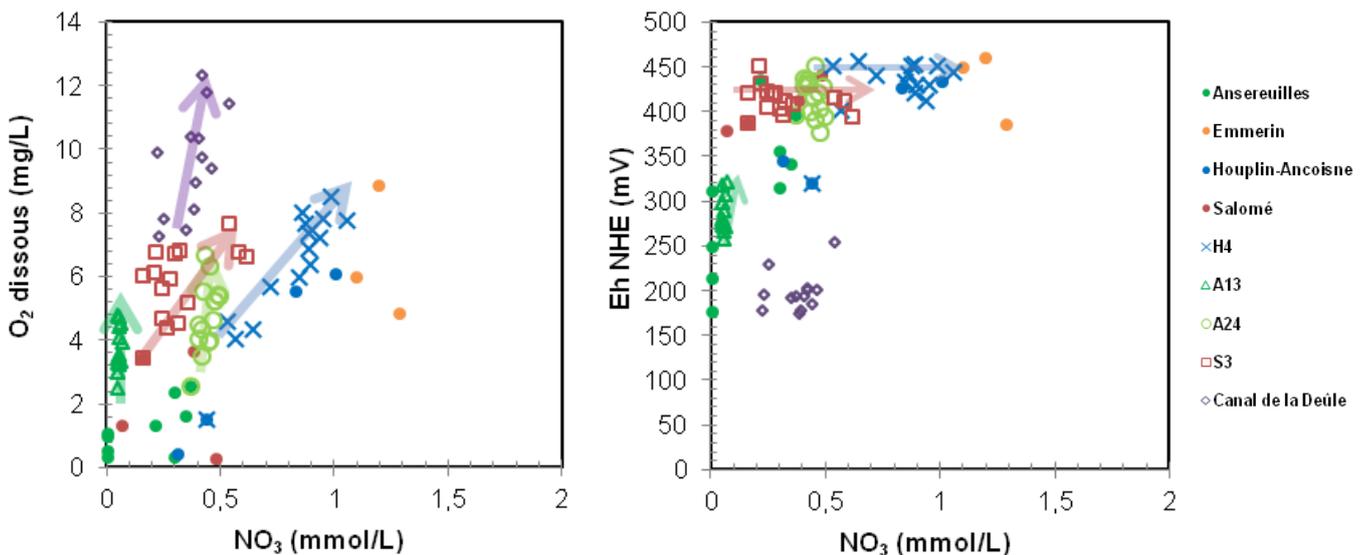


Figure 4. 34 : Oxygène dissous et potentiel redox vs nitrates des eaux souterraines et du canal la Deûle

Le déséquilibre redox et la difficulté d'estimer un unique potentiel redox directement in situ à l'aide d'une sonde ne correspond pas à la mesure de la teneur en oxygène dissous.

Sur la **Figure 4. 35** sont présentées les relations entre les concentrations en sélénium et le $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates et les sulfates. Il y apparaît un enrichissement isotopique global avec une diminution des concentrations en sélénium.

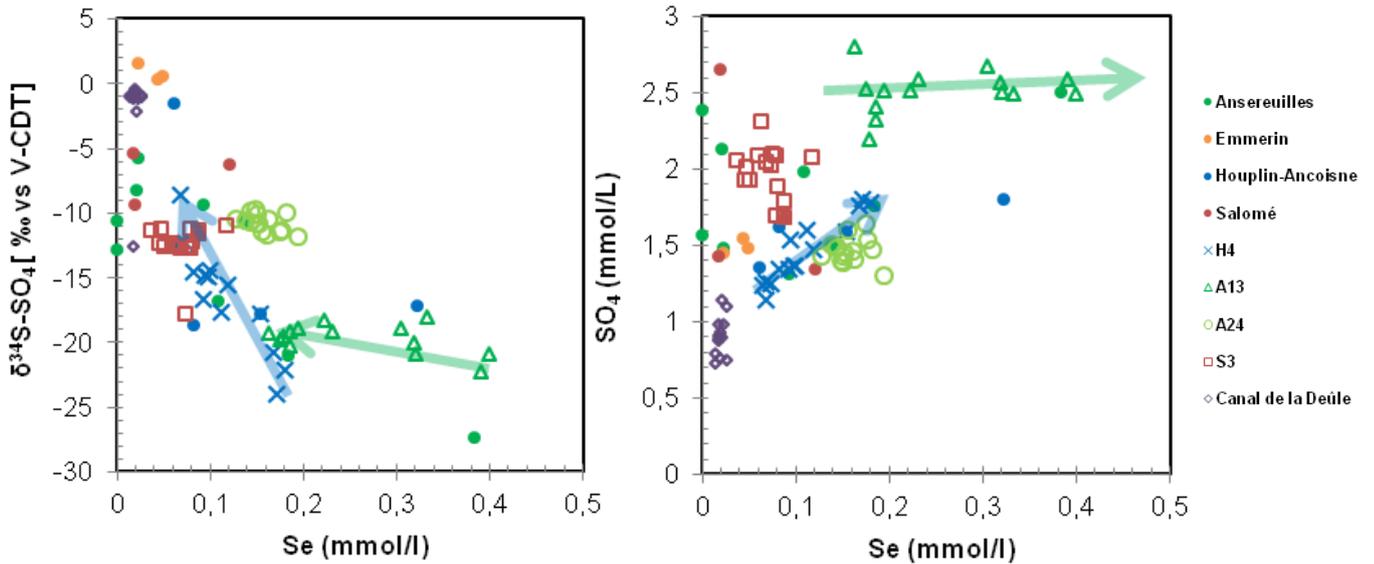


Figure 4. 35 : Sélénium vs $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates et les sulfates des eaux souterraines et du canal la Deûle

Au niveau de la relation du sélénium avec les sulfates, les fortes concentrations en sélénium sont associées à des fortes teneurs en sulfates dans le A13 et le H4, ce qui peut être expliqué par une influence des formations géologiques. Ainsi, pour le A13, c'est l'oxydation de la pyrite et pour le H4 ce serait un apport des formations tertiaires (**Figure 4. 32**).

4.3.4. Datation des eaux

Des prélèvements sur tous les échantillons d'eau souterraine pour les différentes mesures en CFC-11, CFC-12, CFC-113 et SF6 ont été réalisés, mais parfois les eaux sont contaminées empêchant d'estimer l'âge moyen de l'échantillon. C'est un problème fréquent suite à la contamination locale de l'atmosphère par un ou plusieurs gaz du fait de la proximité d'un milieu urbain ou à proximité des sites de rejets des eaux usées ou des décharges (Schultz et al., 1976). Les eaux les plus récentes (âge moyen après 2000) sont localisées dans les champs captants d'Emmerin, Houplin-Ancoisne, Salomé et le forage A23 (**Figure 4. 36**). Les eaux des Anseveuilles sont les plus anciennes.

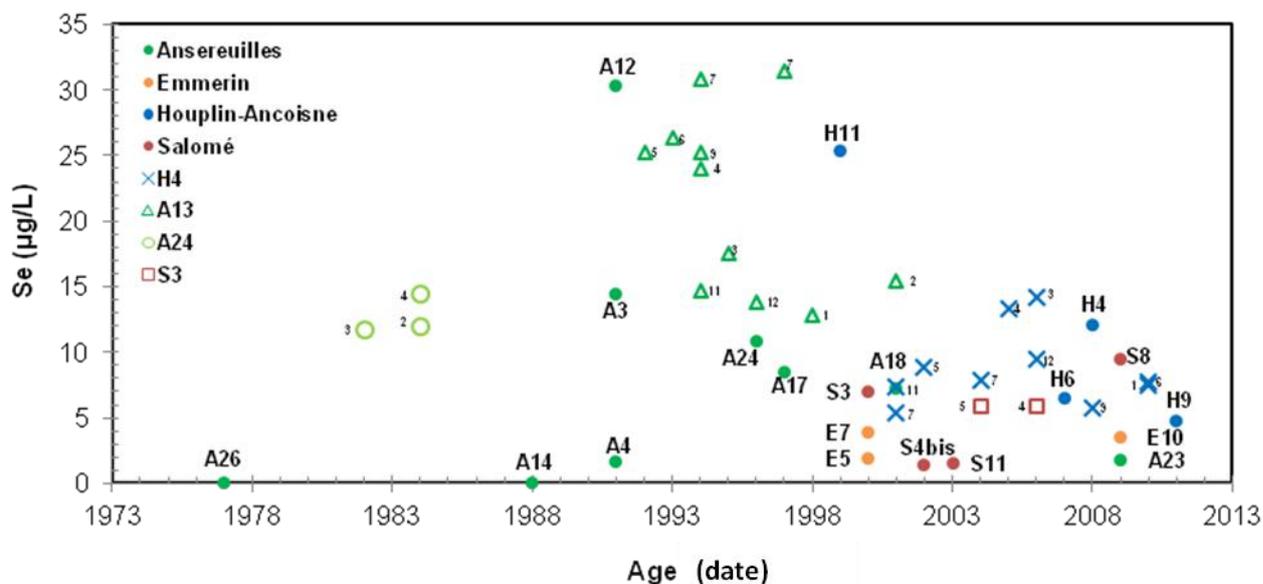


Figure 4. 36 : Age vs sélénium des eaux souterraines

4.3.5. Analyse du sélénium dans les eaux de surface

Les eaux de surface dans la zone d'étude transitent par les alluvions du quaternaire avant d'atteindre la nappe de la craie. Ceux-ci ont donc un rôle de barrière géochimique. La qualité des cours d'eau du canal de la Deûle dénote une amélioration générale ; une diminution des concentrations en métaux et augmentation des taux d'oxygène dissous (Vallée, 1997).

Une première mesure de sélénium (9 µg/L) communiquée par LMCU est faite sous accréditation du Laboratoire de Lille (NF EN ISO 11969) en 28/09/1999 au niveau de l'intersection de la Deûle et du canal de Seclin. Des travaux concernant la pollution de la Deûle ont permis d'évaluer les taux de sélénium dans l'eau et au sein des sédiments (Catteau, 2011) et (Oscar, 2010) et aussi de montrer que :

- Les analyses des sédiments de la Deûle (proche du teruil des Ansereuilles) révèlent une présence de sélénium. Les concentrations de cet élément ont été étudiées en surface et en profondeur dans le canal.
- Les valeurs de sélénium dans les sédiments de surface varient de 1,73 à 5,84 ppm.
- Pour les sédiments profonds, le point le plus proche du teruil montre une augmentation significative en concentration de sélénium à partir de 10 cm de profondeur (13.89 ppm à 14 cm en profondeur).
- Quant aux eaux interstitielles des sédiments, les concentrations de sélénium restent faibles <2 µg/L.

Lors de notre campagne, les analyses des eaux du canal de la Deûle, la Naviette, la Tortue et le canal de Seclin ont décelé des concentrations faibles en sélénium (**Tableau 4. 9**).

Tableau 4. 9 : Concentrations mensuelles en sélénium dans les cours d'eau

Date	Teneur en sélénium ($\mu\text{g/l}$)			
	Canal de la Deûle	Canal de Seclin	La Naviette	La Tortue
07/02/2012	1.77			
08/03/2012	2.1			
02/04/2012	2.03			
02/05/2012	1.34			
11/06/2012	1.63			
03/07/2012	1.5			
30/07/2012	1.39			
06/09/2012	1.46			
06/11/2012	1.37	0.36		
04/12/2012	1.12	0.35	0.85	0.34
08/01/2013	1.64	0.93	1.18	1.39
07/02/2013	1.17	4.7	0.86	1.04
05/03/2013	1.38	4.1	0.75	1.18

Au regard de toutes les chroniques des eaux de surface, les concentrations les plus élevées en sélénium sont mesurées pendant le mois de février et mars 2013 dans le canal de Seclin.

4.3.6. Synthèse

La caractérisation des eaux des sites étudiés a été réalisée suite à deux campagnes d'échantillonnage des eaux souterraines ; une campagne spatiale au cours du mois de juin 2011 et un suivi mensuel durant la période de février 2012-mars 2013 pour mieux comprendre les dynamiques du milieu. Le traitement des données avec l'ACP a permis de voir les corrélations des différents éléments mesurés et le sélénium. Cette corrélation est parfaite pour certains éléments dans certains forages ; pourtant les relations entre éléments restent très complexes, elles varient d'un forage à l'autre et ne peuvent pas être reliées à des processus précis.

La confirmation de trois grands pôles d'eau à l'origine des mélanges en proportions variables des eaux souterraines définissant la zone de l'hydrochimie: A12, A26 et Emmerin/Houplin-Ancoisne. Le point d'eau H4 présente une grande vulnérabilité par rapport aux nitrates et aussi au sélénium avec une corrélation négative quant au forage A13, il est le plus riche en sélénium.

Pour identifier l'origine de ces eaux en interaction avec les roches, les isotopes du strontium couplés avec Ca/Sr et Mg/Sr ainsi que les rapports isotopiques de strontium $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ont été utilisés pour identifier les principales masses d'eau souterraine et leurs mélanges. Les eaux du secteur d'étude résultent d'un mélange d'eau de trois pôles :

- des eaux sablo-argileuses du tertiaire et des limons quaternaires marquées par un taux faible en Sr;
- des eaux de craie libre à recharge récente caractérisées par des taux élevés en nitrates et un rapport isotopique radiogénique (0,708457 pour le forage E10) : pôle Emmerin-Houplin-Ancoisne ;
- des eaux captives pauvres en nitrates avec un rapport isotopique faible en strontium (0,707887) : pôle A26

Les analyses des isotopes des sulfates suggèrent un enrichissement isotopique avec une diminution des concentrations en sélénium. Dans les milieux réducteurs, le sélénium majoritairement présent est de type élémentaire. Ce sont les phénomènes de précipitation et de dissolution des phases solides qui contrôlent les concentrations du sélénium présent. Dans les conditions oxydantes, l'apport d'oxygène gouverne l'apport en sélénium avec l'hypothèse que le sélénium et les sulfures sont présents dans la même matrice.

Le temps de séjour se démarque par une grande variabilité spatio-temporelle des résultats. Les eaux avec un âge ancien sont celles présentes aux Ansereuilles avec des concentrations importantes en sélénium, mais ceci ne peut être étendu à tous les captages.

Les teneurs en sélénium mesurées dans les eaux de surface demeurent très faibles. En revanche, les sédiments de fond de canal qui sous influence de plusieurs pressions (cas du terril des cendres d'EDF) présentent des taux élevés atteignant 13,89 ppm à 14 cm de profondeur. Cette forte concentration sera suivie d'une étude élargie à l'ensemble des cours d'eau dans le chapitre qui suit.

Chapitre . 5 :

Etude des matériaux rocheux

Les hypothèses des origines du sélénium dans les eaux souterraines exploitées peuvent être diverses (naturelles et anthropiques), pour le milieu naturel, nous avons prospecté toute la série stratigraphique du secteur d'étude, à savoir :

- la craie séno-turonienne (secondaire)
- les niveaux tertiaires composés d'argile et de sables
- les niveaux quaternaires composés des limons et des formations alluvionnaires de la Deûle.

Pour l'origine anthropique du sélénium, plusieurs pistes seront exploitées, il s'agit :

- des cendres des terrils
- des sédiments des cours d'eau du site d'étude ou des remblais utilisés dans les anciens marais des Ansereuilles.

L'objectif de ce chapitre est d'expliquer la distribution du sélénium dans les différents matériaux rentrant en interaction avec la nappe de la craie.

5.1. Caractérisation des matériaux des carrières

L'analyse chimique de roches est effectuée après une attaque à l'acide du matériaux solides. Les différents résultats sont donnés en **annexe 9**. Les résultats d'analyses obtenus pour les quantités de sélénium présent dans les deux carrières sont illustrés dans le **Tableau 5. 1**.

Tableau 5. 1 : Taux de sélénium dans les matériaux issus des carrières de champs des pois et de Canchamprez

	Stratigraphie	Concentration en sélénium (ppm)
		LQ =1 ppm
Carrière de Champs des pois à Emmerin	Craie blanche séno -turonienne	< LQ
	Craie à silex séno -turonienne	< LQ
	Complexe rouille	< LQ
	Craie à taches rouilles	< LQ
Carrière de Canchamprez à Templeuve	Limons	4.1
	Argile Yprésienne	4.87
	Sable d'Ostricourt niveau sup	3.57
	Sable d'Ostricourt au milieu	1.37
	Sable Ostricourt base	< LQ

D'un point de vue macroscopique, la craie séno-turonienne de la carrière de Champs des pois semble très pure avec parfois quelques inclusions siliceuses (silex) et quelques nodules ferrifères. Dans cette craie (en dehors des éléments associés), les teneurs en sélénium sont inférieures à la limite de quantification, ainsi elle ne semble pas contenir du sélénium. Tandis que les mesures des concentrations en sélénium dans les différents échantillons de la carrière de Canchamprez montrent une présence de sélénium à différents niveaux : pour les limons (4.1 ppm), les argiles yprésiennes (4.87 ppm) et les sables (sable d'Ostricourt Landénien ; niveau supérieur : 3.57 ppm, au milieu : 1.37 ppm et le niveau bas de la carrière <1 ppm).

On ne peut observer aucune corrélation entre les fortes teneurs en sélénium et des concentrations en d'autres éléments. Mais on note une présence de sélénium dans les niveaux quaternaires et tertiaires.

Remarque : Les analyses des eaux dans les sources et les plans d'eau de la carrière de Canchamprez n'ont décelé aucune présence de sélénium.

5.2. Caractérisation des carottages réalisés

Afin de définir à la fois les points communs de chaque forage et ce qui les différencie, les caractéristiques lithologiques et hydrogéologiques de chaque forage ont fait l'objet d'une étude précise. L'étude de la qualité des roches des niveaux quaternaires vise d'une part, à déterminer la répartition des teneurs naturelles en sélénium en fonction de la profondeur à proximité des points d'eau étudiés et d'autre part, à étudier les phases porteuses de sélénium dans ces formations. Cette étude s'est déroulée en deux temps :

- Dans un premier temps, un carottage a été réalisé sur toute la série géologique quaternaire composée de formations alluviales. Les opérations de forages sont arrêtées lorsque les marnettes sont atteintes : Transition quaternaire-secondaire.

- Le second temps s'est déroulé au laboratoire. Il a consisté à isoler les phases minérales et organiques des niveaux géologiques échantillonnés et d'en mesurer les teneurs en sélénium associées aux différentes phases.
- Les forages choisis pour cette phase de recherche sont le H4, le H11, le S3 et le A13. Ce choix est fait suite à leur concentration variable et aussi de par leur positionnement géographique (**Figure 5. 1**).

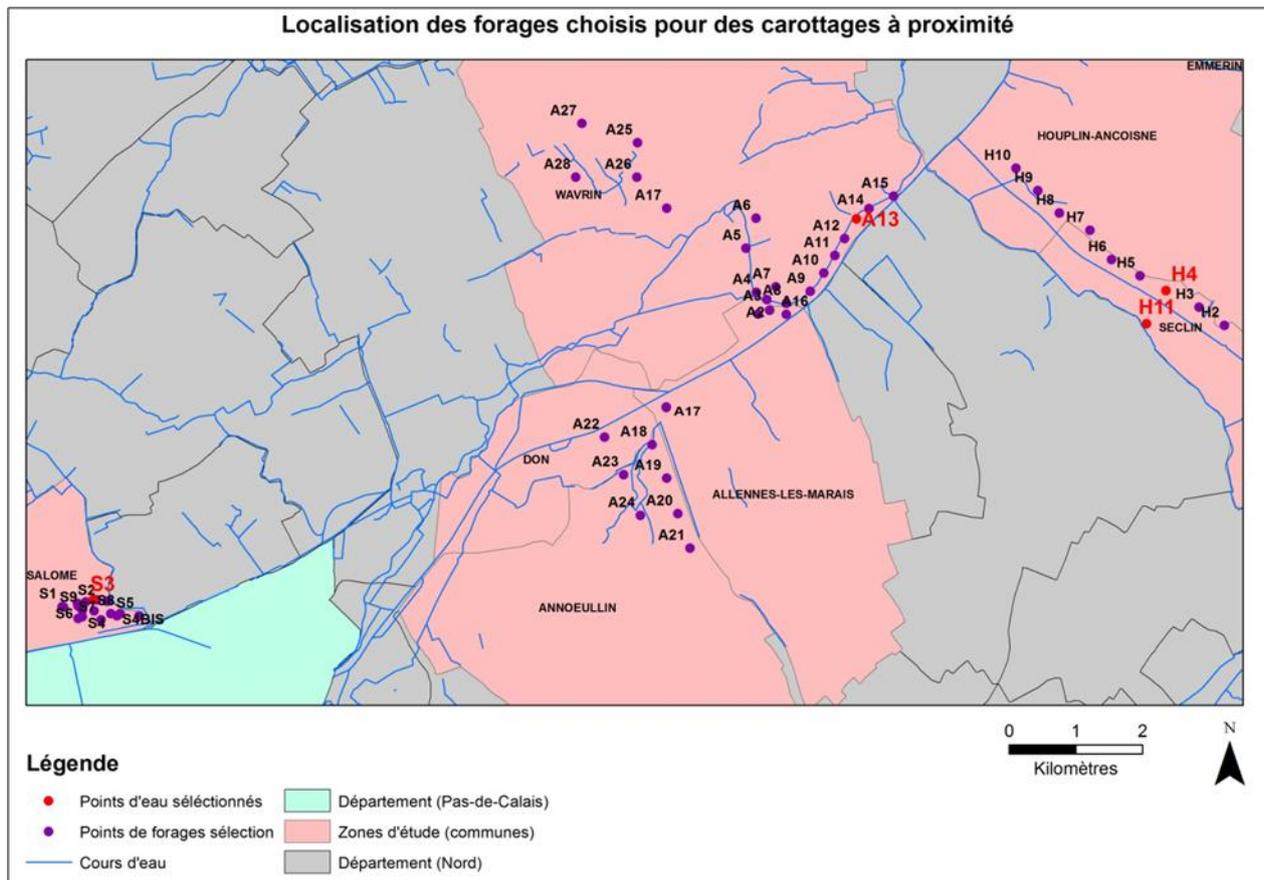


Figure 5. 1 : Localisation des forages choisis pour les carottages à proximité des captages

5.2.1. Description lithologique des carottages réalisés

5.2.1.1. Forage H4

Ce forage est localisé en bordure de la commune de Seclin et de son canal. Le carottage de ce point a permis de distinguer les formations alluviales qui atteignent 8.6 m de profondeur. Elles sont marquées par la présence de sables et d'argiles. Ces dernières sont puissantes (3.8 m) à la base du forage, où elles passent des argiles noires aux argiles vertes. La transition avec la craie se démarque au niveau des marnettes par la présence des argiles et de la craie (**Figure 5. 3** et **Figure 5. 2**).

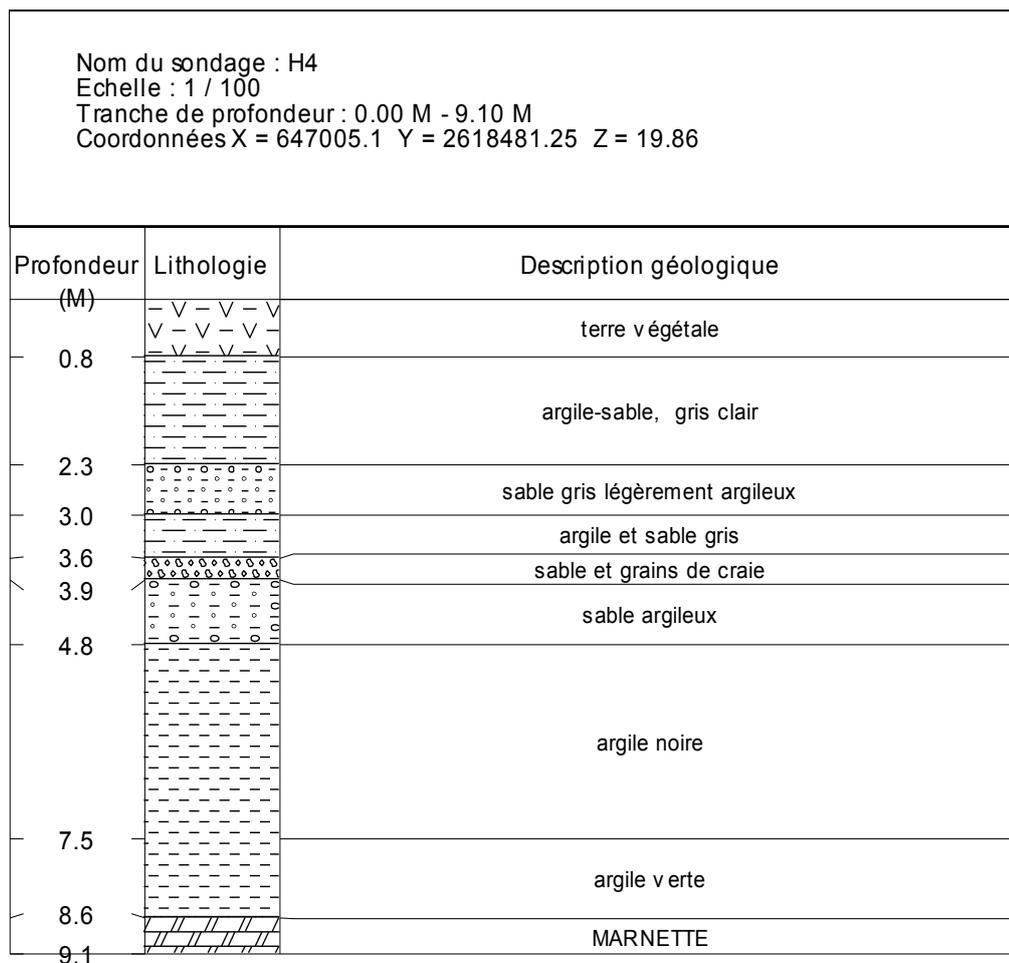


Figure 5. 2 : Coupe lithologique du forage H4



Figure 5. 3 : Photos du carottage H4

5.2.1.2. Forage H11

Ce point d'eau n'a pas été sélectionné pour faire l'objet d'un suivi mensuel d'eau car il n'est plus exploité en raison de ses fortes teneurs en sélénium. Une analyse de la coupe géologique est donc présentée afin d'enrichir la discussion sur les hypothèses portant sur l'origine du sélénium. Le point d'eau 0202A0407/F11 est localisé en bordure de la commune de Seclin et des cours d'eau de la Naviette et du canal de Seclin. Il se distingue par le passage de deux failles de direction N110 à N130 (décrochante dextre) et N30. Le forage est profond de 40

m et capte la nappe de la craie. Il fait l'objet d'une mesure des niveaux dynamiques et statiques au puits tous les mois par LMCU. Les formations rencontrées dans ce forage sont :

- Terre végétale.
- Les alluvions quaternaires : argile jaune.
- Les marnettes : craie marneuse grise.
- La craie du Sénonien et du Turonien supérieur.

La couverture quaternaire au niveau de ce forage atteint 5.9 m. Le carottage réalisé a permis d'identifier ; un remblais qui recouvre ces formations sur une hauteur de 1.5 m. Les faciès lithologiques rencontrés se limitent aux limons, sables et argiles. Des tâches ocres et rouilles ont été observées au niveau des limons et des argiles (**Figure 5. 4**).

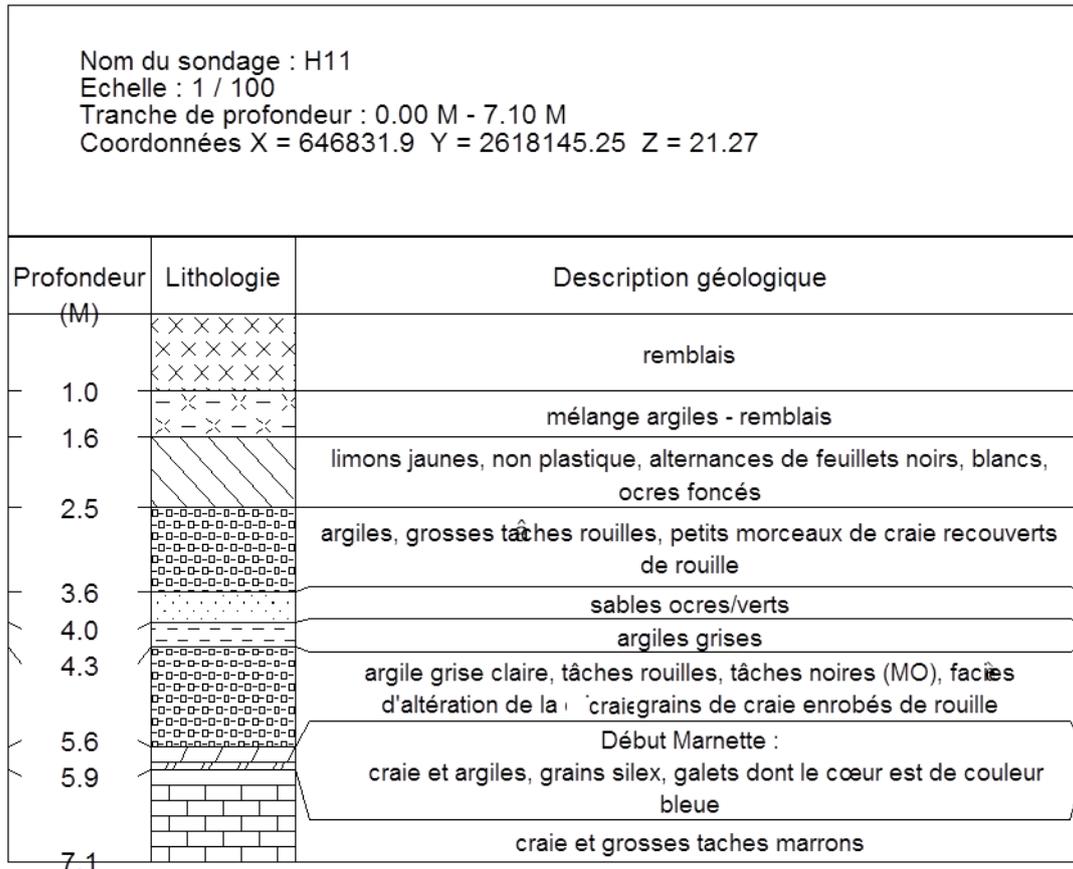


Figure 5. 4 : Coupe lithologique du forage H11

5.2.1.3. Forage A13

Le forage A13 se distingue des autres forages par la puissance des niveaux alluviaux (14.2 m) et la forte présence des argiles à différentes profondeurs. La description des terrains traversés débute par un recouvrement de remblais (1.6 m) ; ils s'en suivent différents niveaux argileux de différentes épaisseurs, couleurs, états (plasticité, dureté) et éléments associés (matière organique, pyrite, galets, rouilles, tâches blanches). Ce carottage a permis de voir la présence de remblais dans cette zone et aussi la particularité des niveaux argileux. Quelques petites nodules de pyrite ont été détectées dans certains niveaux argileux (**Figure 5. 5** et

Figure 5. 6) (annexe 10).

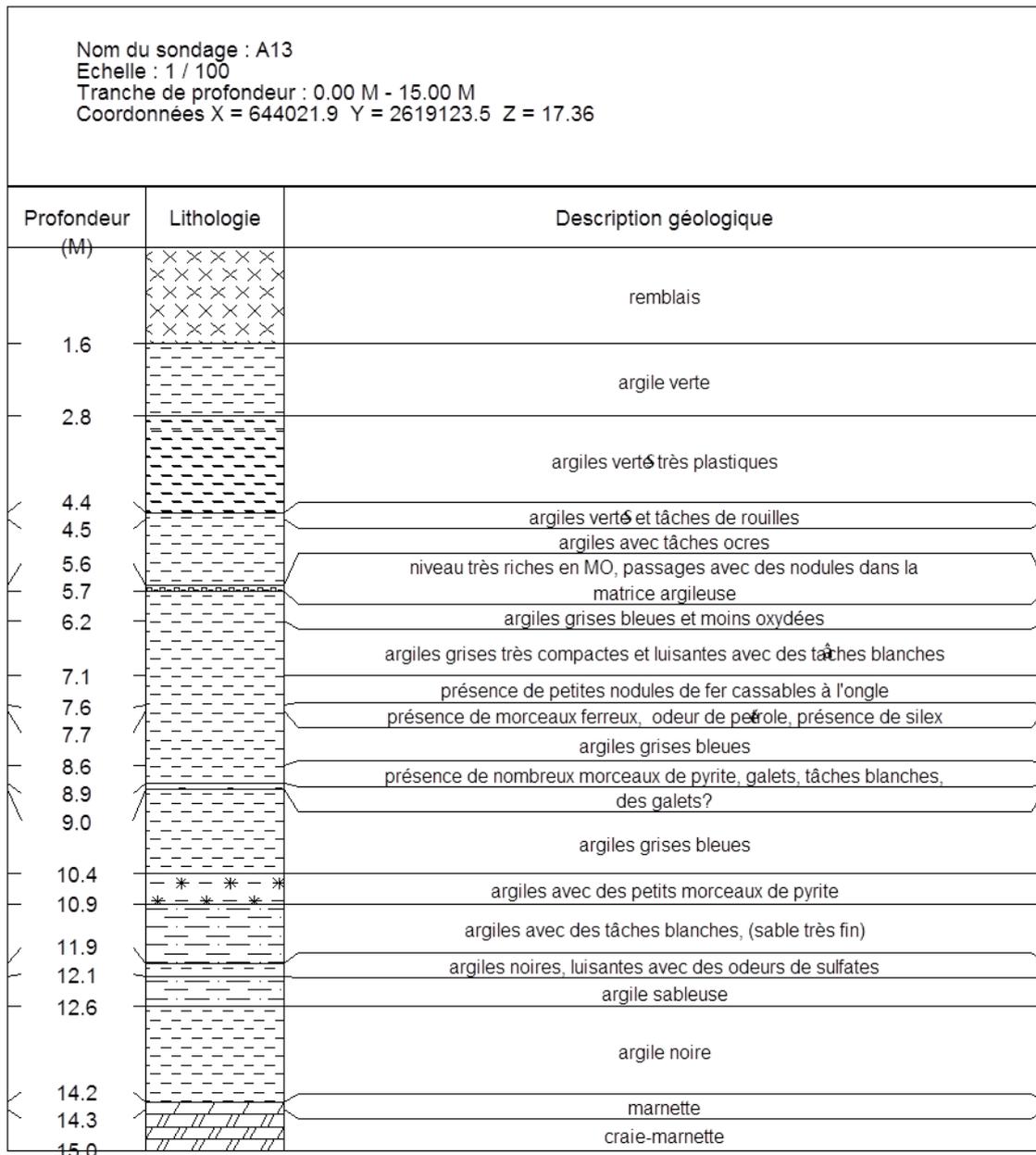


Figure 5. 5 : Coupe lithologique du forage A13



Figure 5. 6 : Photos du carottage A13

5.2.1.4. Forage S3

Les formations quaternaires du S3 sont les moins importantes au niveau puissance. Elles se limitent à 3 m et se distinguent par une faible variabilité de faciès dominée par la présence des argiles. Ces dernières sont accompagnées par des craies altérées à hauteur de 1.7 m jusqu'au 2.4 m. En surface, un faible niveau de limons (0.30 m) recouvre les formations sous-jacentes (**Figure 5. 8** et **Figure 5. 7**).

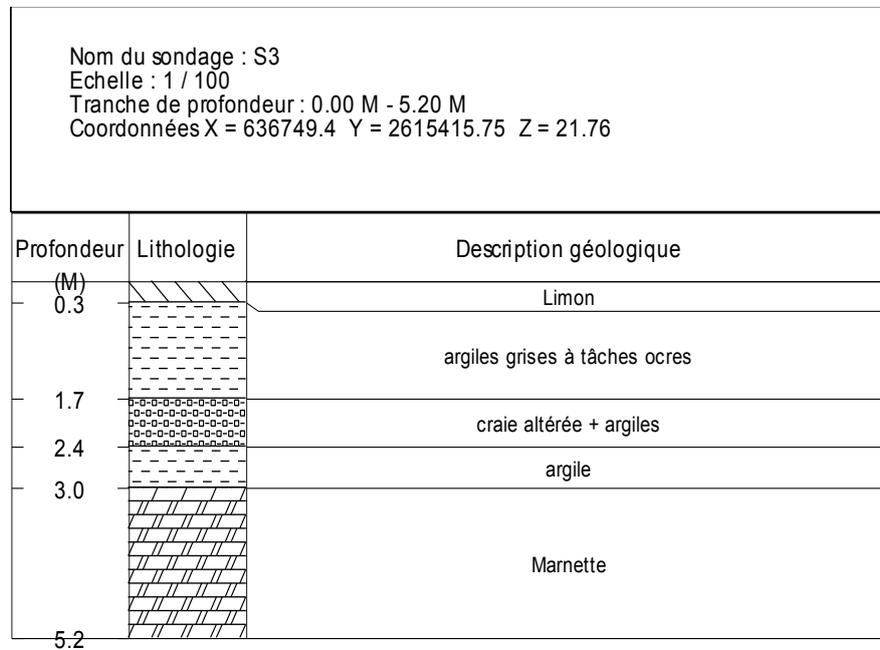


Figure 5. 7 : Coupe lithologique du forage S3



Figure 5. 8 : Photos du carottage S3 (marnettes)

5.2.2. Caractéristiques physiques et chimiques des matériaux rocheux prélevés

Le site présentant les niveaux les plus argileux (A13) a révélé des teneurs en eau (30%) supérieures aux autres sites (20%) plus à dominante sableuse.

L'analyse chimique des éléments traces a été faite après attaque à l'eau régale qui permet une mise en solution complète des éléments des sols et roches. Les différents résultats des analyses sont reportés dans le **Tableau 5. 2**. L'argent, le bismuth, le cadmium, le molybdène, le niobium, l'étain et le tungstène se retrouvent en concentrations inférieures aux limites de quantification pour l'ensemble des échantillons analysés.

Les analyses en éléments métalliques montrent des profils variant en fonction de la profondeur. Ces résultats semblent indiquer une présence de migration latérale ou/et verticale de ces éléments chimiques.

Les échantillons de la carotte réalisée à proximité de A13 présentent les concentrations les plus importantes en sélénium dans les matrices argileuses ou les remblais. Dans les matériaux prélevés à proximité du S3, les teneurs en sélénium sont inférieures à la limite de quantification. Pour la carotte réalisée dans l'enclos du forage H4, les valeurs de sélénium enregistrées sont de 1,4 ppm dans les marnettes et 1,2 ppm dans les niveaux argileux. Quant aux matériaux prélevés au voisinage du forage H11, il n'y a que les remblais qui dénotent une valeur de 1,4 ppm pour le sélénium.

On n'observe aucune corrélation entre les teneurs en sélénium et des concentrations en arsenic, nickel ou uranium par exemple.

Tableau 5. 2 : Résultats des analyses sur les 24 échantillons provenant des carottes réalisées à proximité des quatre forages (S3, H4, H11 et A13)

Eléments	LQ	Unité	Forages																							
			S3			H4						H11						A13								
			1,1 m	3 m	4,3 m	3,8 m	4,5 m	5 m	6 m	7,3 m	8,1 m	1 m	3 m	4,3 m	5,5 m	6,4 m	7 m	1,5 m	5,5 m	7 m	7,5 m	8,5 m	8,8 m	11,8 m	13,3 m	14,2 m
Al2O3	1	%	7,8	3,6	< LQ	6,1	2,3	6,3	6,8	9,9	6,5	11	8,6	8,3	2,5	1,5	1,2	8,4	9,1	12,1	6,6	12,6	12,1	6,6	8,5	5,8
As	20	ppm	35	36	43	21	23	25	26	38	27	48	36	24	< LQ	22	22	< LQ	< LQ	27	< LQ	34	22	21	27	< LQ
B	10	ppm	41	24	< LQ	50	16	43	43	66	55	51	47	48	15	< LQ	< LQ	39	89	112	56	115	110	59	86	87
Ba	10	ppm	263	86	11	214	73	218	222	225	201	360	305	265	76	40	32	398	160	206	146	178	178	250	233	204
Be	2	ppm	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	2	< LQ	2	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	2	< LQ	2	< LQ	2	2	< LQ	2	2	
Corg	0,05	%	0,1	0,1	0,12	0,17	0,09	0,13	0,22	0,53	0,17	1,51	0,17	0,3	0,11	0,1	0,07	3,31	0,22	0,44	1,79	0,54	0,47	0,46	0,57	0,35
CaO	1	%	9,4	46,1	65	4,7	35,2	5,6	7,1	5,6	3	3,8	8,5	10,9	37,3	48,3	48,1	17,4	6,8	2,5	20,5	4,3	5,2	1,4	2,4	6,2
Ce	10	ppm	60	15	< LQ	31	17	39	67	69	45	68	61	57	< LQ	< LQ	< LQ	46	30	47	19	46	70	24	41	17
Co	5	ppm	28	9	< LQ	8	6	10	8	17	12	13	11	11	< LQ	< LQ	< LQ	11	12	16	8	20	17	14	25	19
Cr	10	ppm	74	33	< LQ	76	24	74	86	103	83	91	85	82	24	< LQ	< LQ	72	97	116	63	117	108	93	120	92
Cu	5	ppm	8	< LQ	< LQ	7	5	8	8	17	9	20	14	9	< LQ	< LQ	< LQ	40	8	14	7	15	13	16	20	11
Fe2O3total	1	%	2,7	1,1	< LQ	2,5	2,1	2,5	2,3	3,8	3	4,8	4,3	2,8	1,1	< LQ	< LQ	3,4	3,7	4,6	2,3	7,5	4,8	3,8	4,6	3,6
K2O	0,5	%	1,7	0,7	< LQ	1,6	0,5	1,5	1,3	1,8	1,3	1,6	1,8	1,6	0,5	< LQ	< LQ	1,3	1,7	2,3	1,2	2,2	2,2	1,4	1,7	1,5
La	20	ppm	29	< LQ	< LQ	20	< LQ	23	32	34	23	33	31	32	< LQ	< LQ	< LQ	31	26	32	22	33	43	23	32	22
Li	10	ppm	19	< LQ	< LQ	15	< LQ	19	17	27	16	30	21	21	< LQ	< LQ	< LQ	33	20	30	18	32	30	12	17	11
MgO	1	%	1,4	< LQ	< LQ	1	< LQ	< LQ	1,4	1,4	1	1,1	1,7	1,6	< LQ	< LQ	< LQ	1,4	1,5	2,1	1,3	2,3	2,2	< LQ	1,4	< LQ
MnO	0,01	%	0,02	0,02	0,02	0,01	0,04	0,02	0,03	0,02	0,01	0,1	0,03	0,04	0,04	0,04	0,03	0,07	0,01	0,01	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Ni	10	ppm	31	15	< LQ	13	< LQ	17	21	33	21	27	22	22	< LQ	< LQ	< LQ	19	22	29	14	49	31	28	27	26
P2O5	100	ppm	958	1210	1132	648	2574	686	1012	717	701	1186	1368	1017	1227	1657	1291	1889	614	690	1040	851	3551	819	1401	1975
Perte de masse	0,05	%	2,24	1,97	0,7	2,16	1,54	2,2	2,03	4,63	2,8	8,51	3	2,8	1,6	1,17	0,41	6,82	5,56	6,4	7,77	7,77	6,95	4,43	5,62	3,2
Pb	10	ppm	< LQ	< LQ	13	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	11	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	63	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Sb	10	ppm	12	< LQ	12	< LQ	< LQ	11	12	10	< LQ	10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Se	1	ppm	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1	1	< LQ	1,2	< LQ	1,4	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	4,8	2,4	2,2	2,6	3,9	2,4	4,6	4,6	4
SiO2	1	%	62,1	24,2	2,8	70	35,8	71,7	69,7	65,4	74,1	61,4	63,9	62,9	22,5	9,6	8,9	51,1	60,9	63	43,5	53,3	55,7	70,5	65,9	70,7
Sr	5	ppm	209	690	776	127	507	148	176	151	98	132	211	246	529	669	660	364	292	174	327	225	276	229	205	211
TiO2	0,01	%	0,54	0,2	0,03	0,39	0,12	0,43	0,57	0,61	0,46	0,61	0,58	0,56	0,16	0,08	0,07	0,49	0,6	0,72	0,38	0,68	0,66	0,51	0,55	0,35
U	0,1	ppm	1,78	0,86	0,69	1,36	1,06	1,49	2,03	2,36	2,35	1,88	1,84	2,23	0,92	0,89	0,74	2,96	1,55	2,07	2,25	1,83	2,32	1,4	1,62	1,11
V	10	ppm	53	33	< LQ	58	31	61	54	113	72	85	61	58	19	< LQ	< LQ	65	90	120	57	132	115	84	108	64
Y	20	ppm	26	< LQ	< LQ	< LQ	22	< LQ	30	27	21	30	31	29	< LQ	< LQ	< LQ	30	21	24	21	23	41	20	22	< LQ
Zn	5	ppm	50	38	29	43	34	43	41	74	50	89	48	52	26	20	17	125	70	81	62	92	88	53	80	65
Zr	20	ppm	415	116	< LQ	283	74	324	668	345	387	408	476	440	131	55	46	326	186	200	152	162	153	261	255	235

On dispose par contre d'une relation du zinc avec le sélénium représentée dans la **Figure 5. 9**. Les échantillons présentant des concentrations importantes en zinc montrent aussi des valeurs importantes en sélénium (l'encadré rouge A13).

Note : Les valeurs inférieures à la limite de quantification ont été présentées dans le graphique avec des concentrations en sélénium égales à 0.5 ppm pour pouvoir observer leur concentration en zinc.

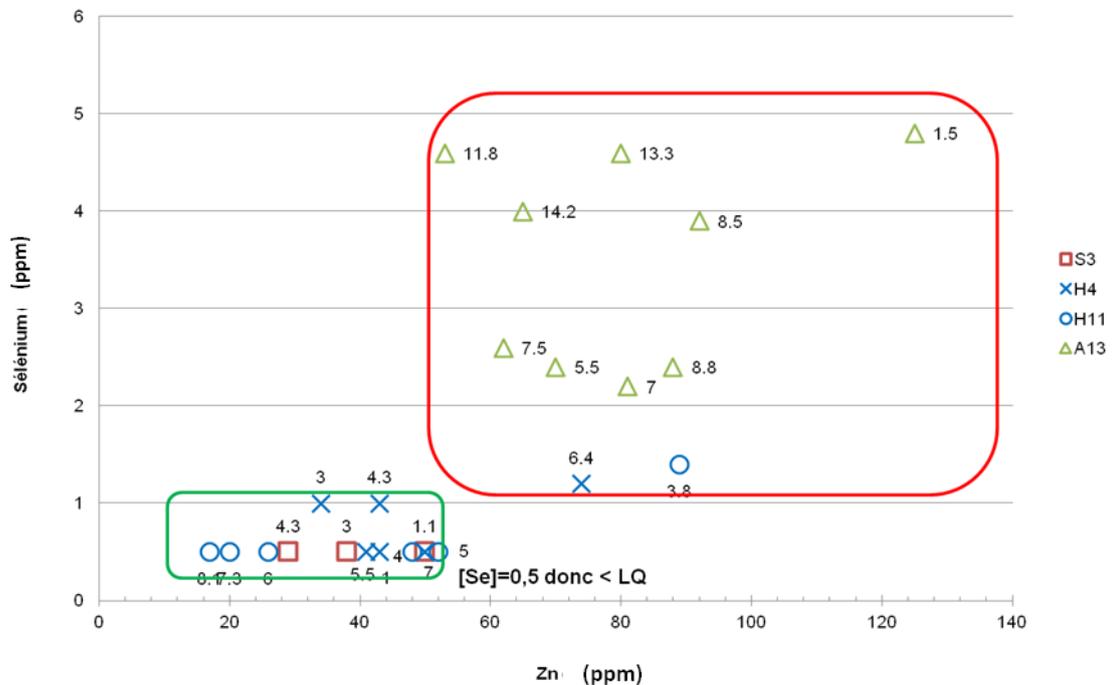


Figure 5. 9 : Sélénium vs zinc pour les échantillons des carottes des quatre sites

La présence de la matière organique dans le sol semble fortement affecter la rétention du sélénium (Chabroullet, 2007). La quantité de matière organique (MO) contenue dans les sols est déterminée par calcination du sédiment brut à 450°C, la perte de masse de l'échantillon est attribuée à cette teneur (KRIBI, 2005). Les concentrations en carbone organique et matière organique sont relativement corrélées (**Figure 5. 10**). La teneur en matière organique dans le forage est non négligeable par rapport aux S3 (maximum 2.24%), H4 (maximum 4.64% dans l'échantillon des argiles à 7.3 m) et H11 (maximum 3% dans la carotte mais en surface 8.51%).

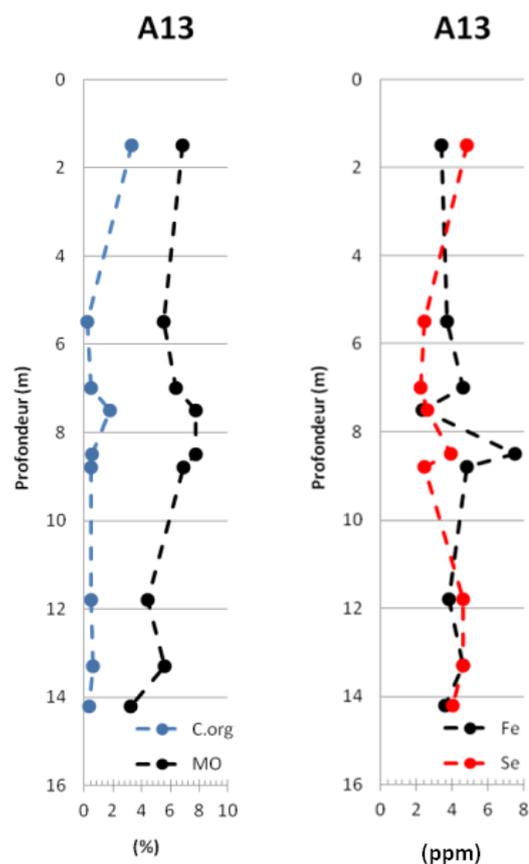


Figure 5. 10 : Evolution de la teneur en sélénium, en fer, en pourcentage de la matière organique et carbone organique dans la carotte réalisée à proximité du A13

Pour les oxydes de fer, leur réactivité diffère selon le degré d'oxydation de sélénium pour former des complexes (Chabrouillet, 2007). Les teneurs en sélénium et en fer varient peu selon la profondeur, mais on observe, à 8m de profondeur, une modification de la qualité chimique des échantillons (**Figure 5. 10**) qui peut être expliquée par la présence de petits nodules de pyrites.

Les concentrations en sélénium mesurées dans les carottes de H4, H11 et S3 sont relativement faibles ce qui rend la détermination des niveaux enrichis en sélénium difficile. Ainsi une étude avec les extractions chimiques séquentielles a été réalisée pour illustrer la distribution de cet élément.

5.2.3. Résultats des extractions sélectives

Des informations complémentaires sur les interactions des métaux et métalloïdes avec les composants de l'aquifère tels que les argiles, la matière organique, les oxy-hydroxydes sont apportées par les extractions sélectives séquentielles. Dans les carottes réalisées au voisinage des forages S3, H4 et H11, les teneurs en sélénium demeurent faibles au point d'être souvent inférieures à la limite de quantification. Les extractions sélectives ont été également réalisées dans ces forages.

- **Forage A13**

Après addition des teneurs en sélénium, les échantillons à 8.5 en profondeur présentent les concentrations les plus élevées en sélénium (1.7 ppm). Ces concentrations se situent dans la série stratigraphique au niveau des argiles bleues. La présence des argiles le long du log stratigraphique et la variabilité des concentrations en sélénium témoignent de l'hétérogénéité des argiles d'un point de vue chimique. Les rendements obtenus par rapport à l'analyse de la roche totale sont entre 23% à 60%. Cette différence peut être expliquée par une perte de matériaux durant les filtrages entre les différentes étapes d'extraction. Le calcul de l'écart-type entre les doublons réalisés est parfois très important ce qui explique une dispersion des valeurs autour de la moyenne considérée (

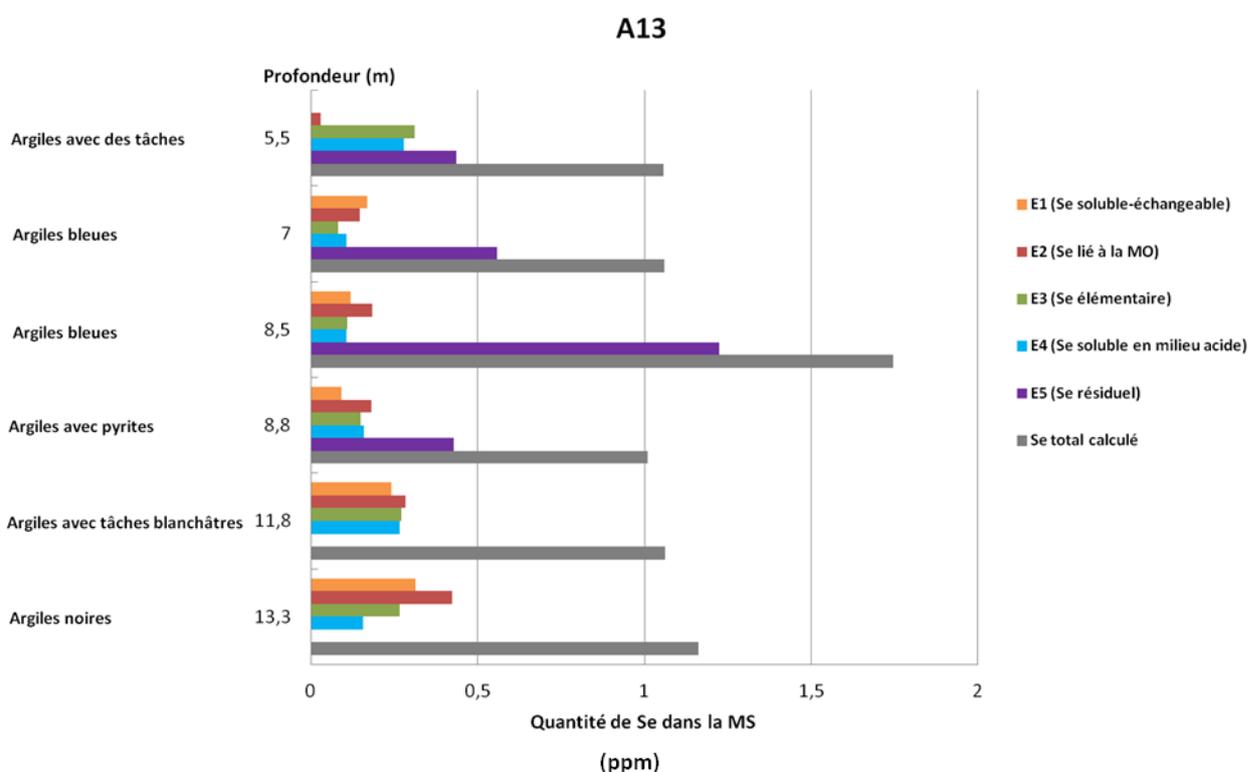


Figure 5. 11).

Le sélénium résiduel extrait dans la dernière extraction est difficilement remobilisable. Mais le sélénium extrait dans les phases soluble-échangeable, associé à la matière organique, élémentaire et soluble dans un milieu acide est présent et il est mobilisable en fonction des conditions du sol.

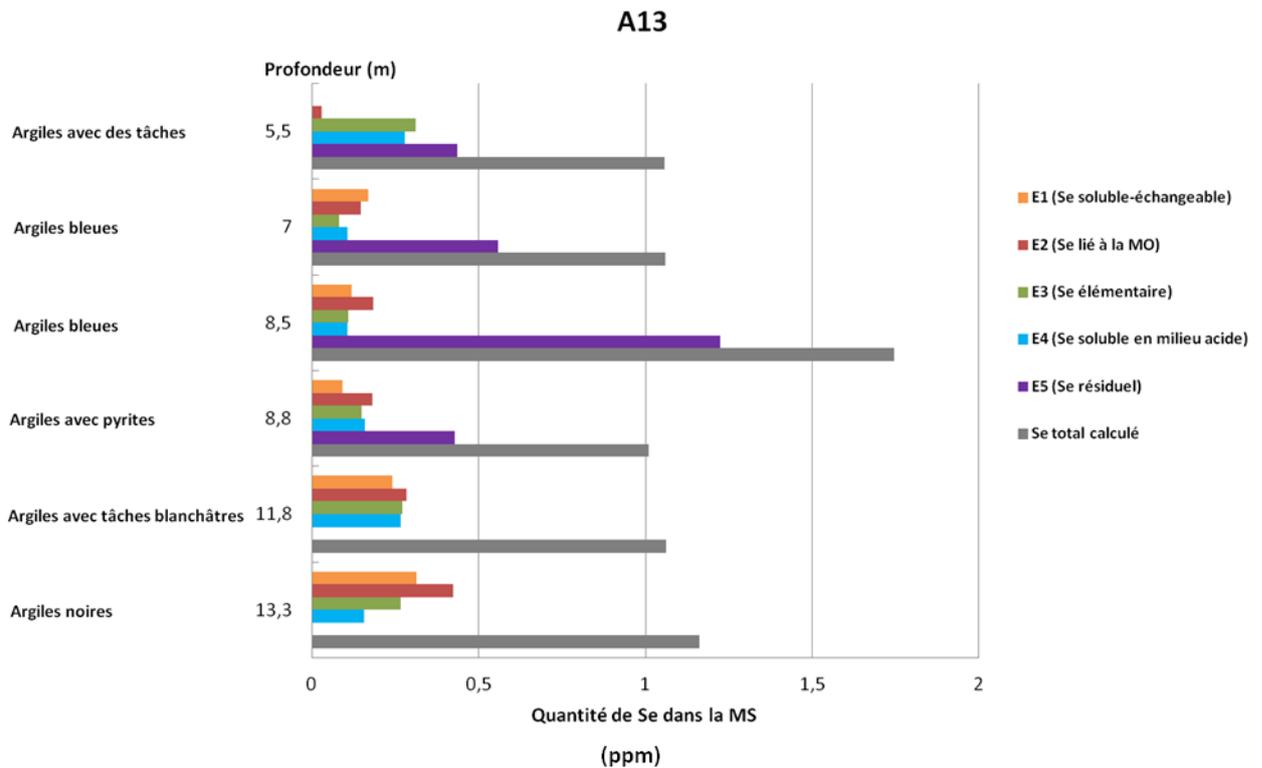


Figure 5. 11 : Fractionnement du sélénium extrait pour les échantillons du A13 à l'aide du protocole d'extraction séquentielle

- **Forage H4**

Les résultats pour la roche totale montrent des valeurs très faibles, inférieurs à la limite de quantification. Par contre, dans l'extraction sélective, tous les niveaux ont enregistré une présence de sélénium. Les niveaux les plus riches en sélénium sont ceux correspondant aux argiles noires situées à la base de la carotte à 7.3 m de profondeur ainsi que ceux se trouvant à 4.5 m (**Figure 5. 12**). Les rendements obtenus par rapport à l'analyse de la roche totale évoluent de 52% à 87%.

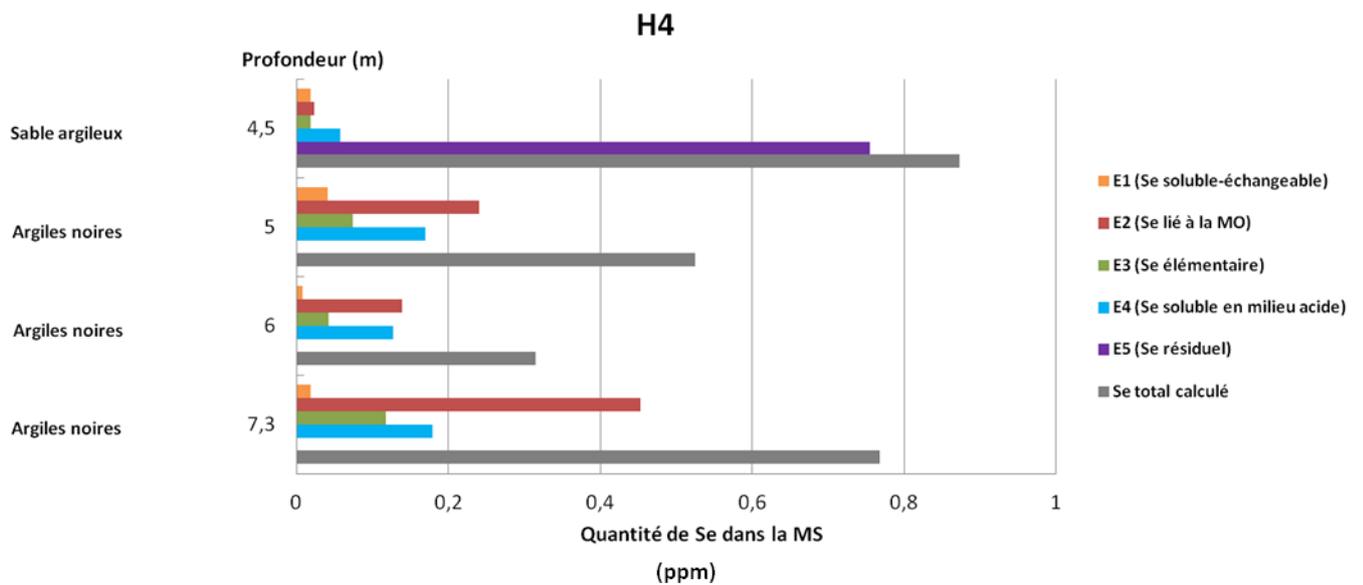


Figure 5. 12 : Fractionnement du sélénium extrait pour les échantillons du H4 à l'aide du protocole d'extraction séquentielle

- **Forage H11**

Les niveaux les plus riches en sélénium sont ceux des argiles présentant des tâches rouilles situées vers 5.5 m de profondeur ainsi que les marnettes situées à 7 m. Toutefois, la quantité totale mesurée reste faible 0.55 ppm (**Figure 5. 13**). La fraction soluble-échangeable est faiblement représentée, avec cependant une valeur non négligeable à 3 m de profondeur.

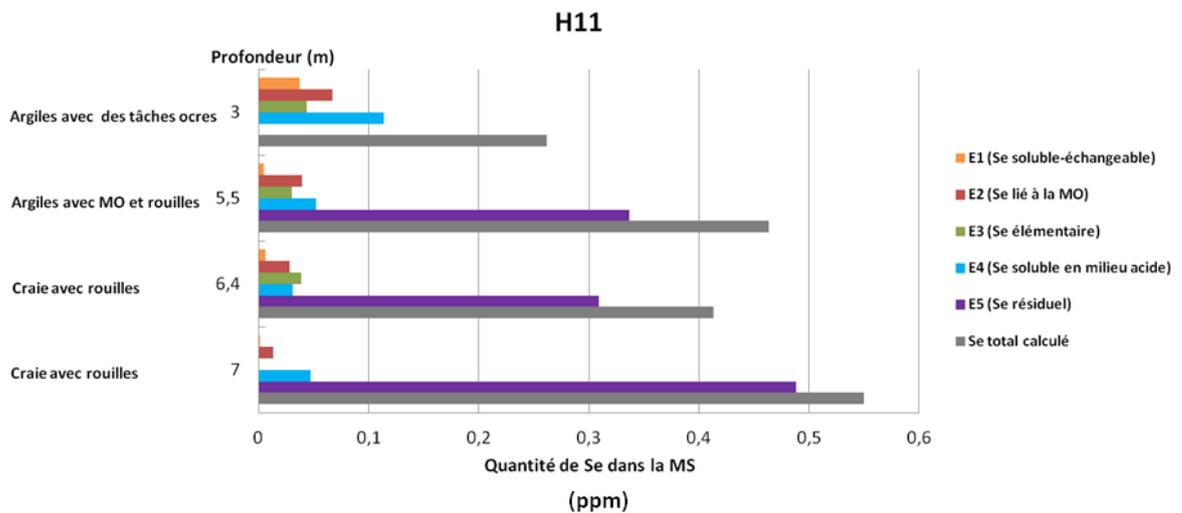


Figure 5. 13 : Fractionnement du sélénium extrait pour les échantillons du H11 à l'aide du protocole d'extraction séquentielle

- **Forage S3**

Les échantillons prélevés à proximité du forage S3 présentent des concentrations très faibles en sélénium. Les concentrations les plus élevées (0.37mg/kg) se situent à la hauteur des marnettes prélevées à 4.3 m de profondeur. La concentration se trouve légèrement plus élevée dans les argiles à tâches ocres se trouvant à 1 m de profondeur (**Figure 5. 14**).

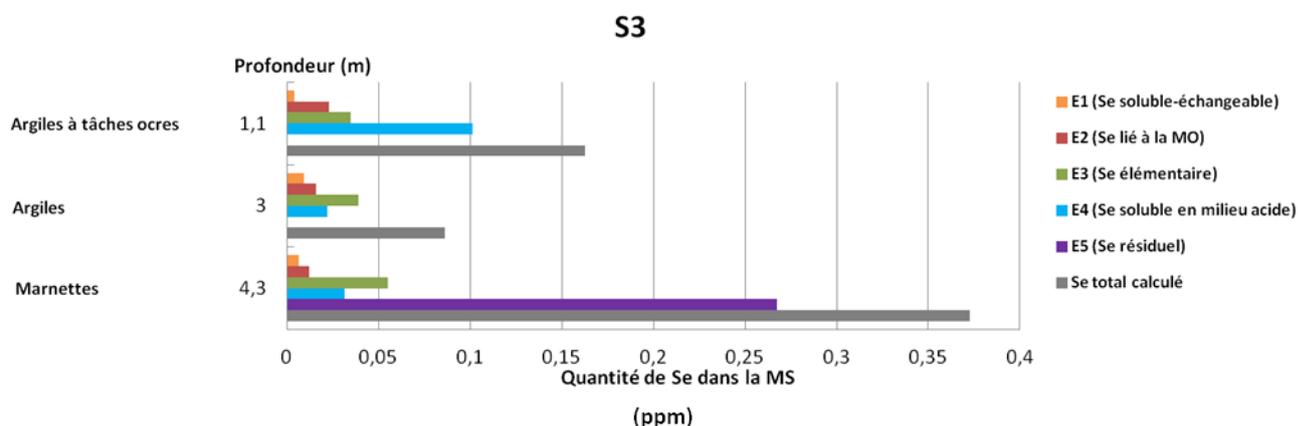


Figure 5. 14 : Fractionnement du sélénium extrait pour les échantillons du S3 à l'aide du protocole d'extraction séquentielle

Les résultats obtenus des extractions chimiques soulignent la présence de sélénium dans les fractions argileuses. La majeure partie du sélénium est associée à la fraction résiduelle ce qui implique que cette fraction est difficilement mobilisable dans les aquifères dans des conditions naturelles.

5.3. Résultats des analyses des sédiments

Les caractéristiques hydrographiques de la région favorisent la sédimentation par le faible débit des cours d'eau. La qualité des eaux des cours d'eau avoisinant les forages n'a pas délivré des concentrations importantes en sélénium. En raison des nombreux rejets industriels auxquels sont soumis ces cours d'eau, des analyses complémentaires des sédiments ont été réalisées dans le canal de la Deûle (3 points), la Tortue (2 points), le canal de Seclin (2 points) et la Naviette (1 point).

Les différents résultats obtenus lors de cette campagne sont présentés dans l'**annexe 11**. Les différents métaux peuvent être plus ou moins disponibles dans la colonne de sédiments prélevée et analysée. Pour le sélénium, les résultats sont illustrés dans le **Tableau 5. 3**.

Tableau 5. 3 : Résultats des analyses à différentes profondeurs des colonnes des sédiments prélevés

	Les points de prélèvements							
	Le canal de la Deûle			La Tortue		Le canal de Seclin		La Naviette
	D1	D2	D3	T1	T2	S1	S2	
Profondeurs	Concentrations en sélénium en ppm de MS							
Entre 2-5 cm	2.1	4.4	8.8	14.9	26.4	3.2	6.7	2.4
Entre 16-19 cm	4.4	11.3	10.9	13.3	13.5	8,7	6.9	-
Entre 34-37 cm	9.9	4.3	8.3	15.8	7.9	11	4.3	-

Les niveaux de sélénium atteints dans les sédiments des différents cours d'eau sont très importants. Les points de la tortue ont enregistré les plus hautes valeurs (26.4 ppm). Ces points sont situés à proximité d'un site susceptible de pollution sélénium où est stocké un dépôt de cendres d'une ancienne centrale thermique.

L'étude réalisée par les EDN (Oscar, 2010) sur le terril a montré que les cendres contiennent 4.2 ppm. Un échantillon du terril a été analysé durant la campagne a dénoté une valeur de 2.9 ppm. Cependant, on ne peut établir de lien direct entre ces pics de concentration et le dépôt des cendres.

La comparaison des teneurs de sélénium dans les sédiments et l'eau des eaux de surface permet d'établir un bilan sur l'effet filtre des alluvions du fond de la rivière. Ainsi le sélénium est adsorbé sur les matières en suspension et suit la dynamique de transport de solides.

5.4. Synthèse

L'aquifère principal capté par les différents points étudiés (la craie séno-turonienne) repose sur des terrains marneux imperméables (dièves). La craie est recouverte à son tour de formations quaternaires plus ou moins développées selon la localisation géographique. L'épaisseur de ces formations peut atteindre localement 15 à 20 mètres. Le passage entre la craie et les formations quaternaires se réalise, dans la plupart des cas, par l'intermédiaire d'une couche dite « marnette », plus ou moins argileuse, chargée de granules de craie roulés.

L'altération des sols peut être considérée comme une source potentielle de pollution diffuse pour le transport du sélénium dans les eaux souterraines. Les argiles et les sables argileux du Tertiaire ont révélé la présence non négligeable de sélénium. Ce dernier est absent dans les eaux de la nappe des sables d'Ostricourt contenant 1.37 ppm de sélénium. Les limons quaternaires sont aussi riches en sélénium.

La réalisation de carottages dans les formations quaternaires a permis de définir avec précision la série lithologique de chaque forage à proximité : celles-ci sont différentes et souvent marquées par des passages argileux. Les analyses des différents niveaux des carottes réalisées à proximité des forages ont montré une présence de sélénium à différents étages de la lithologie de chaque forage. Les argiles et les remblais présentent les plus fortes teneurs en sélénium et surtout à proximité du A13 (4.8 ppm). Ces niveaux possèdent aussi des teneurs importantes en oxydes de fer. De nombreux débris organiques, ont été décelés dans les niveaux de remblais et les niveaux argileux. Certains niveaux ont révélé la présence de nodules de pyrite pure, l'analyse au MEB de ces derniers n'a pas permis de voir des traces associées pouvant être dans le réseau cristallin de la pyrite.

Quant aux analyses des extractions séquentielles sélectives, elles montrent que le sélénium serait fortement retenu par les constituants des roches argileuses, tels que les minéraux et la matière organique. Les autres niveaux font aussi ressortir une présence de sélénium même si les valeurs demeurent très faibles. Par contre, ces extractions chimiques peuvent présenter certaines limites, notamment le sélénium lié aux différentes fractions étudiées n'est pas extrait en totalité. C'est le cas, par exemple, pour le sélénium associé à la matière organique. Ainsi, l'usage des solutions alcalines ne permet pas d'extraire les composés organiques stables en

raison de leur structure chimique, tels que l'humine et les composés organiques stabilisés par association avec les minéraux (agrégation et/ou sorption) (Kögel-Knabner et al., 2008; Marschner et al., 2008). Au contraire, la fraction étudiée peut être surestimée ou sous-estimée par l'extraction. En effet, lors d'une extraction donnée, le sélénium peut ne pas être extrait dans sa totalité (sous-estimation) ; une partie de ce sélénium peut s'ajouter à une autre extraction lors d'une autre attaque (surestimation). Par addition des différentes extractions, il est probable que leur total ne corresponde pas à l'analyse globale de l'échantillon : rendement négatif ou positif. Cependant, la méthode a permis d'étudier la distribution du sélénium dans les différents horizons prospectés et de dégager les processus ainsi que les facteurs affectant la mobilité de sélénium. La fraction soluble/échangeable est la fraction de sélénium la plus mobile ; pour les échantillons analysés, les valeurs obtenues restent faibles mais non nulles. Sa contribution à la fraction dissoute du sélénium des eaux souterraines ne semble pas être importante mais elle doit contribuer probablement. Il est à noter que le sélénium associé à la matière organique est dominant dans presque toutes les analyses. Les processus biogéochimiques permettant la solubilisation de ces phases sont d'une importance majeure pour expliquer le lien entre la phase solide et les teneurs en sélénium dans les eaux souterraines.

Les sédiments des différents lits de la Tortue, le canal de Seclin et surtout à la confluence avec le canal de la Deûle, le canal de la Deûle après le teril, la Naviette ont dénoté des concentrations basses inférieures à 5 ppm en sélénium et importantes avec des teneurs de 26 ppm de sélénium associé aux alluvions malgré les très basses valeurs enregistrées dans les eaux de ces mêmes cours d'eau. Le transfert vertical et latéral lent de ces pollutions pourrait constituer une pollution locale de la nappe de la craie. Cependant, la nature très souvent argileuse des niveaux alluviaux (perméabilité faible) conjuguée à leur épaisseur ainsi que les conditions réductrices du milieu sont autant de facteurs pouvant empêcher ce transfert vertical quand il existe.

QUATRIEME PARTIE

Chapitre . 6 :

Modèle conceptuel de la mobilisation du sélénium

Les sols et les sédiments peuvent être considérés comme une source de pollution en sélénium dans les eaux souterraines par les différentes interactions eau-roche induisant le lessivage de ces matériaux rocheux. Dans ce chapitre, les relations entre le contexte géologique de chaque forage et les niveaux de la nappe seront étudiées.

Sachant que les sédiments des cours d'eau à proximité des forages présentent des concentrations non négligeables en sélénium, cela nous oblige à étudier les relations nappes-rivières.

6.1. Rappels des résultats

A travers l'étude menée, il apparaît clairement une présence de sélénium dans les milieux de notre secteur d'étude. Son origine se précise et trouve sa source dans un contexte à la fois naturel et anthropique. En effet, les analyses des matériaux prélevés à différents niveaux stratigraphiques, illustrent bien une présence naturelle. Ainsi, le sélénium est détecté en proportion notables au sein des limons, argiles, sables-argileux et marnettes d'âges quaternaires mais aussi dans les argiles yprésiennes du Tertiaire. Les formations quaternaires ont bénéficié d'une remobilisation du sélénium des formations tertiaires qui a intégré les formations quaternaires lors de leur sédimentation. D'autres apports possibles ne seront pas pris en compte en raison de l'absence de données et leur impact (Emissions volcaniques qui dépendent des conditions météoriques et qui sont propre à la source). Par ailleurs, l'origine anthropique peut être liée étroitement aux pressions agricoles, minières et industrielles auxquelles la région a été soumise (**Figure 6. 1**).

Les transferts des éléments chimiques vers la nappe demeurent complexes en raison de la variabilité spatiale (verticale et horizontale) des faciès lithologiques et la structuration du milieu crayeux.

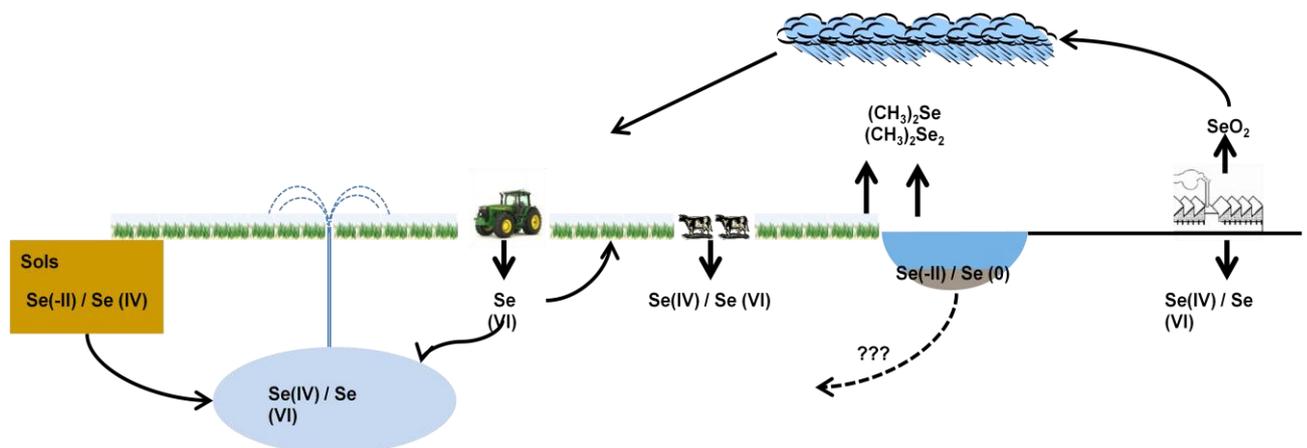


Figure 6. 1 : Cycle du sélénium dans la zone d'étude

6.2. Caractérisation hydrogéochimique des eaux souterraines

D'un point de vue statistique, les ACP ont bien montré la spécificité de chaque champ captant (pas de corrélation à l'issus des ACP sur les analyses de l'ensemble des champs). De plus, au sein de quelques champs captants, certains forages font exception (**Figure 4. 22**). En travaillant les données chimiques des vingt forages avec le suivi mensuel des quatre forages, l'étude des graphiques des rapports Ca/Sr vs Mg/Sr (**Figure 4. 29**) et Ca/Na vs Mg/Na (**Figure 4. 28**) nous a mené à définir trois pôles ; (1) le pôle des eaux sablo-argileuses du tertiaire et des limons quaternaires, (2) le pôle des eaux de craie libre à recharge récente et (3) celui des eaux captives. Ce constat est confirmé par l'analyse des rapports isotopiques du strontium (**Figure 4. 19**) qui montre une signature isotopique compatible avec la contribution du pôle (1) et du pôle (2), alors que le reste des forages s'aligne sur une droite se plaçant dans le champ d'une signature crayeuse.

En confrontant ces résultats à la géologie locale des champs captants et de chaque forage, les trois pôles se confirment. Le pôle 1 dont le A26 est recouvert par les sables landéniens (Tertiaire) qui en tant qu'aquifère accueille une nappe de faible teneur en sélénium (mesurée aussi dans la carrière de Canchamprez à Templeuve). Quant au A12 dans le pôle, le quaternaire est puissant avec des formations argileuses abondantes riches en sélénium. Enfin, le champ captant d'Emmerin se distingue par une couverture limono-sableuse faible et perméable avec une interface avec la craie conséquente : les marnettes (mélange de craie avec les argiles par des processus physico-chimiques). Ces marnettes représentent un enjeu important puisqu'elles sont le siège d'un stockage des éléments issus d'un transfert vertical. Par la suite un relargage de ces éléments s'effectue en fonction de la dynamique de la nappe.

6.3. Relations entre la géologie et les évolutions de la nappe de la craie

La dynamique de la nappe joue un rôle important dans l'acquisition de la qualité des eaux. En effet, une baisse et/ou une remontée du niveau de la nappe s'accompagne d'une variation de la concentration de sélénium. L'étude de chaque champ captant va bien illustrer le phénomène de relargage de sélénium où les caractéristiques physiques et les conditions chimiques locales interviennent dans ce processus.

6.3.1. Champ captant d'Emmerin

Ce champ captant subit plusieurs pressions (l'usage agricole intensif, l'activité industrielle, l'urbanisation proche) (**Figure 6. 2**). La zone de captage dans le champ captant d'Emmerin regroupe 9 forages exploités, où les concentrations de sélénium diffèrent peu et ne dépassent pas la norme de potabilité de 10 µg/L.



Figure 6. 2 : Localisation des forages du Champ captant d’Emmerin et son occupation de sol

La coupe géologique le long des forages de cette zone indique la présence du sable jaune argileux dans les niveaux au-dessus de la craie (**Figure 6. 3**). Le toit de la craie montre une variation de 4 m qui peut être expliquée par la présence d’une faille.

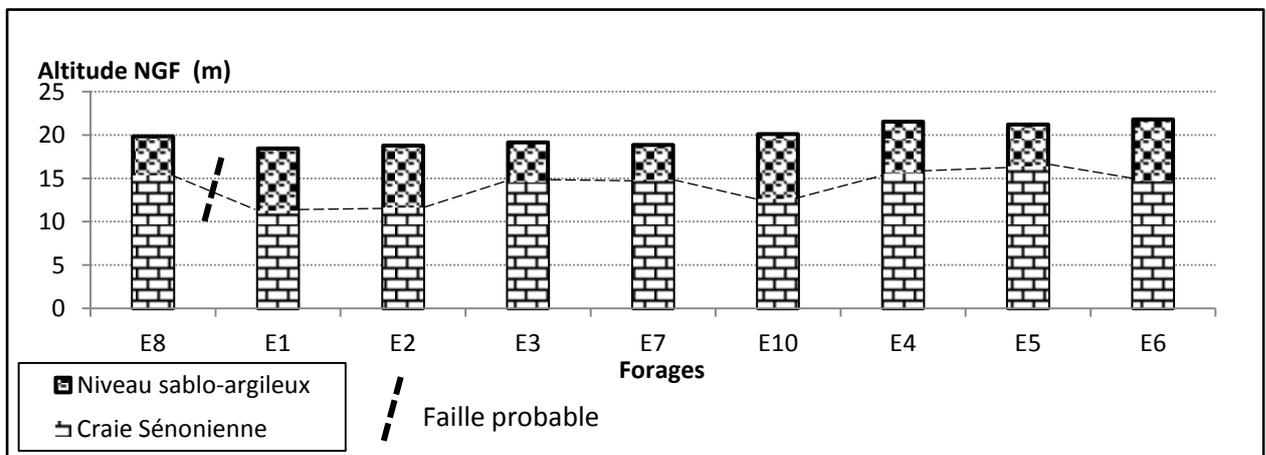


Figure 6. 3 : Coupe géologique des forages du champ captant d’Emmerin

Les « niveaux statiques : à l'arrêt de pompage » dans ce champ captant sont peu variables (**Figure 6. 4**). Les variations piézométriques sont peu marquées au niveau interannuel. Néanmoins, les successions saisonnières se distinguent assez bien avec leurs variations de hautes eaux et basses eaux.

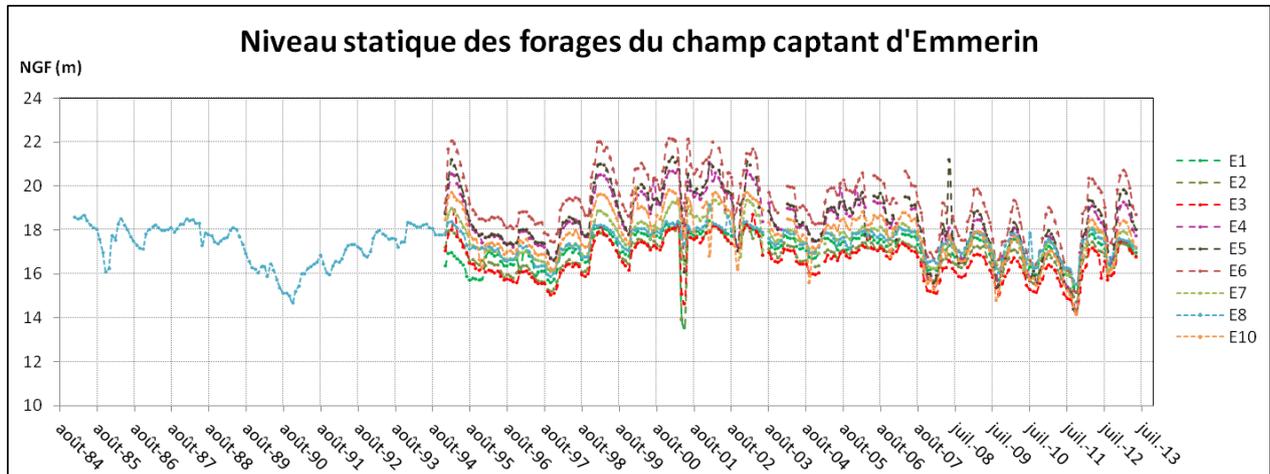


Figure 6. 4 : Niveau statique des forages sur le champ captant d'Emmerin

Les niveaux statiques durant l'année 2010 changent peu (1 à 2 m). Par contre, les niveaux sollicités peuvent différer et provoquer ainsi des changements des directions des écoulements souterrains sous l'influence des pompages appliqués (**Figure 6. 5**).

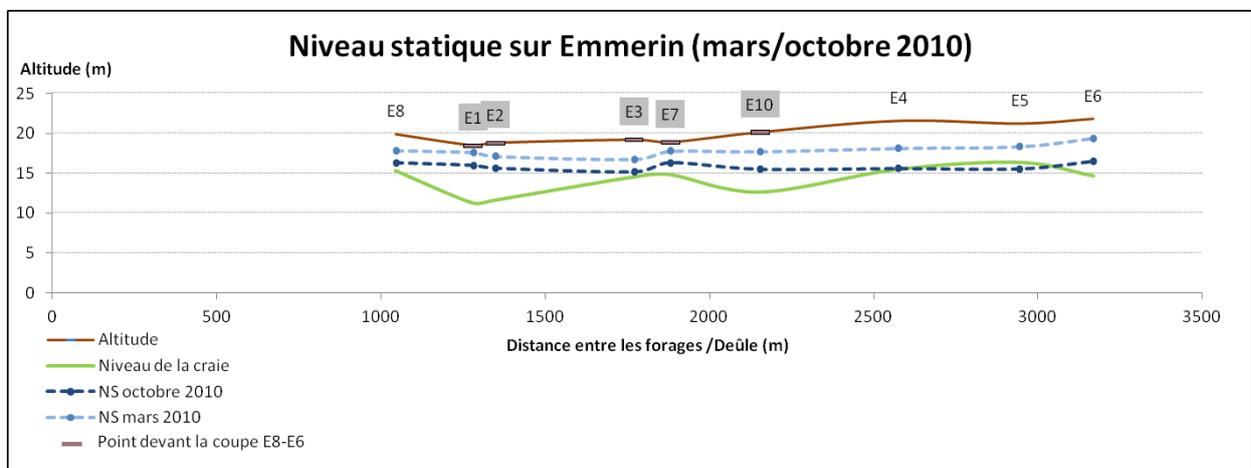


Figure 6. 5 : Evolution spatiales des niveaux statiques sur Emmerin (mars/octobre 2010)

Par illustration des saisons de l'année 2010, il en ressort que les variations piézométriques des différents niveaux statiques peuvent atteindre les niveaux des marnettes et des alluvions, ce qui peut provoquer des échanges chimiques entre la phase aqueuse et la phase solide selon les niveaux. C'est le cas pour le sélénium (**Figure 6. 6**) (**annexe 12**).

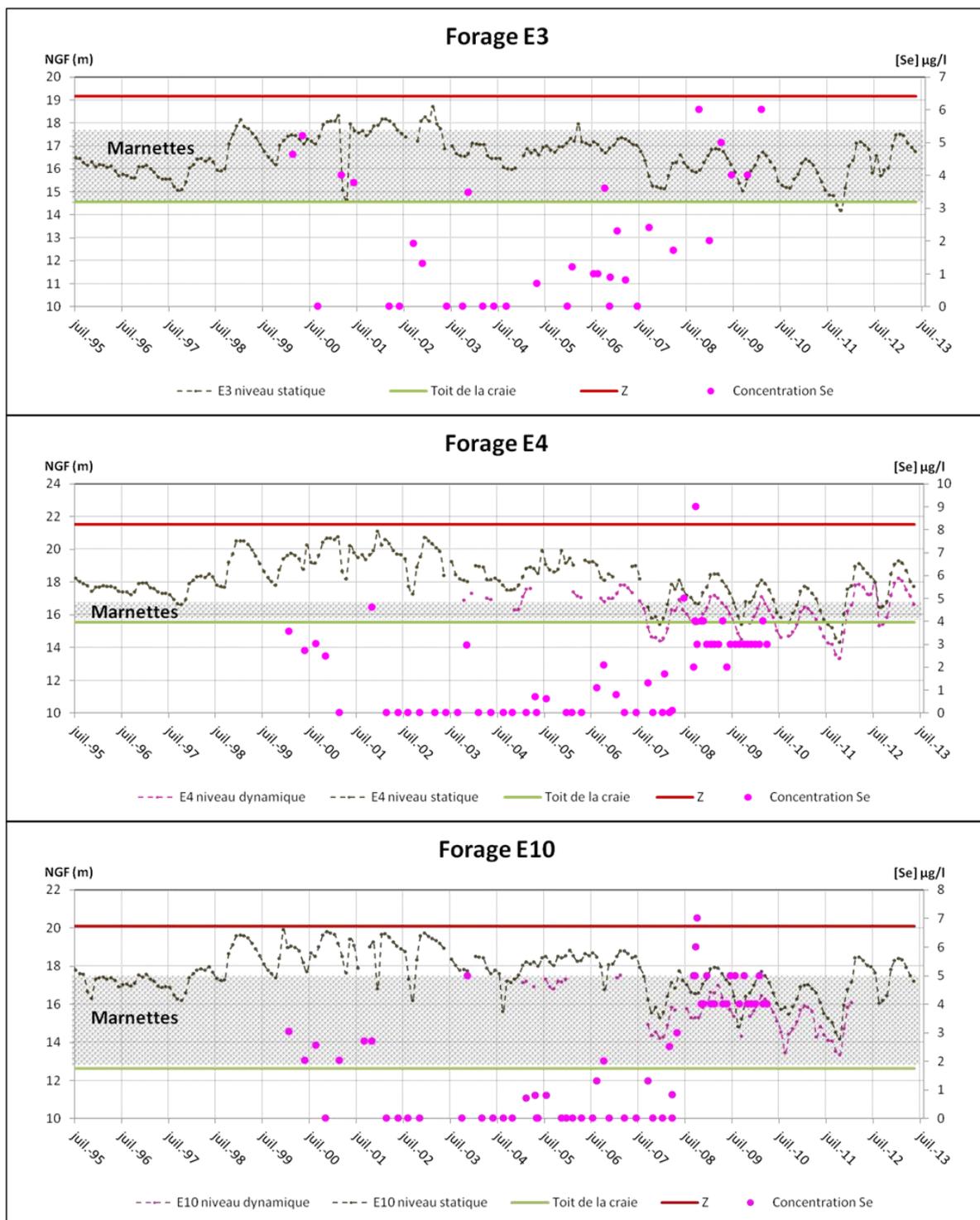


Figure 6.6 : Concentrations en sélénium et niveaux statiques et dynamiques dans E3, E4 et E10 de juillet 1995 à juillet 2013

L'essentiel de la relation entre les concentrations de sélénium mesuré dans l'eau et les niveaux piézométriques se résume à la localisation de ces derniers au sein des marnettes. Les re-largages de sélénium seraient liés aux transferts verticaux par infiltrations des eaux de pluie aux quelles s'ajoutent l'influence limitée des pompages (interconnexions). L'activité de la surface n'est pas sans influence ce qui relate les études réalisées par le BRGM et le BURGEAP (1983; 1984). Ces apports liés à la défaillance de réseau d'assainissement et la présence d'une

activité agricole utilisant des fertilisants, ne peuvent être prouvés aujourd'hui en raison de l'absence de données précises.

6.3.2. Champ captant d'Houplin-Ancoisne

Ce champ captant subit plusieurs pressions (l'usage agricole intensif, de l'activité industrielle, l'urbanisation proche et les caractéristiques liées à l'environnement avec la géologie locale et les cours d'eau avoisinants) (Figure 6. 7).

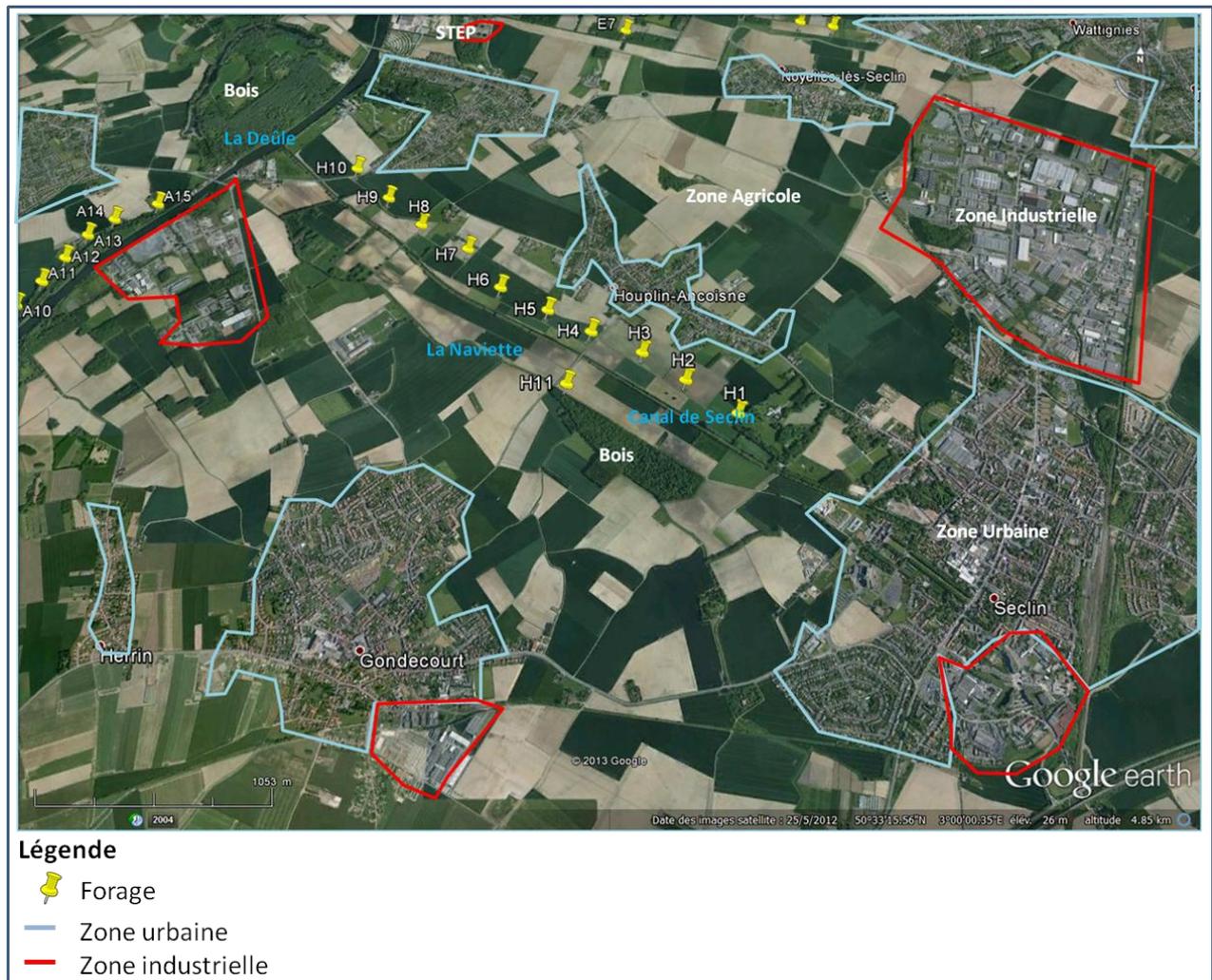


Figure 6. 7 : Localisation des forages du Champ captant d'Houplin-Ancoisne et son occupation de sol

Les forages de H1-H10 s'alignent sur la même rive du canal de Seclin, leur géologie générale est la même (la craie Sénonienne et les niveaux sablo-argileux) par contre des niveaux argileux ont été détectés par carottage à proximité du forage H4. Ce niveau est aussi identifié dans la bibliographie dans les forages H6 et H2. L'étendue de ces argiles n'est pas connue (Figure 6. 8).

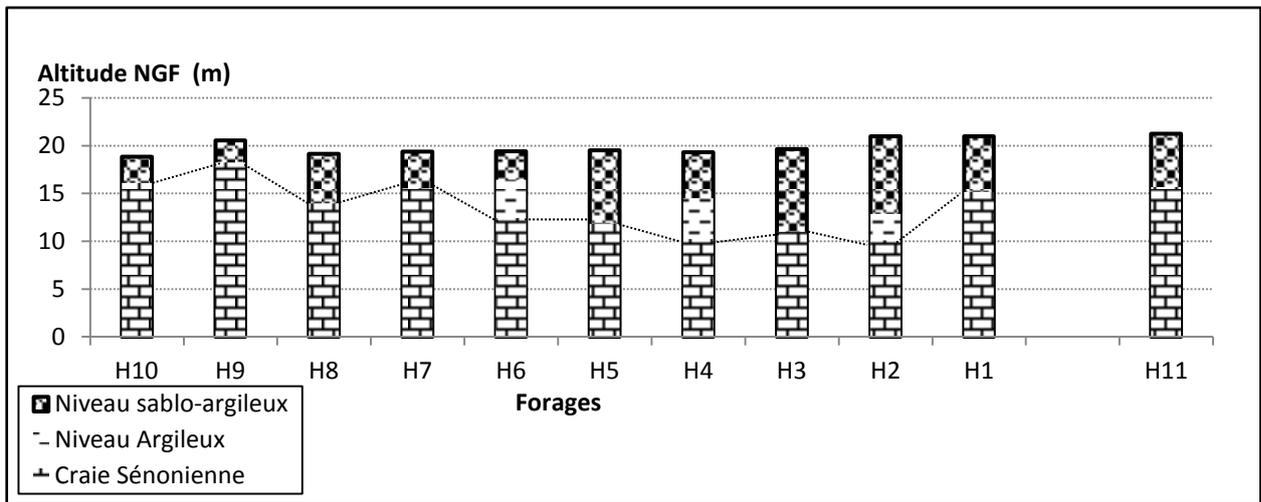


Figure 6. 8 : Coupe géologique schématique des captages d’Houplin-Ancoisne basée sur les données BSS

La chronique piézométrique à base des niveaux statiques montre des cycles annuels bien marqués avec des amplitudes de 5 m. Au regard de ces niveaux, une interdépendance entre les forages est possible, à laquelle s’ajoute l’influence des pompages (Figure 6. 9).

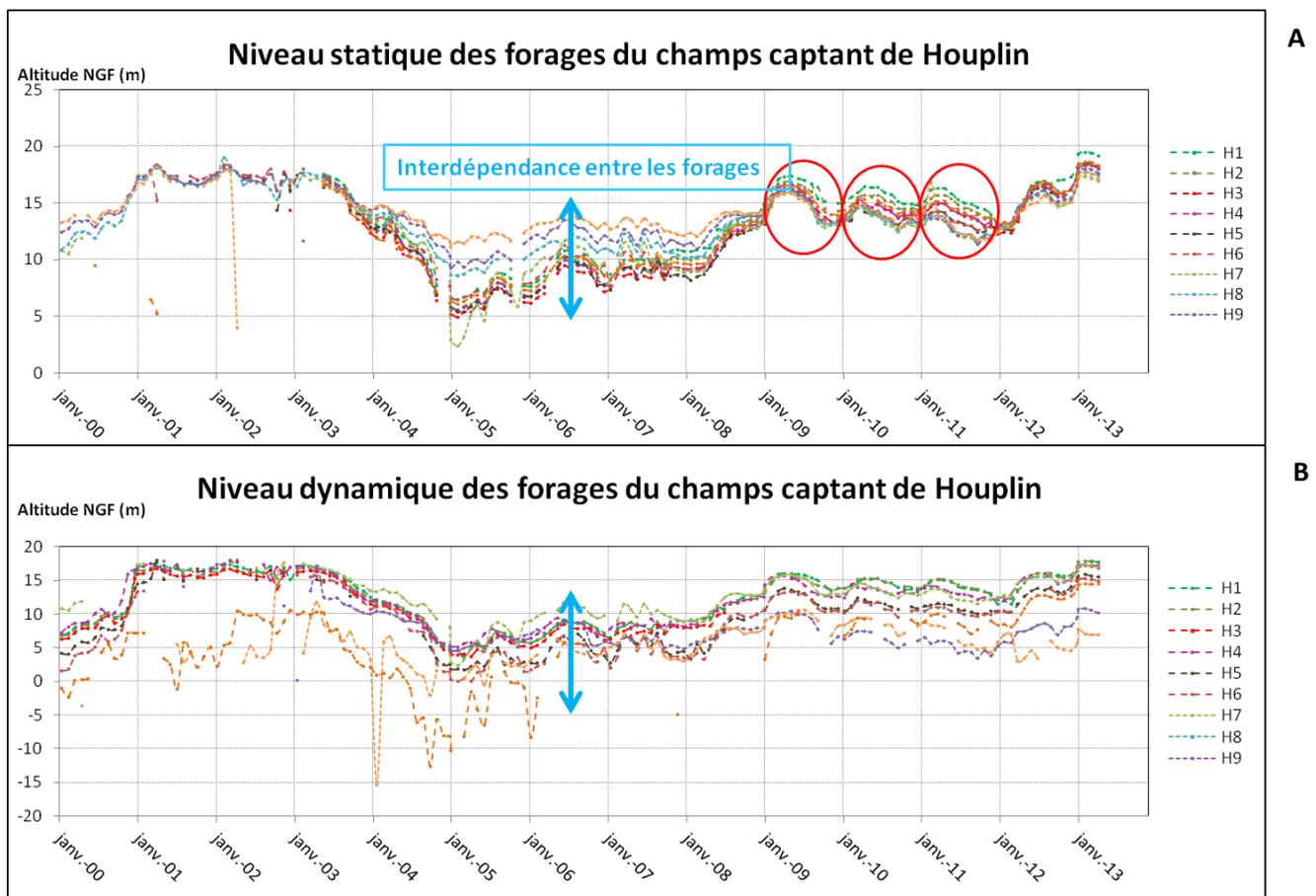


Figure 6. 9 : Fluctuation piézométrique d’Houplin-Ancoisne (A : Niveau statique B : Niveau dynamique)

Ces interinfluences peuvent engendrer des mélanges d’eau par des transferts latéraux. Pour des périodes données (janvier et décembre 2012), le niveau piézométrique se localise dans différents horizons géologiques (sablo-argileux, argileux ou crayeux), ce qui se traduit par un chimisme différent (Figure 6. 10).

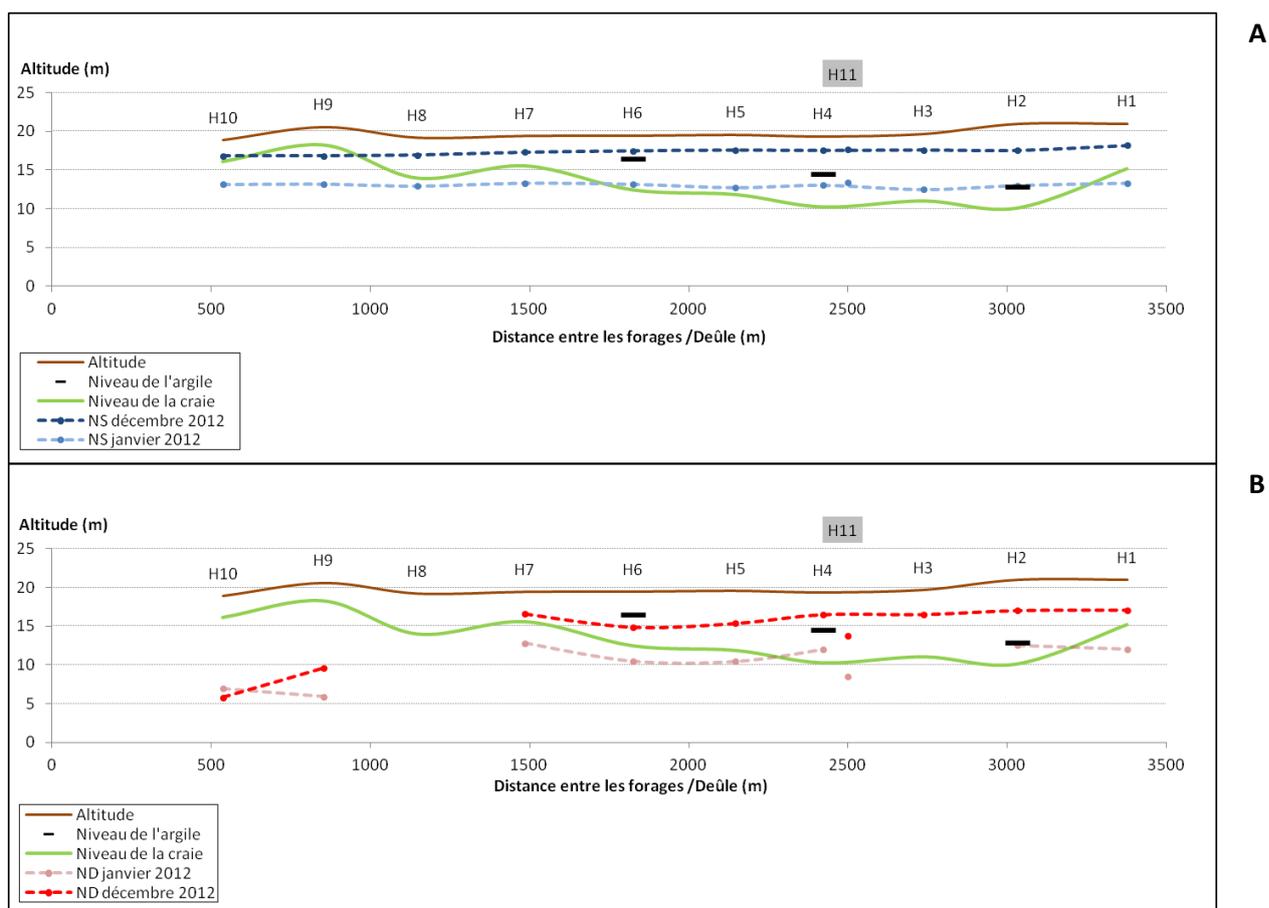


Figure 6. 10 : Fluctuation piézométrique et coupe géologique d'Houplin-Ancoisne
(A : Niveau statique B : Niveau dynamique)

Les différentes fluctuations piézométriques rapportées aux coupes géologiques des forages de Houplin-Ancoisne sont présentées dans la **Figure 6. 11** et **annexe 13**. En considérant les forages H1 et H4 (**Figure 6. 11**), on observe des fluctuations piézométriques annuelles et interannuelles importantes (notamment entre 2004 et 2008). Après 2008, les pompages ont diminué avec des variations marquées dans le temps. Durant cette période, en fonction des variations saisonnières et des pompages, les niveaux d'eau restent très proches de la transition craie/alluvions. Cette configuration est favorable à un re-largage de sélénium avec une influence de la nappe par le bas. Ceci s'observe par rapport aux concentrations de sélénium mesurées dans la nappe qui sont corrélables au passage des eaux à travers les marnettes et au contact des argiles (riche en sélénium).

dans l'année 2008 avec une forte fluctuation de la piézométrie. Cette variation piézométrique est étroitement corrélée aux concentrations des nitrates et de l'oxygène dissous mesurés dans ces forages (**Figure 6. 12**).

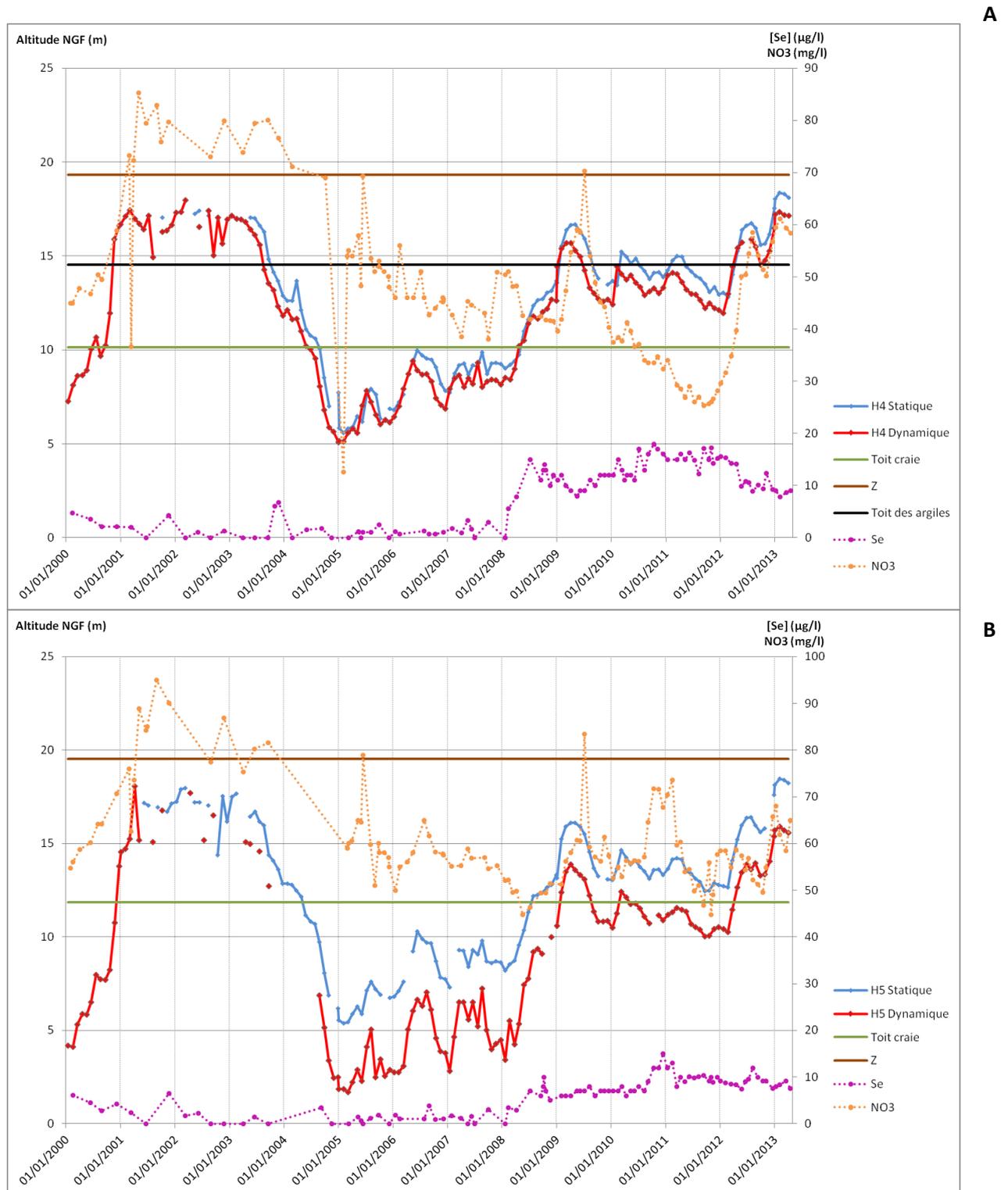


Figure 6. 12 : Fluctuation piézométrique, évolution des nitrates et sélénium et coupe géologique dans les forages H4 (A) et H5 (B)

Le niveau argileux joue un rôle très important dans la dénitrification dans le forage H4 (le même phénomène est observé également au sein des forages H2 et H6 marqués par la présence des niveaux argileux). Oremland et al. (1990), Gates et al. (2009) et Bailey et al. (2012a) ont proposé chacun une concentration des nitrates au cours de laquelle leurs réduction ainsi que celles des sélénates peut se produire simultanément. Le système de réduction du sélénium comprend plusieurs exigences :

- la présence de populations microbiennes possédant la capacité métabolique appropriée,
- la présence de donneurs d'électrons comme le carbone organique,
- la disponibilité limitée de l'oxygène dissous et des nitrates en raison de la succession de borne accepteuse d'électrons.

Pour mieux comprendre sur ce champ captant l'origine des occurrences de sélénium dans les forages étudiés, trois cas de figure peuvent être envisagés en fonction du contexte géologique local et des conditions d'exploitation (**Figure 6. 13**).

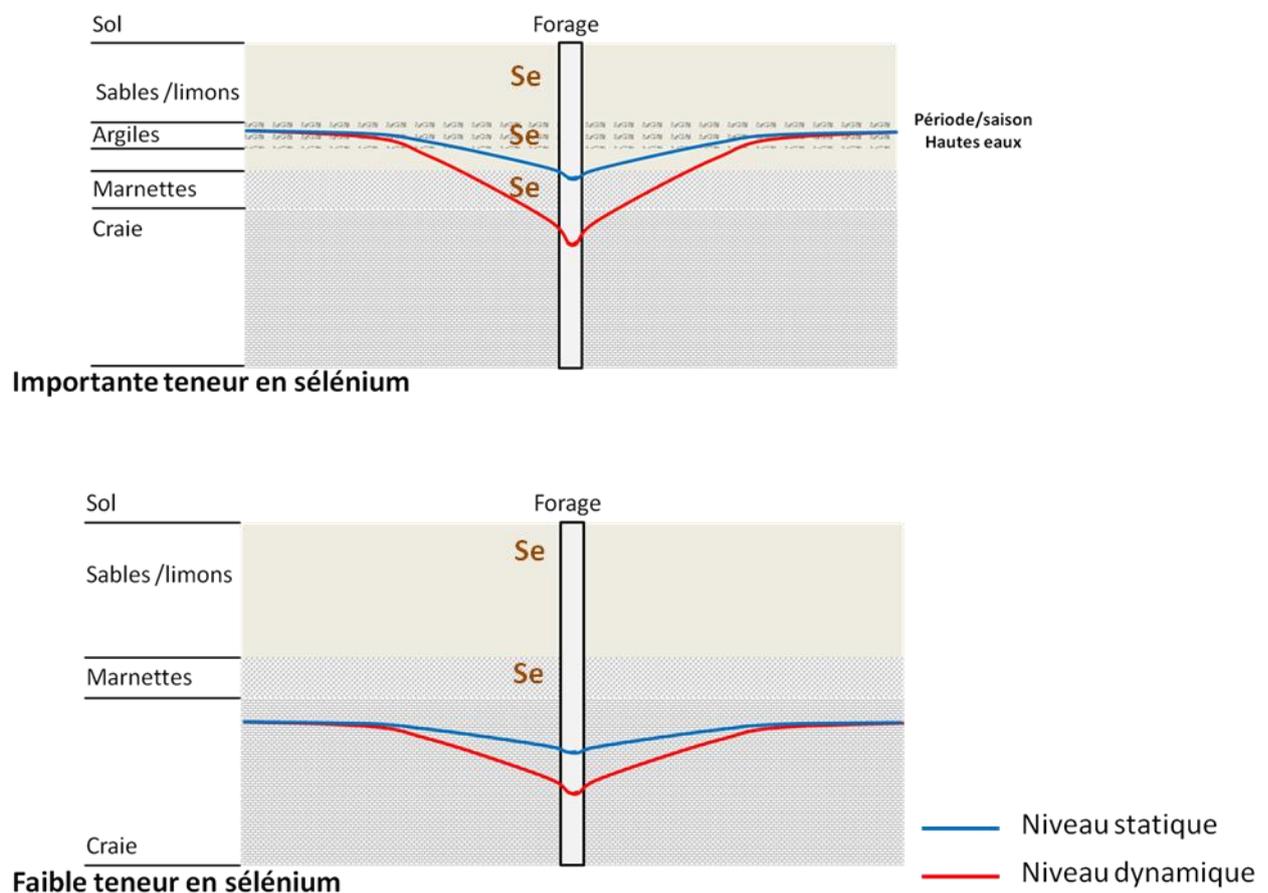


Figure 6. 13 : Re-largage du sélénium contenu dans les formations quaternaires en fonction de la piézométrie influencée par les pompages à Houplin-Ancoisne

Le sélénium semble être plus localisé dans des niveaux réducteurs, qui une fois sont sollicités et mis en oxydation par dénoyage (basses eaux et/ou pompage), le sélénium devient mobile.

Si ce phénomène est observé sur un forage, le fait d'avoir des forages alignés et interconnectés, il en résulte une interdépendance entre les forages en termes de qualité (Figure 6. 14).

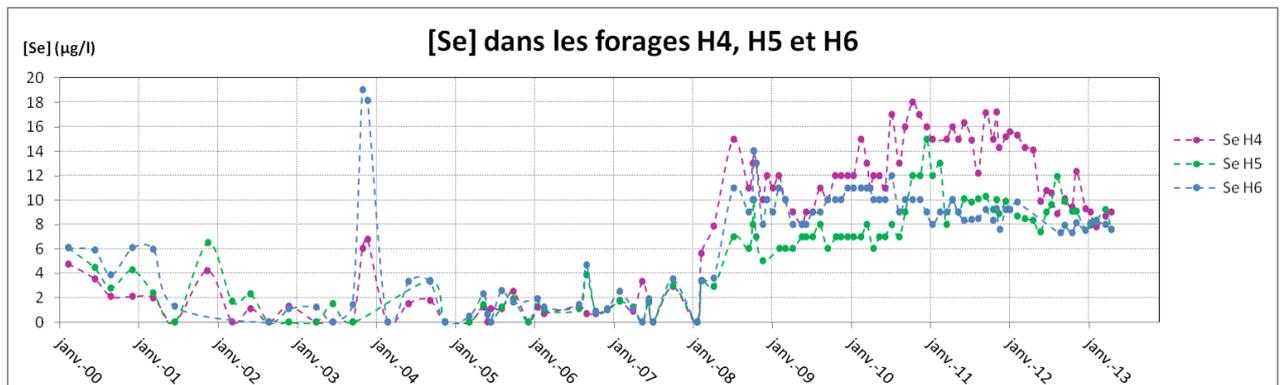


Figure 6. 14 : Evolution des concentrations de sélénium sur les trois forages H4, H5 et H6 de janvier 2000 à janvier 2013.

Ce phénomène peut être schématisé dans la Figure 6. 15 où on observe des influences latérales des forages entre eux.

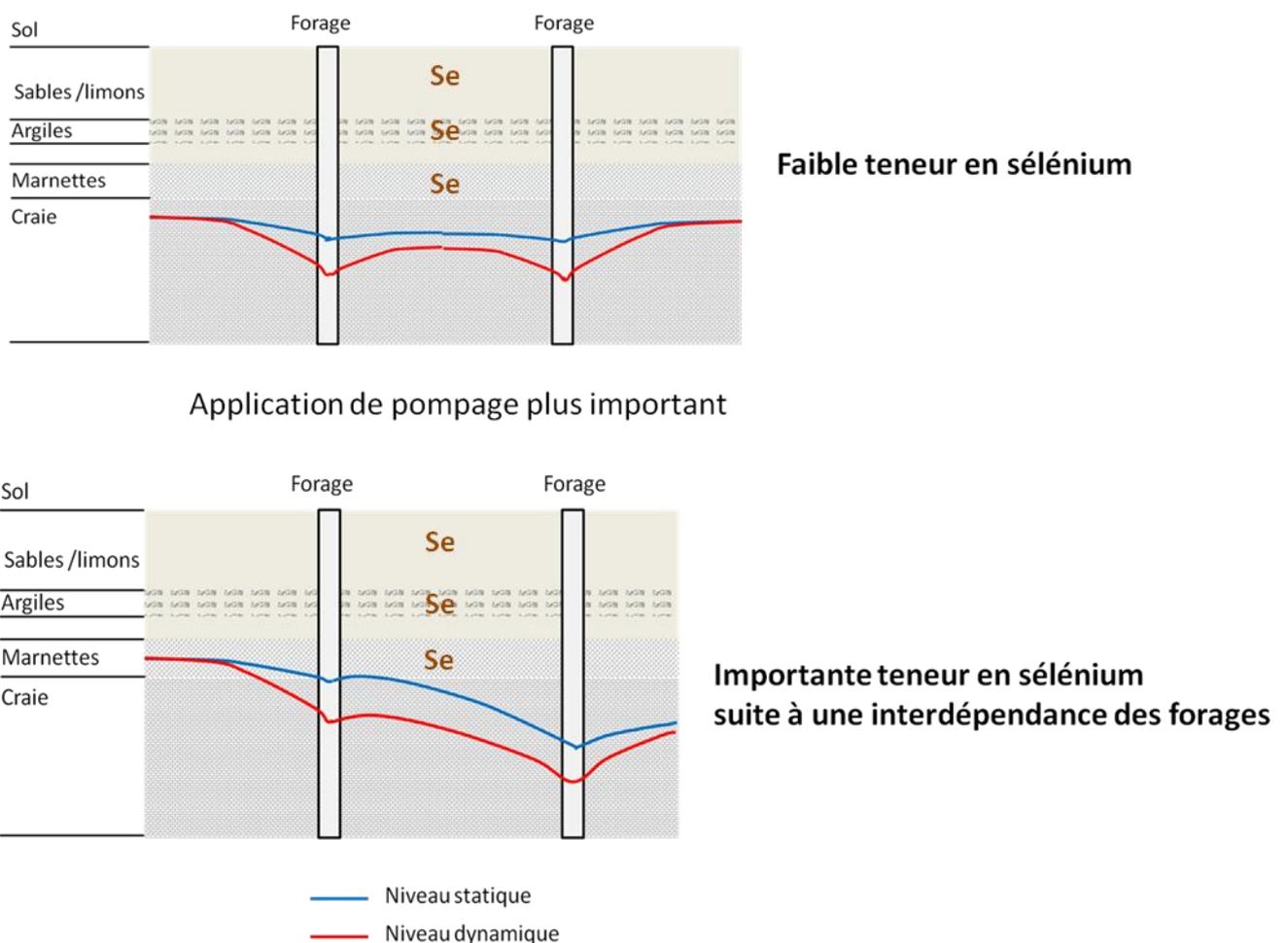


Figure 6. 15 : Influence des pompages et dépendance des forages par transferts latéraux

Pour ce champ captant s'ajoute un phénomène de mélange des eaux identifié par Lefevre et al. (2006) provoquant une dilution des eaux provenant de différents secteurs notamment du dôme du Mélandois (Nord).

Le forage H11 présente des concentrations exceptionnelles en sélénium et des conditions différentes du reste du champ captant. Ce cas est traité plus loin dans les cas particuliers.

6.3.3. Champ captant des Ansereuilles

Ce domaine est très important par le nombre de forages présents et leur production. Toutefois, ces forages présentent des qualités chimiques très contrastées en raison des variations géologiques et hydrogéologiques locales ; auxquelles s'ajoutent différentes pressions anthropiques : l'usage agricole, l'activité industrielle, l'urbanisation proche et la proximité du canal de la Deûle et la Tortue (Figure 6. 16).



Figure 6. 16 : Localisation des forages du Champ captant des Ansereuilles et son occupation de sol

La piézométrie dans cette zone est très influencée par les pompages, ce qui provoque un cône de dépression permanent pour le secteur nord. Les fluctuations du niveau de la nappe depuis 1965 sont illustrées par la **Figure 6. 17**. On peut y observer qu'après 1970, le régime hydrodynamique de la nappe a été modifié par une surexploitation. La forte influence des pompages est manifeste, avec des amplitudes entre le niveau dynamique et statique dépassant parfois les 10 m.

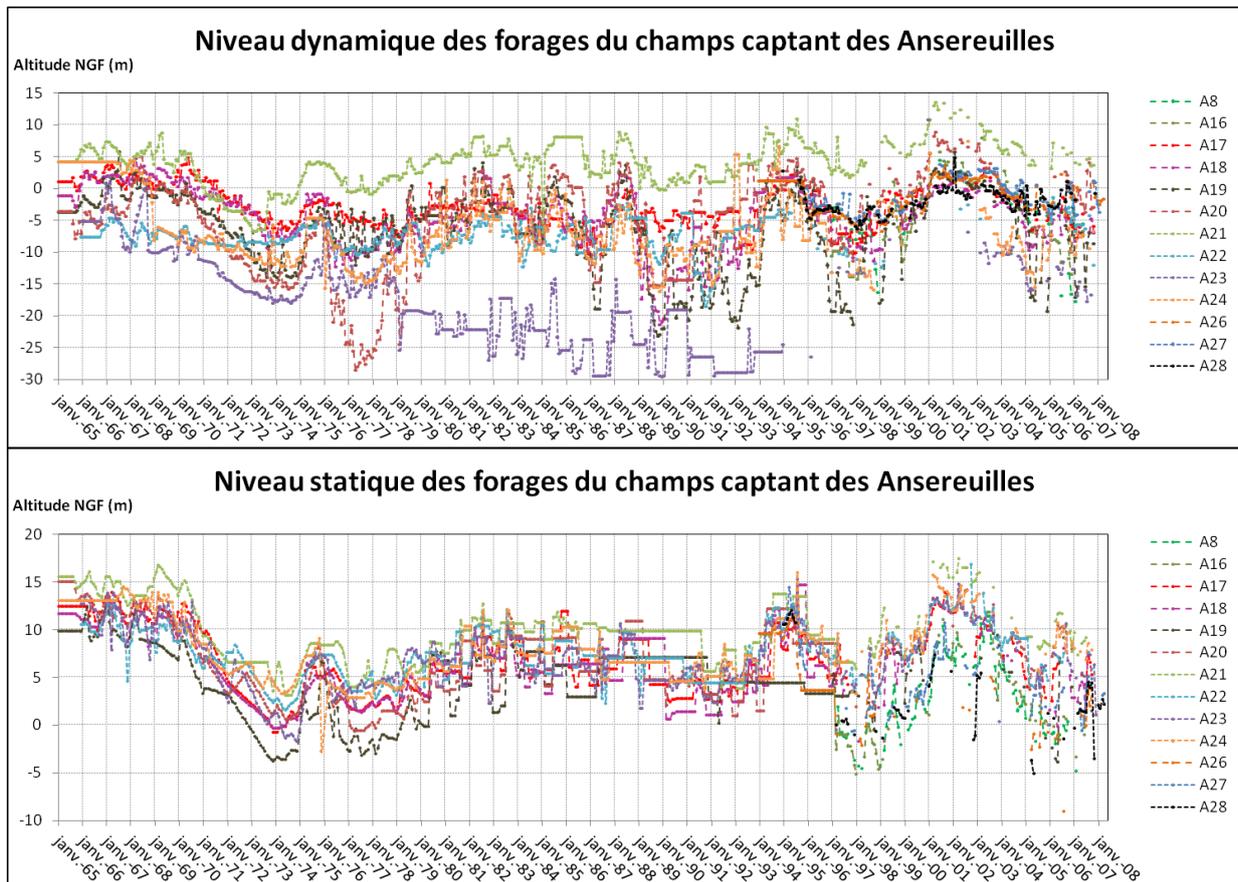


Figure 6. 17 : Fluctuation piézométrique des Ansereuilles (A : Niveau statique B : Niveau dynamique)

La couverture des niveaux alluviaux est très variable localement, l'épaisseur peut atteindre dans certains secteurs 15 à 20 m (A13, A14 et A15). Par contre, les forages A22, A25, A26, A27 et A28 sont sous influence des niveaux tertiaires (sables landéniens). Ces variations des relations entre la nappe et les niveaux géologiques se traduisent par une modification du chimisme des eaux.

6.3.3.1. Influence de la couverture des sables landéniens (Tertiaire)

Les formations tertiaires (sables landéniens) détectées dans le Nord-Ouest du champ captant (A25, A26, A27 et A28) (**Figure 6. 18**) ainsi qu'au niveau du forage A22 jouent un rôle primordial pour la qualité des eaux produites au sein de ces forages. En effet, les teneurs en sélénium dans ces forages n'excèdent pas les 2 µg/L dans les eaux ce qui est conforme aux concentrations de sélénium mesurées dans la même nappe dans la carrière de Templeuve. Suite aux analyses réalisées dans cette dernière, les sables présentent des concentrations non-

négligeables en sélénium. Ce phénomène peut être expliqué par les eaux qui sont en conditions réductrices, d'ailleurs les études menées par Duc et.al (2003) sur la sorption des ions sélénite et séléniate sur les apatites (hydroxyapatite, fluorapatite) et les oxydes de fer (goethite, hématite) à partir des solutions aqueuses à pH dans les conditions d'un milieu naturel, qui ont montré les effets de rétention du Se(IV). En effet, une grande quantité de Se (IV) peut être adsorbé sur les apatites, alors que la sorption de Se (VI) reste négligeable sur ces sols. Pour les oxydes de fer, ce phénomène se confirme par l'adsorption de Se (IV) plus que le Se(VI). D'autres recherches ont permis d'éliminer le sélénium dans ces formes solubles par sa précipitation avec la ferrihydrite (oxyhydroxyde de fer) (T.A.I.MSE, 2001).

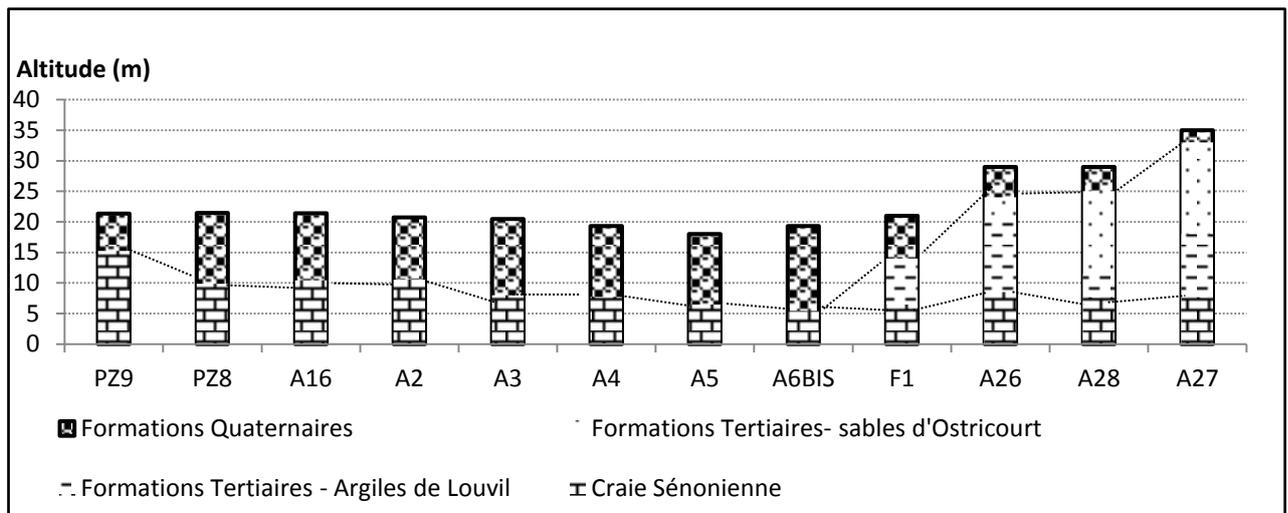


Figure 6. 18 : Coupe géologique schématique du champ captant des Ansereuilles basée sur les données BSS

Au regard de l'hydrogéologie dans ce secteur, le niveau dynamique de l'année 2006 atteint plusieurs niveaux de la craie sénonienne, des sables landéniens et des alluvions quaternaires sur une distance de 4km. On dénote la dépression sur les forages A2, A3 et A4 qui se trouvent dans le cône de dépression. Cette configuration permet d'avoir des transferts d'eau latéraux. Durant l'année 2012, une baisse importante du niveau piézométrique imposée aux forages A2 et A3 provoque un gradient hydraulique accentuant ces transferts latéraux (**Figure 6. 19**).

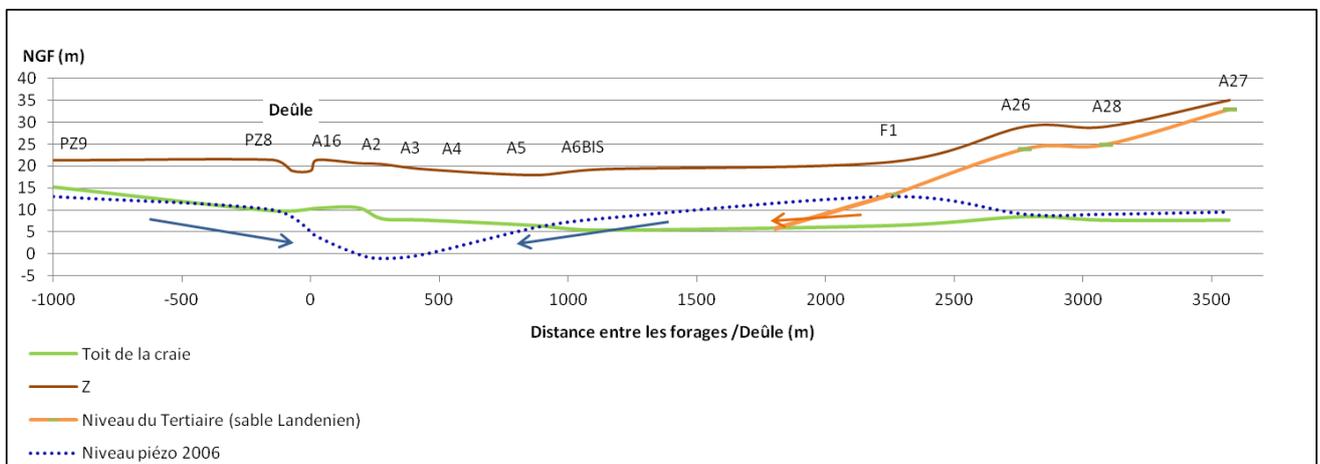


Figure 6. 19 : Schéma hydrogéologique du champ captant des Ansereuilles

6.3.3.2. Influence de la dynamique de la nappe dans le champ captant

Les forages A1, A2, A16, A8, A9, A10, A11, A12, A13, A14 et A15 s'alignent sur la même rive du canal de la Deûle et sur le bord de la Tortue. Leur lithologie est la même selon l'indication fournis par les fiches BSS. Le carottage effectué à proximité du forage A13 révèle une succession de faciès dans les niveaux alluviaux ; avec une forte puissance des niveaux argileux marquées par des concentrations élevées en sélénium. Un décalage de 6m du niveau du toit de la craie est manifeste entre les forages A11 et A12 correspondant à la discontinuité de la faille de Seclin (**Figure 6. 20**). En face de ces captages, dans l'autre rive de la Deûle, les formations quaternaires présentent un décalage de 13 m. Ces constatations dans cette zone montrent un réseau de faille.

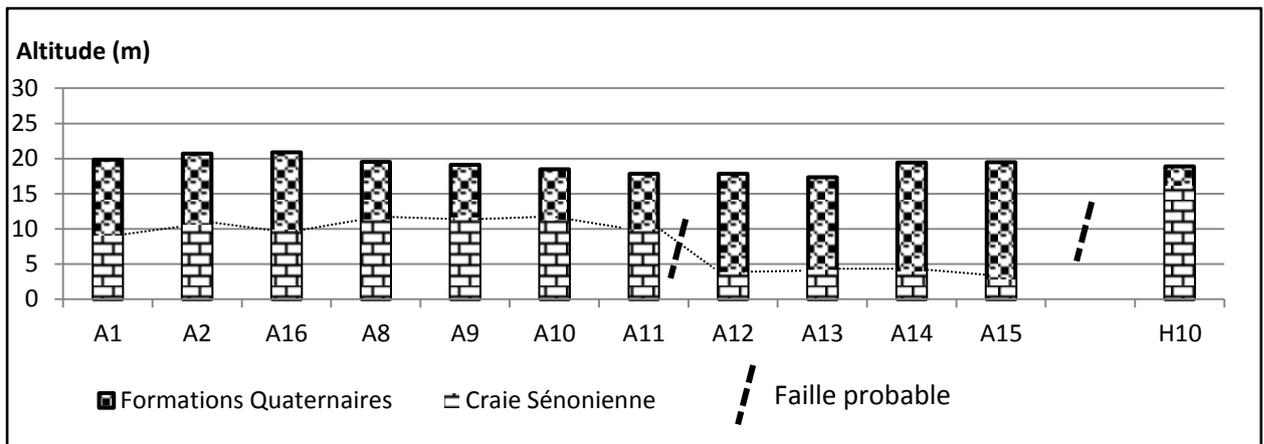


Figure 6. 20 : Coupe géologique schématique du champ captant des Ansereuilles basée sur les données BSS

Le niveau dynamique de l'année 2006 dans cette zone des Ansereuilles atteint différents niveaux géologiques (les niveaux du secondaire avec la craie et les niveaux du quaternaire avec les alluvions de la Deûle) sur une zone peu étendue (**Figure 6. 21**).

Le forage A2 présente des concentrations en sélénium de 20 µg/L, ceci peut être expliquée par la dépression sur cette zone (**Figure 6. 19**) imposant probablement un transfert latéral du sélénium présent dans les niveaux quaternaires.

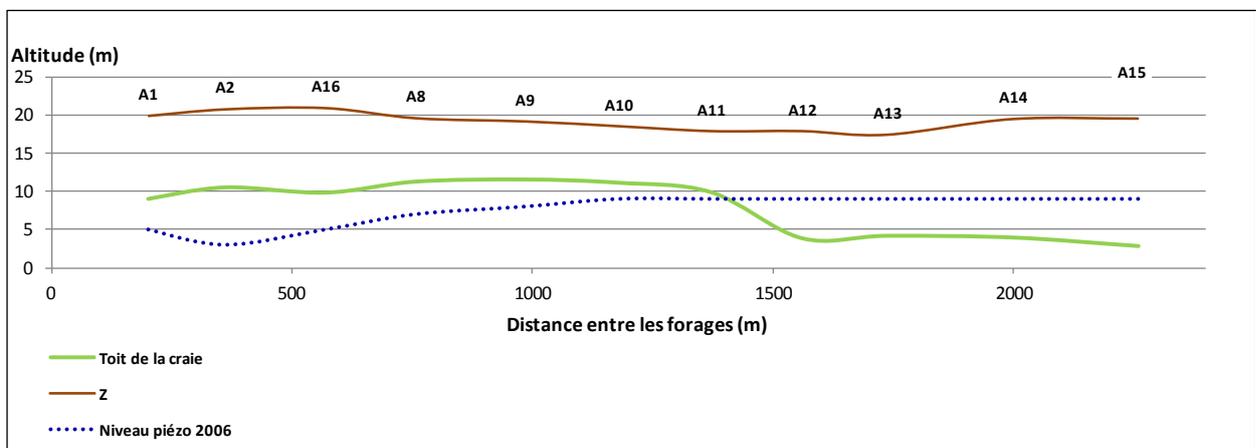


Figure 6. 21 : Schéma hydrogéologique du champ captant des Ansereuilles

Les forages A8 et A16 sont côte à côte, mais leur qualité chimique présente un comportement hétérogène pour les éléments nitrates et sélénium (**Figure 6. 22**). Dans les forages A16 et le A8, une nitrification très importante a été enregistrée à partir de l'année 2005. Au sein du forage A8, elle a été suivie par une chute des nitrates. Mais pour le forage A16, les concentrations en nitrates se sont maintenues. Néanmoins, au niveau des taux du sélénium, l'augmentation mesurée est corrélable aux variations des nitrates. Cette évolution atteint en 2005 un maximum de 35 µg/l dans le forage A8.

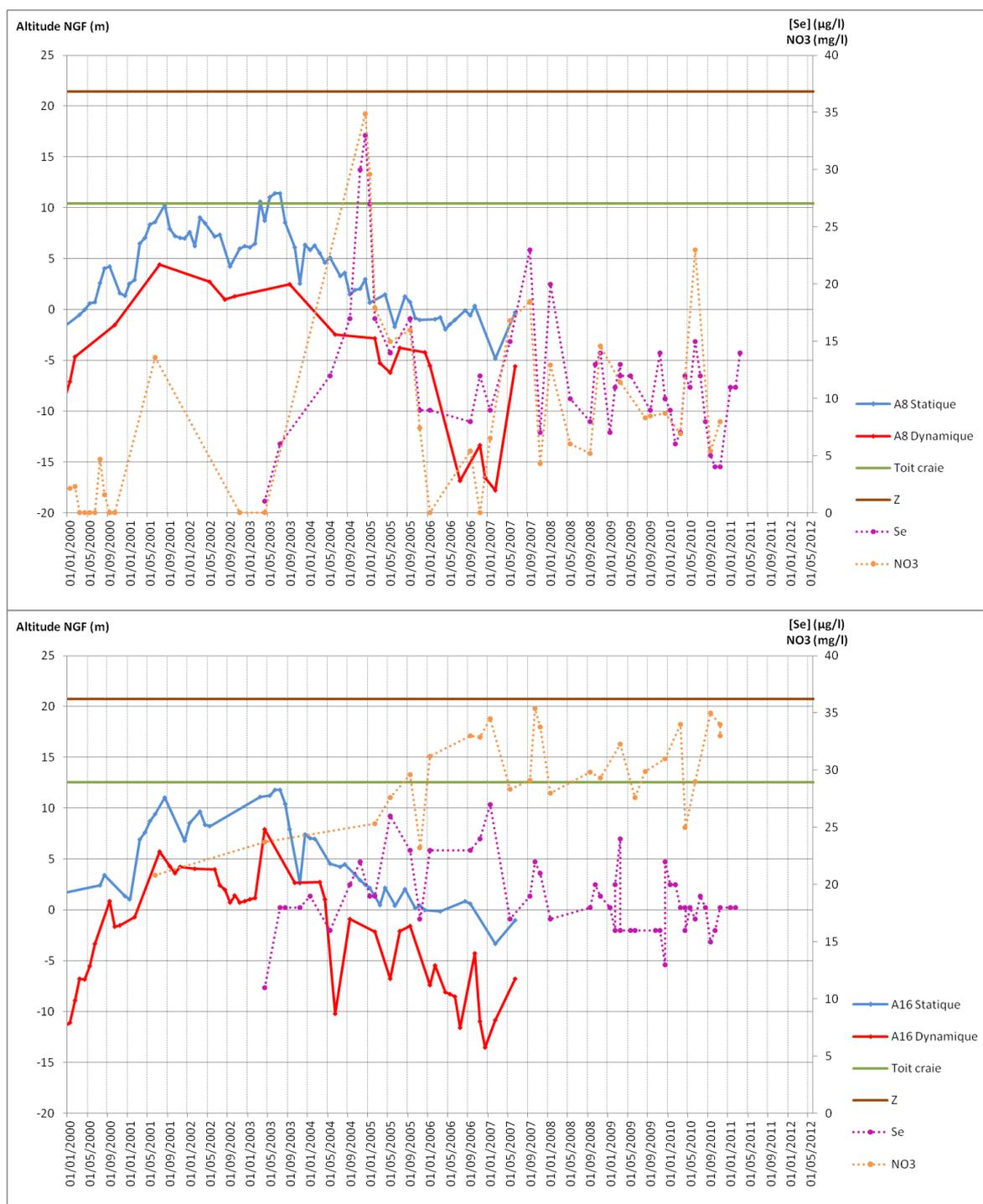


Figure 6. 22 : Fluctuation piézométrique, évolution des nitrates et sélénium et coupe géologique selon les forages A8 (A) et A16 (B)

Pour la variation piézométrique dans chaque forage, elle confirme l'intensité des pompages avec des battements de 2 m à 15 m entre les niveaux dynamiques et les niveaux statiques. Leur évolution contrôle les concentrations en nitrates et en sélénium. Pour expliquer les différences dans les évolutions en concentration des nitrates, l'hypothèse paraissant plausible réside dans ce contexte de pompage non contrôlé modifiant les conditions du milieu de manière continue. Pour illustrer ce phénomène, le forage A3, se trouvant à proximité des forages A8 et A16 qui bénéficie d'un enregistrement des niveaux piézométriques toutes les deux minutes, est un bon témoin. Ainsi, le graphique de la **Figure 6. 23**, montre une variation de 14m dans la même journée induisant des gradients hydrauliques importants provoquant des transferts latéraux vers ce forage. Cette dépression s'accompagne d'une augmentation des concentrations en sélénium (69 µg/L). On suppose que la variation rapide et répétitive de la nappe provoque des re-largages du sélénium présent dans les niveaux quaternaires voisins.

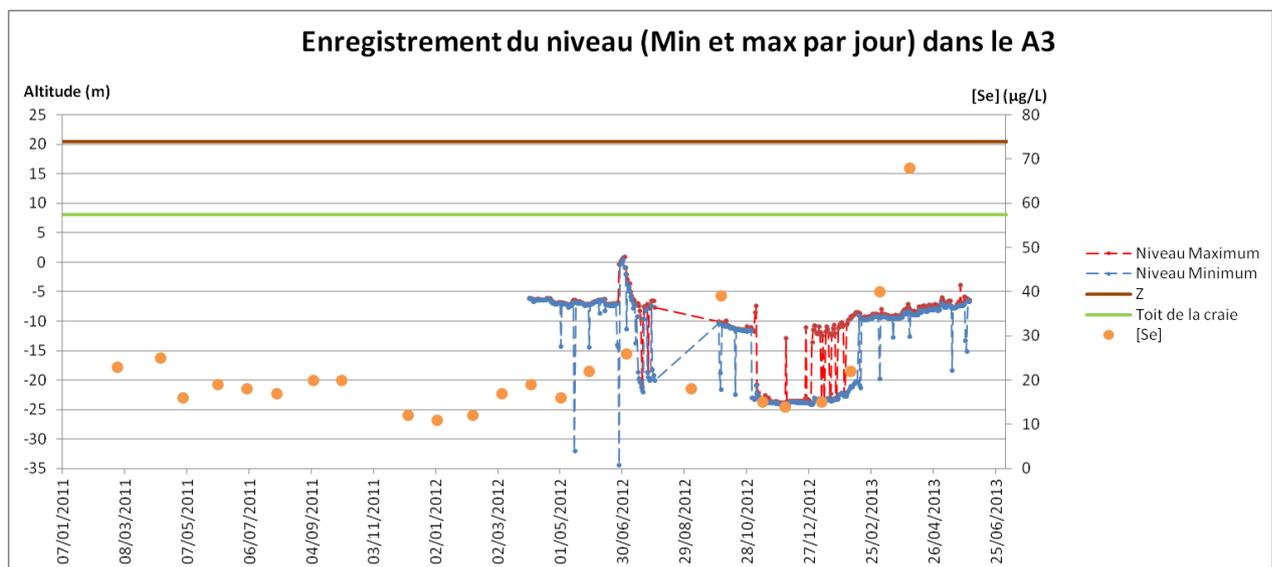


Figure 6. 23 : Enregistrement du niveau minimum et maximum quotidien dans le forage A3

Cet état de fait peut, en intégrant d'autres processus, expliquer les phénomènes observés au sein des forages A8 et A16 qui se développent à différentes échelles. Il peut être étroitement lié aux concentrations des nitrates, elles mêmes fortement contrôlées par les conditions du milieu (niveau piézométrique global, effet de pompages, interconnexions entre forages et transfert latéraux). Néanmoins, il est important de ne pas oublier que la plupart des réactions d'oxydoréduction ne se font pas uniquement entre les couples oxydant/réducteur (par exemple $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$), mais entre un couple oxydant/réducteur minéral et le couple MO/CO_2 . Ainsi, toutes les réactions sont thermodynamiquement possibles quelque soit le niveau d' O_2 (Darcheville et al., 2008).

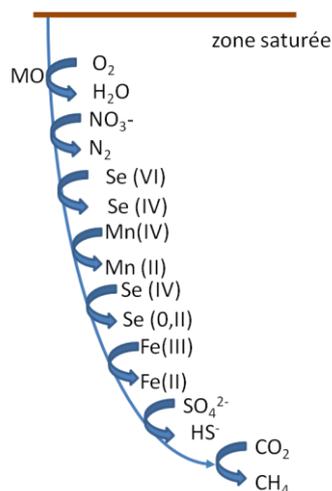


Figure 6. 24 : Séquences des métabolismes microbiens intervenant dans un sol (Darcheville et al., 2008; Korom, 1992)

La compétition entre les nitrates et le sélénium d'un point de vue enchainement des réactions d'oxydo-réduction se caractérise par le placement du sélénium directement à la suite des nitrates et aussi après le manganèse (**Figure 6. 24**). Les nitrates sont donc un compétiteur du sélénium qui retarde sa réduction.

Le champ captant des Ansereuilles par ses caractéristiques géologiques et hydrogéologiques montre une évolution de sa qualité de ces eaux par une influence de la nappe par le bas et par des transferts latéraux plus importants que dans les autres champs captants en raison des gradients hydrauliques imposés par des pompes intenses.

6.3.4. Champ captant de Salomé

La zone de captage dans le champ captant de Salomé comprend 17 forages. Il n'y a que cinq forages qui sont concernés par la problématique dont les forages S3Bis et S3. Les forages dans cette zone se trouvent sous différentes pressions anthropiques avec de l'usage agricole, l'activité industrielle, l'urbanisation proche et la proximité du canal de la Deûle (**Figure 6. 25**). La craie est sous couverture des formations alluvionnaires qui peuvent atteindre 10 m de puissance y compris les marnettes. Néanmoins, les points d'eau avoisinants (00194D0464/FE3, 00194B0020/F1 et 00194B0113/F1) dénotent une présence importante des argiles de Louvil ainsi que des sables d'Ostricourt.

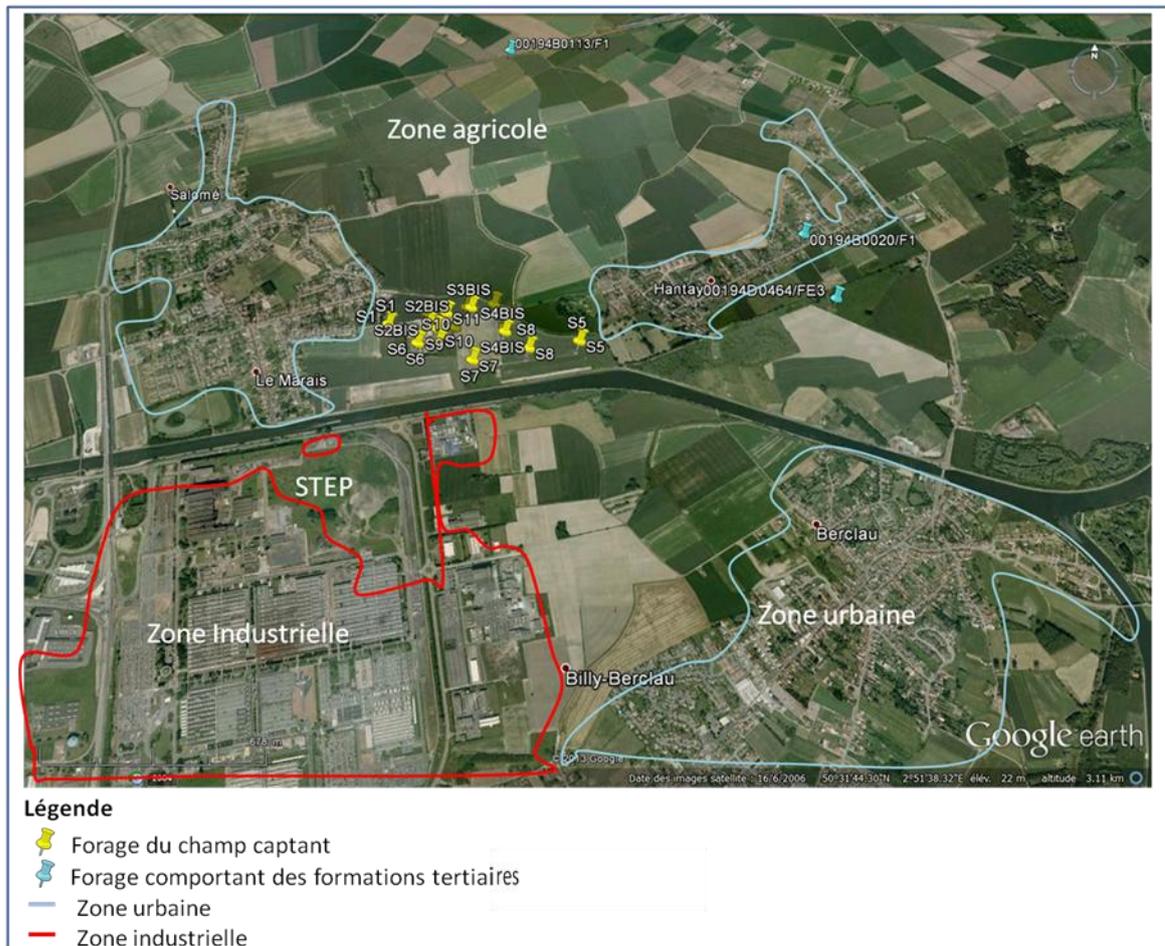


Figure 6. 25 : Localisation des forages du Champ captant de Salomé et son occupation de sol

De même, les forages S2bis, S4, S8, S5 se distinguent par la présence des argiles. En absence de carottages précis, il est difficile d’affecter ces argiles au quaternaire ou au tertiaire.

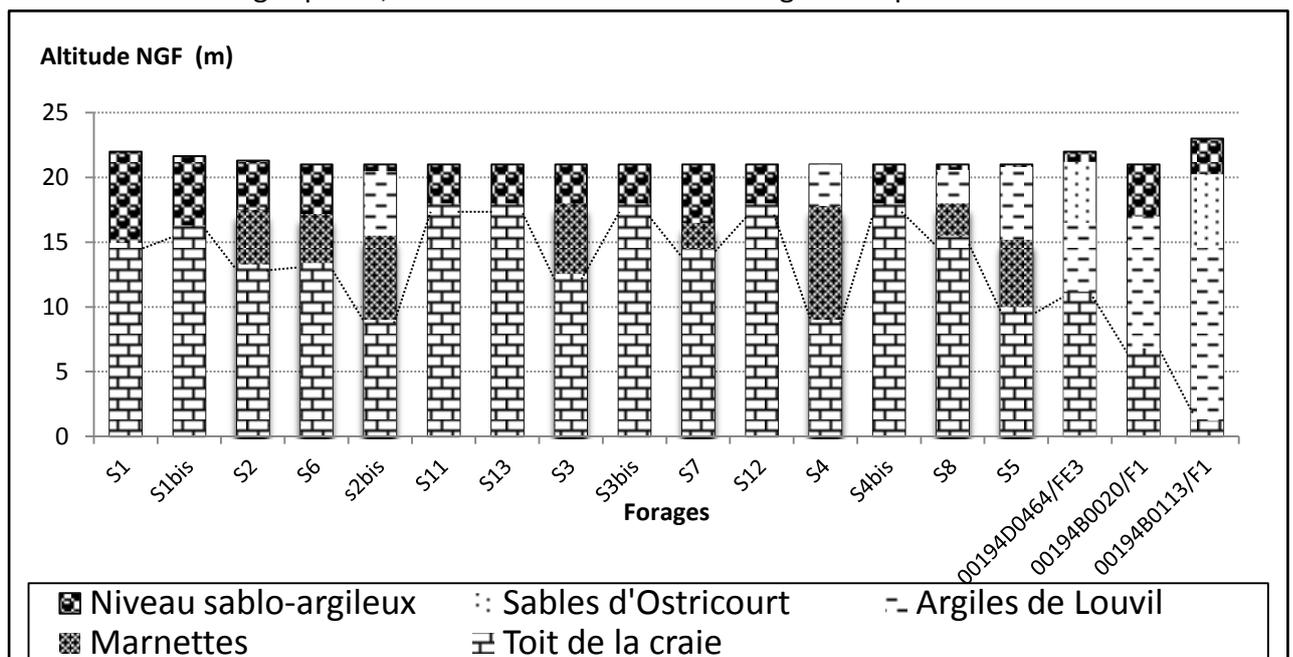


Figure 6. 26 : Coupe géologique schématique du champ captant de Salomé et des forages avoisinants basée sur les données BSS

Les pompages influencent la piézométrie de manière différenciée. On peut constater que les fluctuations entre les niveaux statique et dynamique sont différentes dans les forages. Ainsi, les forages S4 et S5 montrent des variations piézométriques atteignant les 10 m ; tandis que les valeurs pour les autres restent plus basses (forage S12) (**Figure 6. 27**).

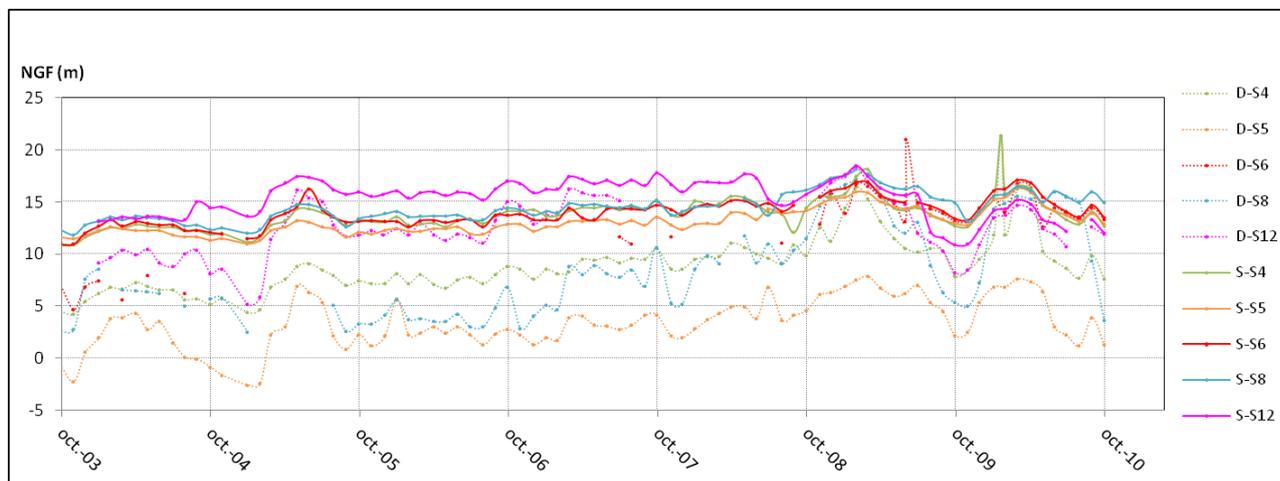


Figure 6. 27 : Fluctuation piézométrique de Salomé (S4, S5, S6, S8 et S12)

Les forages qui posent problème en teneur de sélénium sont : S3, S3bis, S12, S4, S8 et S5. Le forage S3 a fait l'objet d'un suivi. Les fluctuations piézométriques (relevés sur le forage voisin S3bis) restent faibles. Les corrélations entre les variations de sélénium et les niveaux piézométriques ne sont pas aussi évidentes que dans les autres champs captants (**Figure 6. 28**).

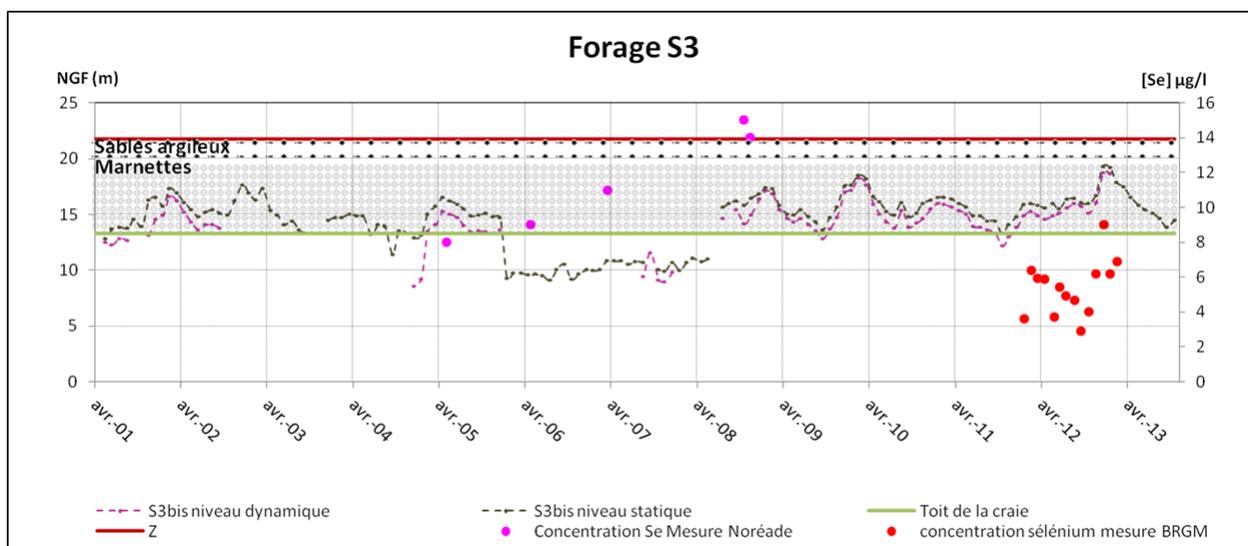


Figure 6. 28 : relation piézométrie, sélénium et géologie dans le forage S3 de Salomé

Par contre, l'étude du contexte géologique montrant la présence des niveaux argileux (tertiaires et/ou quaternaires) et des sables d'Ostricourt (Landénien) engage la réflexion sur une influence latérale de la nappe du Tertiaire. En comparant les rapports binaires Mg/Sr et Ca/Sr des eaux des sables landéniens et des eaux de Salomé, un rapprochement se constate désignant une influence de la nappe du Landénien sur la nappe de craie de Salomé.

La présence des nitrates, avec des concentrations moyennes, dans les eaux de Salomé contribuerait à la mobilisation du sélénium. En absence d'une relation évidente entre la piézométrie et les niveaux géologiques, la seule influence possible à Salomé reste un apport provenant essentiellement des eaux du Tertiaire sous influence des formations des sables et des argiles.

6.3.5. Cas Particuliers

Le H11 présente des concentrations en sélénium élevées (**Figure 6. 29**). Ceci peut être expliqué par plusieurs origines. Ce forage bénéficiant de la proximité des affleurements tertiaires : les Argiles de Louvil (Landénien), les sables d'Ostricourt Landénien et les limons quaternaires. Ainsi, un apport potentiel de sélénium du tertiaire peut se justifier. D'ailleurs, la signature isotopique des sulfates montre le rapprochement du H11 de la signature isotopique des eaux des formations du tertiaire ainsi que celle des forages situés à proximité (le H4 et le H6) se distinguant par une couverture argileuse. En même temps, le forage H9 le plus éloigné s'écarte pour se placer sur une signature liée aux eaux de surfaces.

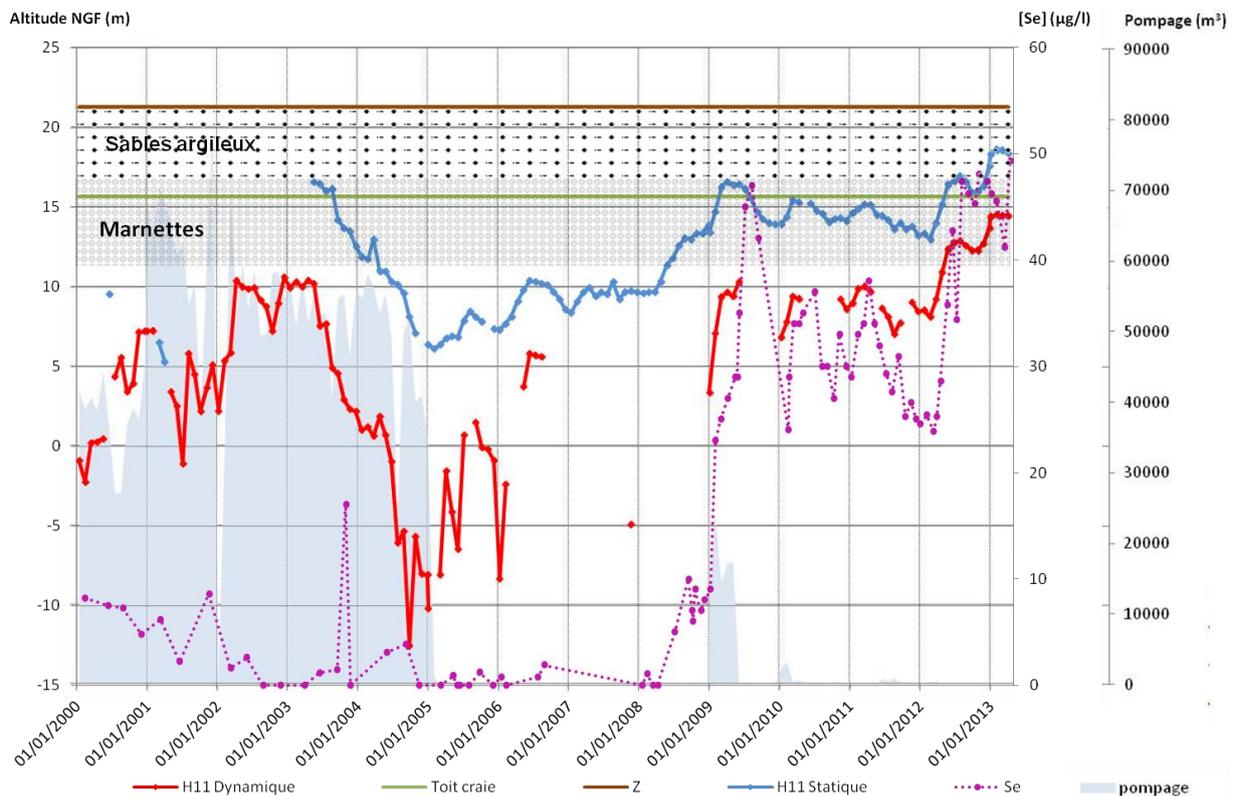


Figure 6. 29 : relation entre piézométrie, pompage et sélénium dans le forage H11

D'un point de vue chimique et hydrodynamique, le H11 présente les mêmes caractéristiques que le H4 avec un re-largage de sélénium suite au positionnement du niveau piézométrique dans les marnettes. Cette influence se fait par le bas avec la remontée du niveau piézométrique et les oscillations des niveaux dynamique et statique.

Le forage H11 a été exécuté sur une zone de faille orientée NE-SW ; cette faille se démarque par sa caractéristique à faciliter les écoulements d'où l'importante production des eaux du champ captant Houplin-Ancoisne. En même temps, la structure géologique se caractérise par la présence d'autres failles de direction N110-N130°. Ces orientations se distinguent par leur influence sur les écoulements et par leur rôle écran par endroits. En effet, leurs jeux décrochants dextres avec une composante légèrement verticale leur confère ce rôle. En reconstituant le toit de la craie, les linéaments structuraux existants trouvent parfois une logique morphologique. Néanmoins, l'exploitation de cette carte reste très limitée (**Figure 6. 30**).

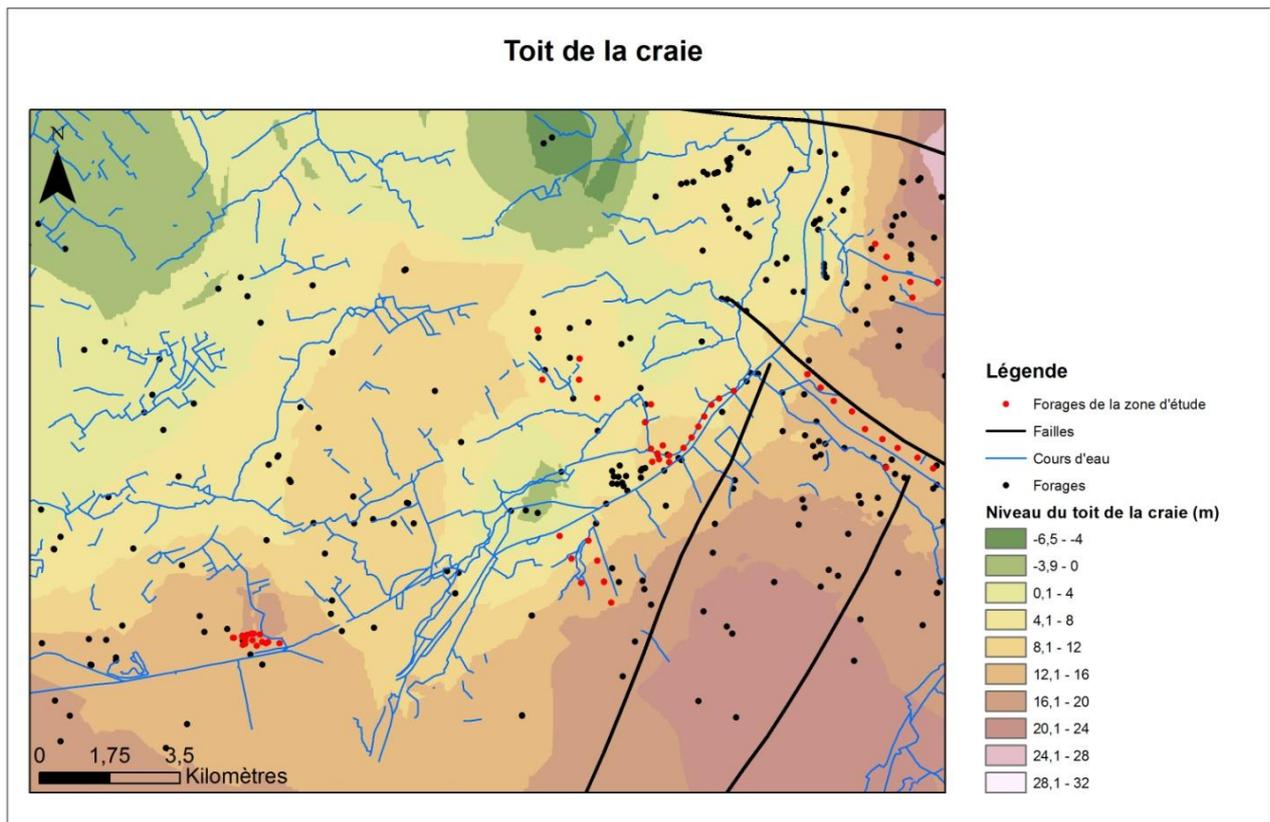


Figure 6. 30 : Morphologie du toit de la craie

Parmi ces failles qui traversent le site d'étude figure la faille de Seclin. Celle-ci se dédouble avec un bras qui se dessine légèrement au sud de H11 continuant vers le NW en passant au sud du A12 (en isolant l'ensemble se trouvant plus au nord (A12, A13 et A14)). Il est probable que les écoulements préférentiels le long de cet axe s'effectuent avec un apport d'eau SE vers le NW. Ceci est dû à une autre faille, ce qui explique le rapprochement au niveau chimisme entre le A12 et le H11. Ainsi ce rapprochement se confirme par leur positionnement dans le même pôle, des taux de sélénium élevés, milieux réducteurs (faibles taux d'oxygène dissous), une signature isotopique proche. Par contre, l'écart important au niveau (As, Cd, SO₄, Fe (plus élevés dans le A12)) peut s'expliquer par un apport anthropique possible en provenance de la surface.

Pour distinguer les autres linéaments structuraux affectant les formations du secteur, nous avons étudié la carte géologique de Carvin (1/50 000), les coupes géologiques du BRGM (1277 : direction Don-Annoeulin, la coupe d'Annoeulin), les travaux de Youssouf (1973) et les lignes de partage des eaux de la carte piézométrique. En synthèse, nous présentons dans ce qui suit le schéma structural du secteur d'étude intégrant l'ensemble des directions relevées ainsi que les formations géologiques à l'affleurement (**Figure 6. 31**).

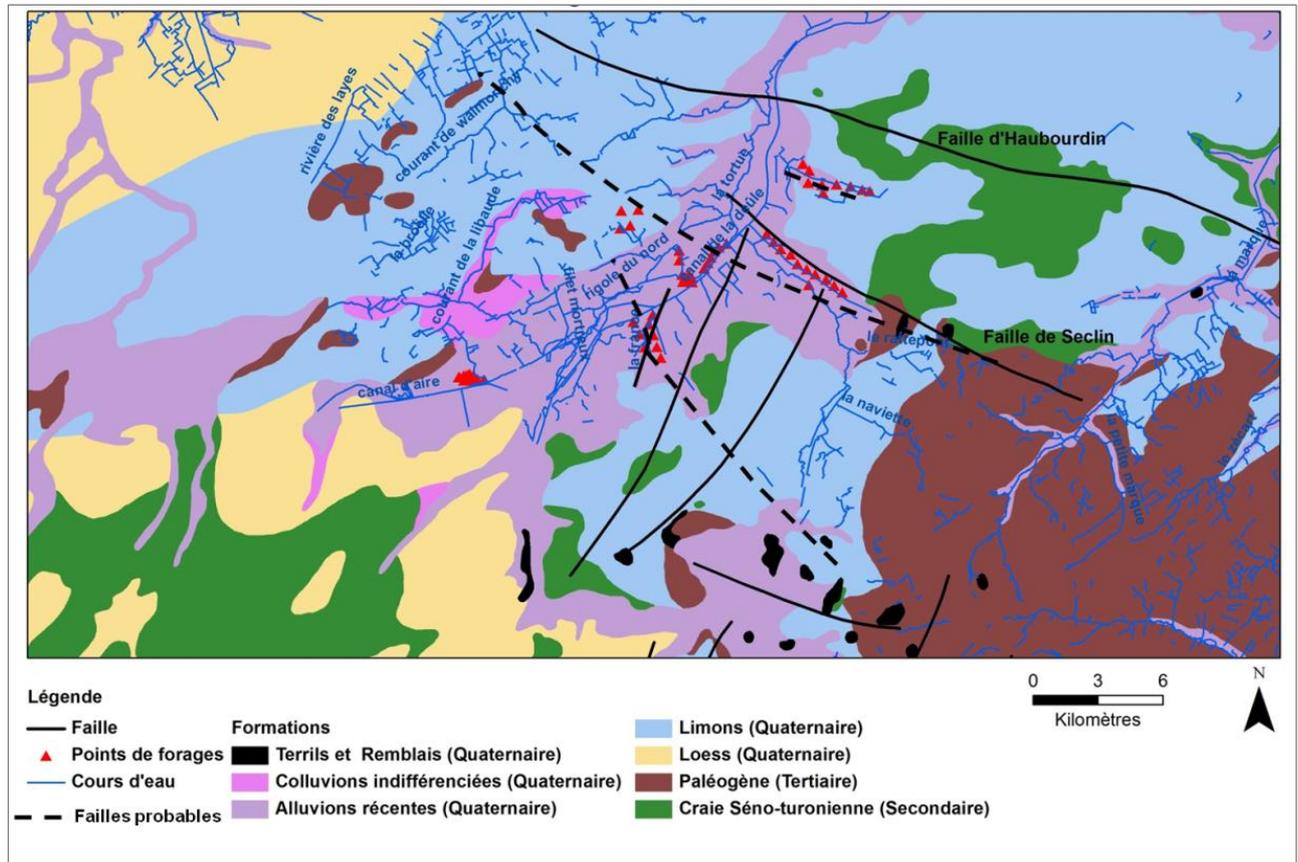


Figure 6. 31 : carte géologique du secteur d'étude avec les failles probables

6.4. Modèle conceptuel de la mobilisation du sélénium dans le sud de Lille

A travers les relations constatées pour chaque champ captant entre les concentrations en sélénium dans les eaux de la nappe et l'hydrodynamique de la nappe de la craie, il en ressort des relations justifiant les re-largages du sélénium de manière contrastée. Chaque cas se distingue par sa singularité d'un point de vue géologie locale et conditions d'exploitation de l'ouvrage. La mobilisation du sélénium peut être associée soit à la recharge de la nappe par les eaux d'infiltration transitant à travers les niveaux riches en sélénium par oxydation et lessivage (par le haut), soit par l'oxydation du milieu suite aux fluctuations de la nappe (par le bas). Ces différents phénomènes peuvent être résumés dans le schéma ci-dessous (Figure 6. 32).

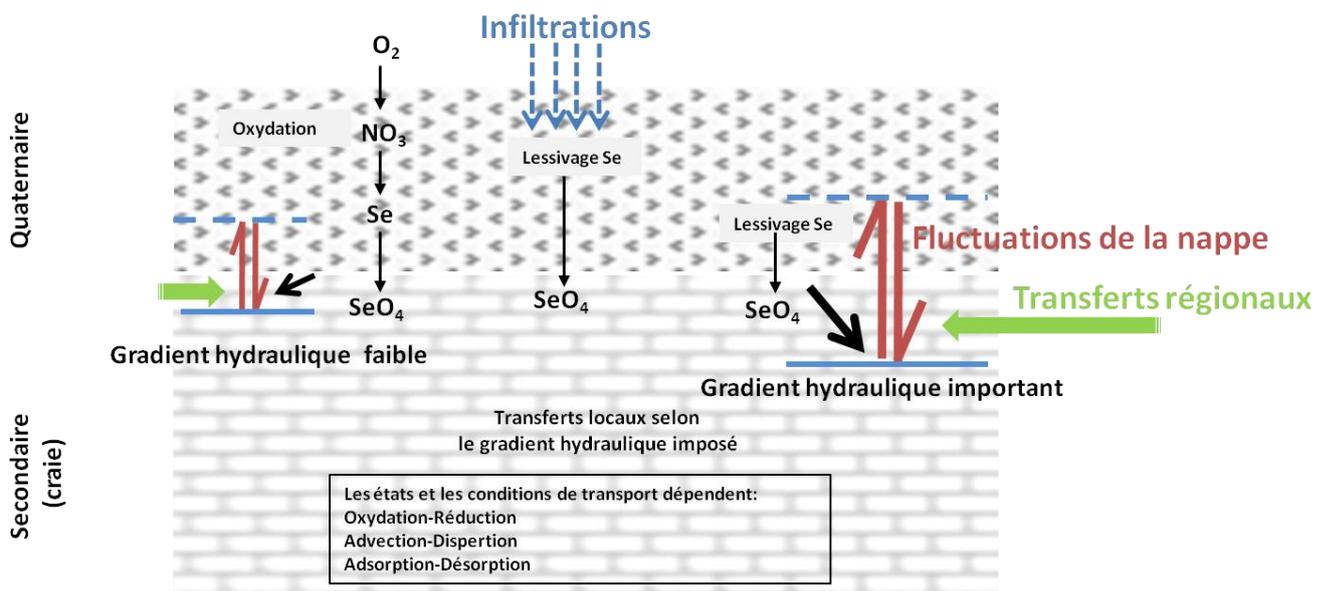


Figure 6. 32 : Schéma conceptuel de la mobilisation du sélénium vers la nappe

Pour illustrer les différents cas de figure, il sera détaillé dans ce qui suit les phénomènes opérant dans chaque champ étudié.

Le cas du champ captant des Ansereuilles :

Ce champ captant est marqué par sa diversité lithologique avec différents types de matériaux, une surexploitation des forages et un environnement marqué par la proximité de la Deûle et de la Tortue. Le re-largage de sélénium dans ce système est lié (Figure 6. 33):

- à une influence essentiellement lors des remontées de la nappe qui lessive les horizons riches en Se,
- des mouvements répétitifs et brusques du niveau piézométrique induisant des changements au niveau des conditions d'oxydo-réduction,
- à une influence des importants gradients hydrauliques (cône de dépression) provoquant des transferts latéraux des eaux (du IV^{aire} vers le II^{aire} et du III^{aire} vers le II^{aire} via le IV^{aire})

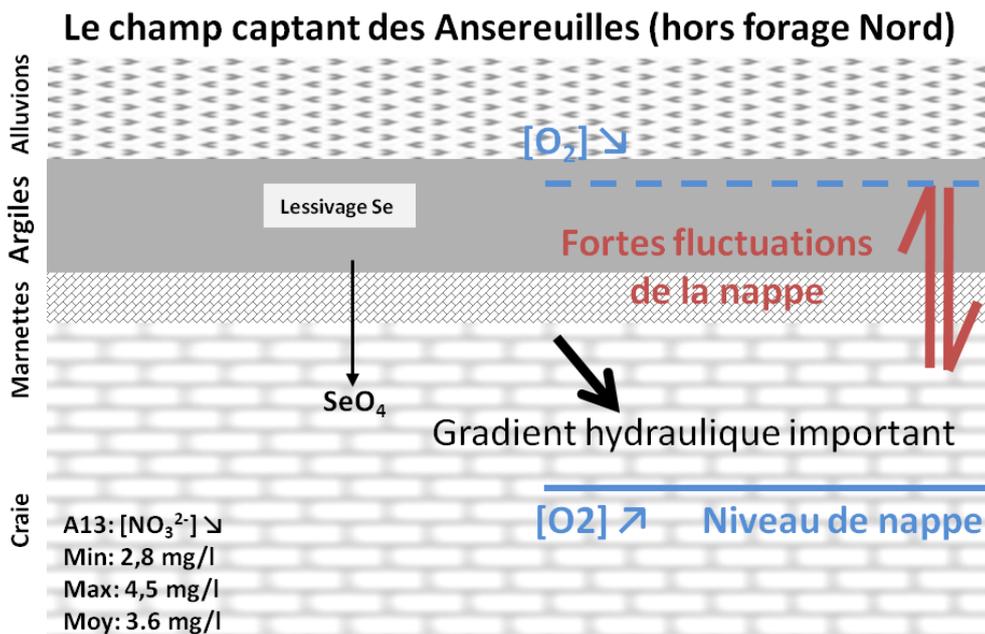


Figure 6. 33 : Système de fonctionnement de re-largage du sélénium dans le champ captant des Ansereuilles (hors forage Nord)

Les forages sous couverture tertiaire montrent quant à eux des teneurs en sélénium très basses.

Le cas du champ captant d’Emmerin :

La lithologie dénote une présence importante des marnettes avec une faible couverture alluviale, ainsi qu’une forte influence de la surface. Cela se traduit essentiellement, par un re-largage du sélénium lié au transit des eaux d’infiltration récente chargées en nitrates (**Figure 6. 34**).

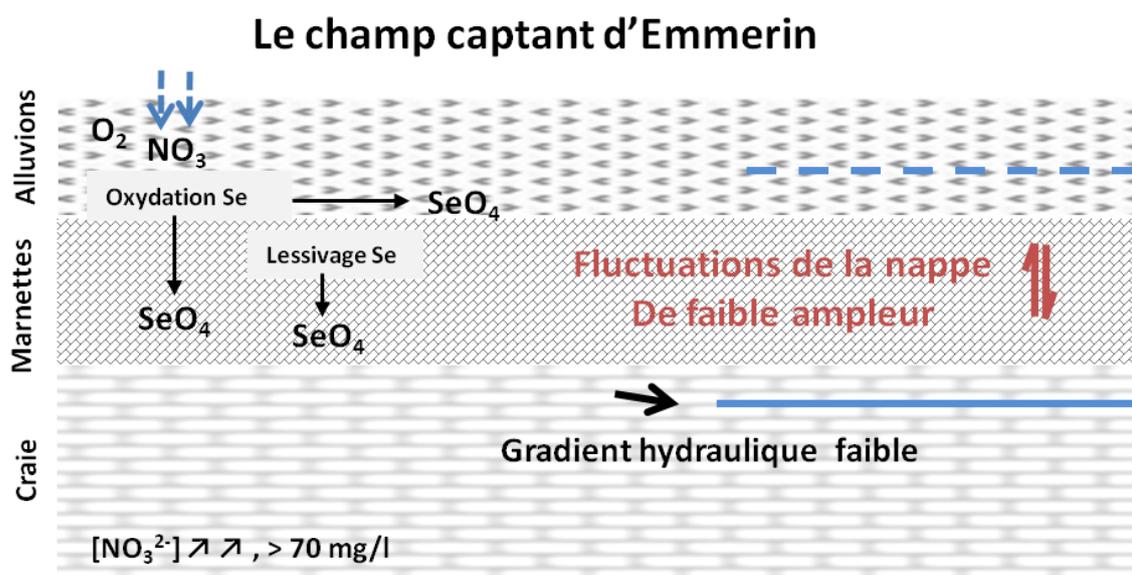


Figure 6. 34 : Système de fonctionnement de re-largage du sélénium dans le champ captant d’Emmerin

Le cas du champ captant de Salomé :

La géologie de ce champ captant se caractérise par une variabilité lithologique spatiale avec des sables et des argiles et une forte puissance des marnettes. Les forages ne montrent pas de relation évidente entre le re-largage et le positionnement des niveaux piézométriques. Ce transfert existe localement mais son ampleur reste limitée (Figure 6. 35).

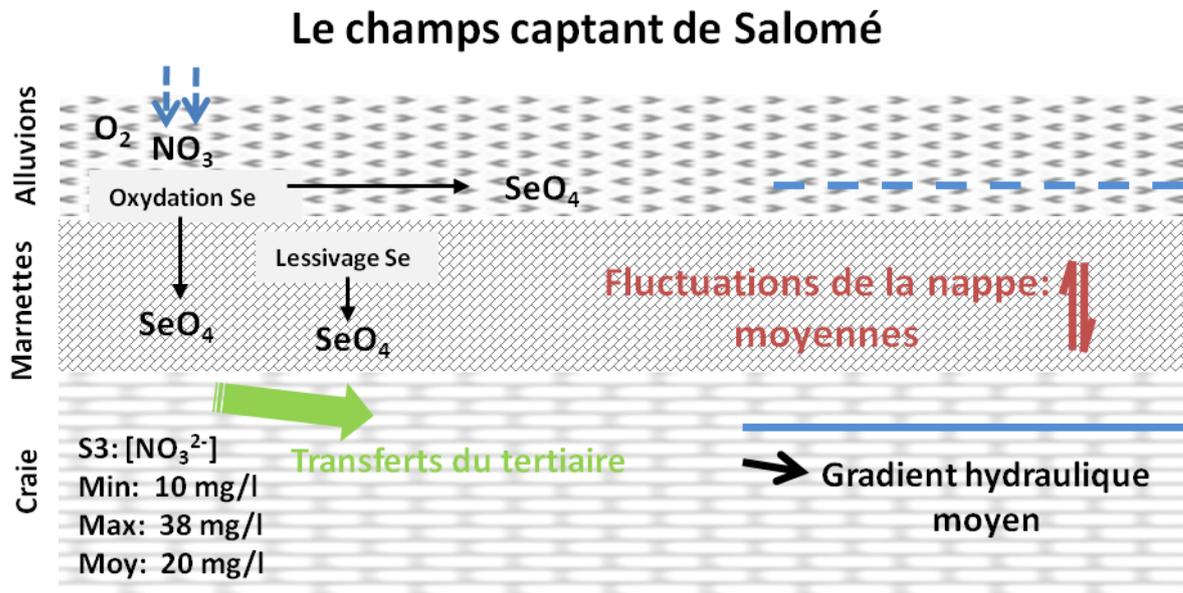


Figure 6. 35 : Système de fonctionnement de re-largage du sélénium dans le champ captant de Salomé

Le site est sous influence de la surface avec une infiltration qui doit mobiliser dans les proportions faibles le sélénium lors de transit dans le milieu non saturé.

Une relation avec les eaux provenant de la nappe des sables d'Ostricourt, des sables et des argiles du Landénien, reste la plus marquée.

Le cas du champ captant d'Houplin-Ancoisne :

Le quaternaire est marqué par une diversité géologique avec une présence discontinue des argiles. Cette configuration conduit à considérer deux cas de figure dans ce champ captant. La présence des argiles se traduit par une influence unique par les fluctuations de la nappe ; tandis que son absence légitime la coexistence des deux phénomènes l'oxydation par le haut et le lessivage (Figure 6. 36).

Ce site est marqué par des interdépendances entre les forages se traduisant par des transferts latéraux de moyenne ampleur par rapport au site des Ansereuilles. A cela s'ajoutent, les mélanges d'eaux riches en nitrates provenant du côté d'Emmerin (Figure 2.11).

Le H11 bénéficie d'une position particulière en raison de la présence de la faille de Seclin (second bras) et de la faille du direction N030, en plus d'un apport des eaux portant une signature tertiaire (argiles et sables).

Le champs captant de Houplin-Ancoisne

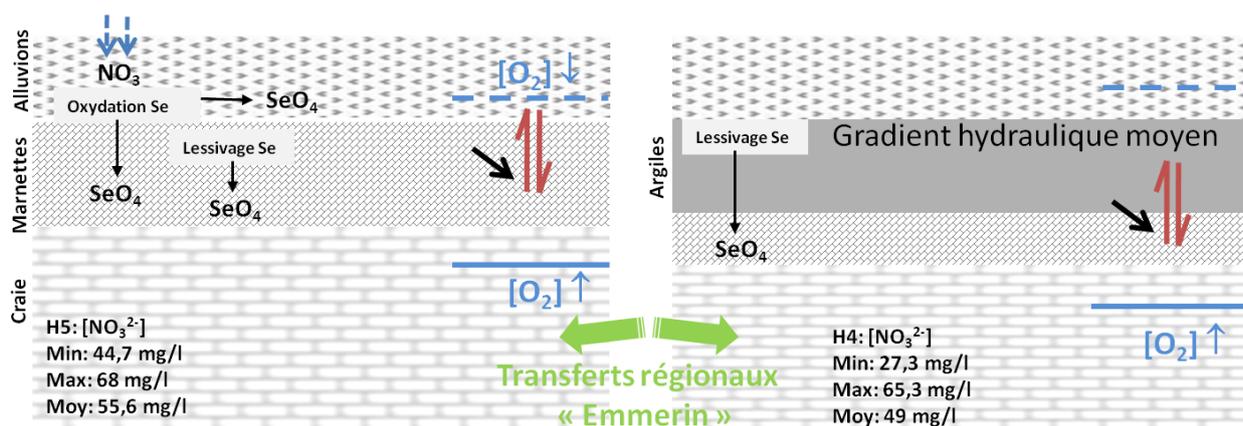


Figure 6. 36 : Système de fonctionnement de re-largage du sélénium dans le champ captant de Houplin-Ancoisne

D'un autre côté, la présence des cours d'eau et en particulier celle de la Deûle a une conséquence sur la qualité des eaux souterraines à proximité. Surtout des relations de drainage entre la Deûle et la nappe souterraine sont démontrées par Darmendrail et al. (1986). Pour autant, les eaux de surface restent faiblement concentrées en sélénium. Cependant, les sédiments tapissant le fond des cours d'eau sont très riches en sélénium en raison de l'accumulation des polluants issus de l'activité humaine (industrie, agriculture, urbanisation) et de lessivage des sols naturels. Les concentrations mesurées dans ces sédiments sont très élevées (entre 2.1 à 15.8 ppm). Mais, malgré leur potentiel de pollution, la mobilisation du sélénium reste très difficile à cause des conditions géochimiques défavorables.

Par ailleurs, Darmendrail (1987) a mis en évidence des zones à proximité de la Deûle avec une présence de Fe^{2+} dans les eaux de la craie. L'auteur a relié cette présence au développement des zones réductrices situées à proximité du canal mais aussi aux valeurs plus basses en Eh. Cela se traduit par la réduction de Mn^{4+} (en Mn^{2+}), d'où un re-largage possible des métaux lourds toxiques.

Des mécanismes géochimiques sont susceptibles d'être impliqués dans l'effet filtre des berges. Ainsi la mobilité des polluants est en fonction de l'adsorption/désorption, la précipitation/dissolution, la coprécipitation, la complexation et la diffusion. Ceci va créer trois zones : zone de rétention, zone de biodégradation et zone réduite. Dans cette dernière se succèdent des réactions d'oxydo-réduction (**Figure 6. 37**).

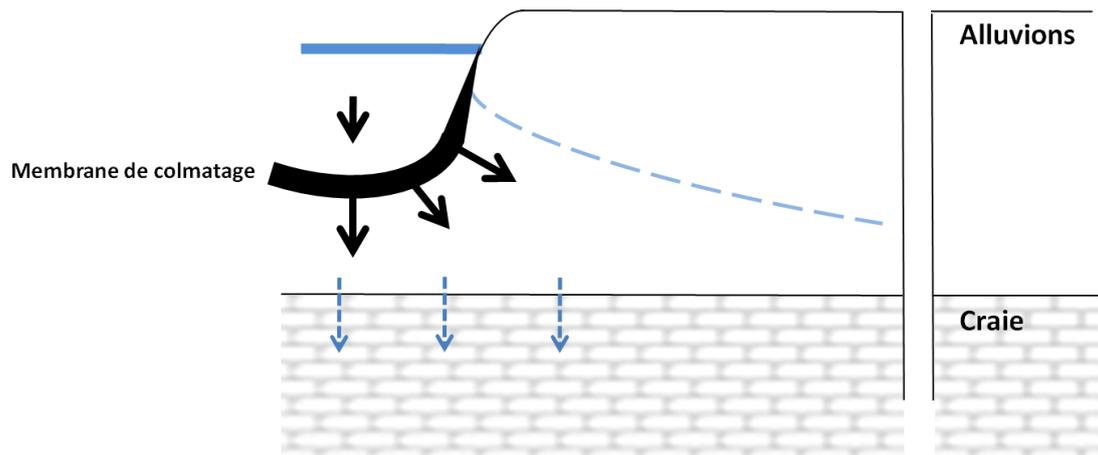


Figure 6. 37 : Description schématique des relations nappe-rivière

Le cas de la Deûle, malgré une étude détaillée menée par Darmendrail, ne permet pas d'affirmer la mobilisation du sélénium vers la nappe, encore moins sa quantification.

Conclusion générale

Ce travail avait comme objectif de déterminer les origines du sélénium en solution dans la nappe de la craie exploitée dans le Sud de Lille en mettant en place une stratégie de contrôle de la présence du sélénium dans l'eau exploitée. Une méthodologie intégrant l'ensemble des aspects de l'origine naturelle et anthropique du sélénium et la détermination des mécanismes hydrauliques et des processus chimiques contrôlant la mobilisation de l'élément.

L'aquifère de la craie est considéré comme un milieu relativement homogène avec des variabilités spatiales à grande échelle.

Dans le secteur d'étude, malgré l'étroitesse de sa superficie, les rapports binaires entre Ca/Sr et Mg/Sr révèlent trois influences majeures sous formes de trois pôles. Elles sont ainsi identifiées :

- pôle caractéristique des formations tertiaires (sables landéniens et argiles yprésiennes)
- pôle carbonaté des craies séno-turonniennes
- pôle caractéristique des eaux captives de la nappe de la craie sous couverture tertiaire et des eaux des sables d'Ostricourt.

Cette répartition en trois pôles va déterminer des influences par interactions eau-roche. Le couplage aux analyses isotopiques dont les rapports en strontium $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et la datation des eaux par CFC et SF_6 montrent des mélanges d'eau évoluant entre un pôle A26 (0.707887) avec des eaux les plus anciennes et un pôle Emmerin (0.708457) avec des eaux les plus récentes (âge moyen après 2000). Les analyses isotopiques de soufre et oxygène des sulfates suggèrent un enrichissement isotopique avec une diminution des concentrations en sélénium. Dans les milieux réducteurs, le sélénium majoritairement présent est de type élémentaire. Ce sont les phénomènes de précipitation et de dissolution des sulfures des phases solides qui contrôlent les concentrations du sélénium présent. Dans les conditions oxydantes, l'apport de l'oxygène gouverne l'apport en sélénium.

Les analyses chimiques et les extractions sélectives du sélénium appliquées aux échantillons prélevés sur la totalité dans la colonne lithostratigraphique du secteur (de la craie sénonienne aux limons et alluvions quaternaires) dévoilent une répartition différenciée en sélénium. Ainsi, les taux les plus élevés sont mesurés dans les marnettes (4 ppm), les argiles yprésiennes (4.87 ppm), les alluvions (4.8 ppm) et les limons (4.1 ppm) alors que la craie sénonienne ne décèle pas de sélénium. Les sédiments des cours d'eau présentent des taux en sélénium les plus élevés (entre 2.1 à 15.8 ppm).

Sur la base des enseignements tirés des résultats précédents et des interprétations de l'état du milieu aqueux, ces fortes concentrations du sélénium dans les matériaux rocheux impactent la qualité de la nappe par des modes de circulation des eaux dans les différents milieux saturés et non saturés. Dans le milieu saturé, l'infiltration des eaux de surface et les battements de la nappe en mode lent (variation annuelle) et en mode rapide (effet de pompage) sont des phénomènes majeurs de mobilisation du sélénium tandis qu'au sein même

du milieu saturé ces modes se résument aux transferts latéraux consécutifs aux forts gradients hydrauliques de la nappe, des interdépendances entre les forages et les transferts entre secteur par écoulement. Néanmoins, la complexité de l'élément sélénium, du milieu et de ses conditions de mobilisation sous influence de pompages rendent difficile la compréhension des phénomènes mis en jeux.

La caractérisation de la mobilisation du sélénium en fonction de champ captant est une démarche cependant nécessaire pour mieux appréhender le système à petite échelle.

- Dans le champ captant d'Emmerin, le re-largage du sélénium est lié au transit des eaux d'infiltration récentes chargées en nitrates.
- Au niveau des Ansereuilles, le re-largage de sélénium dans ce système est fortement dépendant de l'influence de la remontée de la nappe qui lessive les horizons riches en sélénium. Ce mécanisme s'appuie sur les variations répétitives et brusques du niveau piézométrique induisant des changements au niveau des conditions d'oxydo-réduction. Les forages sous couverture tertiaire (sable Landénien) montrent des teneurs en sélénium très basses, suite aux conditions réductrices, favorables à l'immobilisation du sélénium.
- Les variations lithologiques à Houplin-Ancoisne déterminent un système double. La présence des argiles se traduit par une influence unique par les fluctuations de la nappe par le bas ; tandis que son absence légitime la coexistence des deux phénomènes : infiltration des eaux pluviales et remontée de nappe. A cela s'ajoute les interconnexions entre les forages et l'influence des eaux d'Emmerin par écoulement gravitaire. Le H11 bénéficie d'une position particulière marquée par deux directions de failles et la proximité des affleurements Tertiaires.
- A Salomé, le re-largage de sélénium serait fortement influencé par les transferts des eaux provenant de la nappe des sables d'Ostricourt en contact avec les argiles de Louvil. Les transferts verticaux et latéraux restent plausibles mais de moindre ampleur.

Il apparait de manière manifeste que l'origine du sélénium est essentiellement naturelle dans les formations tertiaires et dans les formations quaternaires, ce qui va contrôler sa répartition spatiale dans les différents niveaux rocheux. Ainsi les caractéristiques du milieu et de les conditions naturelles et d'exploitation qui impactent la dynamique de la nappe et conditionnent sa mobilisation. A ceci, il faut ajouter les transferts entre forages et l'impact de l'infiltration de la recharge

Pour autant, il ne faut pas négliger les activités anthropiques de surface qui peuvent contribuer directement par un apport en sélénium et/ou indirectement en faisant intervenir les nitrates soit par oxydation ou en retardant la réduction du sélénium. A ceci s'ajoute l'apport possible des sédiments des cours d'eau.

Ces travaux de recherche permettent de mieux placer cette problématique dans son contexte complexe. D'importants résultats permettent d'ores et déjà de mieux comprendre les

variations du taux de sélénium dans les eaux de la nappe de la craie. A ce stade d'étude, plusieurs actions peuvent être avancées pour diminuer ces concentrations :

- Maintenir un milieu réducteur ;
- Intervenir sur les pompages pour limiter les variations importantes et brusques des niveaux piézométriques ;
- Eviter le contact de la nappe avec les niveaux riche en sélénium (marnettes et argiles) ;
- Contrôler les apports urbains et les amendements sur les champs captants de Salomé, Emmerin et Houplin-Ancoisne ;
- Contrôler les dépôts minéraux aux alentours des forages.

Ces préconisations nécessiteraient une validation par des protocoles de terrain élaborés et adaptés à chaque système déterminé. Dans le même esprit et pour élargir la compréhension des phénomènes d'interactions roche-eau, il est primordial d'établir :

- Une étude géophysique pour cartographier les lentilles argileuses au sein du champ captant de Houplin-Ancoisne ;
- Un protocole in situ avec des essais de pompages accompagnés d'analyses chimiques en continu. Ceci dans le but de comprendre la mise en solution des éléments chimiques polluants ;
- Un programme de recherche en couplant un travail laboratoire et terrain sur le plan de la faisabilité de la dépollution des sols (électromigration, électro-osmose,...).
- Une étude détaillée pour comprendre la relation Dêule-nappe d'un point de vue hydraulique et chimique.
- Un complément d'investigation permettant de déterminer le rôle des bactéries.

Bibliographie

Données fournies par les différents producteurs : LMCU, EDN, Noréade.

- ADEME, 2007. BILAN DES FLUX DE CONTAMINANTS ENTRANT SUR LES SOLS AGRICOLES DE FRANCE MÉTROPOLITAINE :Bilan qualitatif de la contamination par les éléments tracés métalliques et les composés tracés organiques et application quantitative pour les éléments tracés métalliques AEAP, Agence de l'eau Artois-Picardie
- Afzal, S., Younas, M. et Ali, K., 2000. Selenium speciation studies from Soan-Sakesar valley, Salt Range, Pakistan
Water Int., 25: 425-436.
- Aiuppa, A. et al., 2000. Mobility and fluxes of major, minor and trace metals during basalt weathering and groundwater transport at Mt. Etna volcano (Sicily). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(11): 1827-1841.
- Aiuppa, A. et al., 2006. Major ion bulk deposition around an active volcano (Mt. Etna, Italy). *Bulletin of Volcanology* 68: 255-265.
- Alfthan, G., Wang, D., Aro, A. et Soveri, J., 1995. The geochemistry of selenium in groundwaters in Finland. *Science of The Total Environment*, 162(2–3): 93-103.
- Aranyossy, J.-F., Njitchoua, R. et Zuppi, G.M., 1998. Input of environmental isotopes in the study of the recharge and the flow dynamic of aquifers, *Proceedings of the International Symposium in memory of Jean-Charles Fontes Paris, June 1st and 2nd 1995.*
- Araúz, I.L.C. et al., 2008. Study on the protective role of selenium against cadmium toxicity in lactic acid bacteria: An advanced application of ICP-MS. *Journal of Hazardous Materials*, 153(3): 1157-1164.
- Atkinson, R., Aschmann, S., Hasegawa, D., Thompson eagle, E. et Frankenberger, W., 1990. Kinetics of the atmospherically important reactions of dimethyl selenide. *Environ Sci Technol* 24: 1326-1332.
- Auclair, G., 1988. Processus de métallogénèse dans les amas sulfures océaniques; contribution à l'étude du comportement des éléments chalcophiles dans les processus hydrothermaux, université de Bretagne occidentale.
- Ayraud, V., 2005. Détermination du temps de résidence des eaux souterraines: application au transfert d'azote dans les aquifères fracturés hétérogènes, Université de Rennes 1, Rennes.
- Bailey, R.T., Cody, B.M. et Gates, a.T.K., 2009. Mobilization and reactive transport of selenium in a stream-aquifer system: From field monitoring toward remediation modeling. In: In J. Ramirez, P.o.t.X.A.G.U.H.D., Fort Collins, CO. (Editor), *Hydrology days 2009.*
- Bailey, R.T., Hunter, W.J. et Gates, T.K., 2012. The Influence of Nitrate on Selenium in Irrigated Agricultural Groundwater Systems. *J. Environ. Qual.*, 41(3): 783-792.
- Baize, D. et al., 2010. Les éléments en traces dans les sols agricoles du Nord-Pas-de-Calais, I. Étude et cartographie des teneurs des horizons de surface. *Etude et Gestion des Sols*, , 17: 213-237.
- Bajaj, M., Eiche, E., Neumann, T., Winter, J. et Gallert, C., 2011. Hazardous concentrations of selenium in soil and groundwater in North-West India. *Journal of Hazardous Materials*, 189(3): 640-646.
- Balistreri, L.S. et Chao, T.T., 1987. Selenium Adsorption by Goethite1. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51(5): 1145-1151.
- Barron, E. et al., 2012. Selenium exposure in subjects living in areas with high selenium concentrated drinking water: Results of a French integrated exposure assessment survey. *Environment International*, 40(0): 155-161.
- Bataillard, P. et al., 2008. Mobilité des éléments-traces dans un anthroposol développé sur des sédiments de curage fortement contaminés. I. Migration à l'échelle du profil. *Etude et Gestion des Sols*, 15: 7-18.
- Bataillard, P. et al., 2010. Mobilité des éléments-traces dans un anthroposol développé sur des sédiments de curage fortement contaminés. II. Mise en évidence des associations d'éléments

- par des techniques spectroscopiques sur lames minces. *Etude et Gestion des Sols*, 17(3-4): 239 à 254.
- Baudat Longchambon, A., 1990. Redécouverte d'un oligoélément : état actuel de nos connaissances sur le sélénium, Univ. Clermond-Ferrand 1, 212 p. pp.
- Benjamin, M.M., 1983. Adsorption and surface precipitation of metals on amorphous iron oxyhydroxide. *Environ. Sci. Technol.*, 17: 686-692.
- Bermond, A.P., 1992. Thermodynamics applied to the study of the limits of sequential extraction procedures used for the speciation of trace elements in sediments and soils. *Environmental Technology*, 13(12): 1175-1179.
- Bernard, D., 1979. Contribution à l'étude hydrogéochimique de la nappe de la craie dans le nord de la France. Etat et acquisition du chimisme de l'eau. Thèse de l'Université de Lille. Rapport BRGM/79-SGN-245-NPC.
- Bernard, D., 2007. Contribution à la minéralisation naturelle et anthropique de la nappe de la craie dans le Nord de la France. HDR.
- BERNARD, D. et MAILLOT, H., 1991. Perspectives de l'exploitation des champs captants à la nappe de la craie de la communauté urbaine de Lille. prospection et restauration. Soc. Hydr. de France, XXI journée de l'hydraulique Sophia Antipolis.
- Berner, E.K. et Berner, R.A., 1987. The global water cycle. *Geochemistry and environment*. Prentice-Hall. 397.
- Birrolleau, A., 1987. Arsenic et sélénium dans les sédiments hydrothermaux, L'UNIVERSITE DE RENNES U.E.R. ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE
- Bleiman, N. et Mishael, Y.G., 2010. Selenium removal from drinking water by adsorption to chitosan-clay composites and oxides: Batch and columns tests. *Journal of Hazardous Materials*, 183(1-3): 590-595.
- Bosch, B., Caulier, P. et Talbot, A., 1980. Etude préliminaire à la réalisation de forages dans la nappe du calcaire carbonifère. Rapport BRGM/80-SGN-689-NPC.
- Breyneart, E.C., Bruggeman, C. et Maes, A., 2008. XANES-EXAFS analysis of Se solid-phase reaction products formed upon contacting Se(IV) with FeS₂ and FeS *Environ. Sci. Technol.*, 42: 3585-3601.
- BRGM, Système d'information pour la gestion des eaux souterraines en Nord-Pas de Calais.
- BRGM et BURGEAP, 1983. Champs Captants d'Err merin et Houplin Ancoisne - 1 phase - Note BRGM 83 NPC 17.
- BRGM et BURGEAP, 1984. Champs captants d'Emmerin et Houplin Ancoisne - 2" phase - Rapport BRGM 84 AGI 190 NPC.
- Broadley, M.R. et al., 2006. Biofortification of UK food crops with selenium. *Proc. Nutr. Soc.* , 65: 169-181.
- Bruggeman, C., Maes, A. et Vancluysen, J., 2007. The interaction of dissolved Boom Clay and Gorleben humic substances with selenium oxyanions (selenite and selenate). *Applied Geochemistry*, 22(7): 1371-1379.
- Bruggeman, C., Maes, A., Vancluysen, J. et Vandemussele, P., 2005. Selenite reduction in Boom clay: Effect of FeS₂, clay minerals and dissolved organic matter. *Environmental Pollution*, 137(2): 209-221.
- Brusca, L. et al., 2001. Geochemical mapping of magmatic gas-water-rock interactions in the aquifer of Mount Etna volcano. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 108(1-4): 199-218.
- Bujdos, M., Kubová, J. et Streško, V., 2000. Problems of selenium fractionation in soils rich in organic matter. *Analytica Chimica Acta*, 408: 103-109.
- Cabaraux, J.F., Hornick, J.L., Istasse, L. et Dufrasne, I., 2004. Impact de différents modes d'apport alimentaire de sélénium sur le statut en sélénium plasmatique chez le bovin. *Renc. Rech. Ruminants*, 11: 59-62.
- Calabrese, S. et al., 2011. Atmospheric sources and sinks of volcanogenic elements in a basaltic volcano (Etna, Italy). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(23): 7401-7425.

- Caous, J.Y., 2003. impact de l'activité industrielle sur la qualité de la nappe de la craie (champs captants du sud de Lille -59). Etat initial des connaissances géologiques et hydrogéologiques. BRGM/RP-52180-fr.
- Carter, D.L.a.R., C.W. and Brown, M.J. , 1972. Effect of Phosphorus Fertilization on the Selenium Concentration in Alfalfa (*Medicago sativa*). . Soil Science Society of America Proceedings., 36(4): 624-628.
- Cary, E.E. et Gissel-Nielsen, G., 1973. Effect of fertiliser anions on the solubility of native and applied selenium in soil. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 37: 590-593.
- Catteau, R., 2011. Evaluation des risques de pollution de la nappe de la craie suite à un dragage des sédiments de la Deûle, Eaux du nord et Université Lille 1, Lille.
- Césarini, J.P., 2004. le sélénium, actualités, 145 pp.
- Chabart, M. et Gourcy, L., 2006. Origine des anomalies en sélénium dans les captages d'AEP du département de la marne première approche, rapport final, BRGM/RP-54939-FR.
- Chabroulet, c., 2007. Etude de la remobilisation d'éléments traces à partir d'un sol de surface contaminé: influence du vieillissement de la matière organique du sol sur la remobilisation du sélénium, Joseph Fourier-Grenoble I, Grenoble, 234 pp.
- Chao, T.T. et Sanzalone, R.F., 1989. Fractionation of Soil Selenium by Sequential Partial Dissolution. Soil Sci. Soc. Am. J., 53(2): 385-392.
- Cheng, Y. et Qian, P., 1990. The effect of selenium-fortified table salt in the prevention of Keshan disease on a population of 1.05 million. Biomedical and environmental sciences 3: 422-428.
- Chery, L., coord., 2006. BRGM, Guide technique : qualité naturelle des eaux souterraines « méthodes de caractérisation des états de référence des aquifères français. .
- Clark, I. et Fritz, P., 1998. Environmental isotopes in hydrogeology. Lewis Publisher.
- Claypool, G.E., Holser, W.T., Kaplan, Y.R., Sakai, H. et Zak, I., 1980. The age of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. Chemical Geology, 28: 199-260.
- Conde, J.E. et Sanz Alaejos, M., 1997. Selenium Concentrations in Natural and Environmental Waters. Chemical review, 97(1979-2003).
- Coplen, T.B. et al., e., 2002. International union of pure and applied chemistry inorganic, chemistry division, Commission on atomic weights and isotopic abundances subcommittee on natural isotopic fractionation, isotope-abundance variations of selected elements. IUPAC technical report. Pure appl. Chem., 74(10): 1987–2017.
- Coppin, F., Chabroulet, C., Martin-Garin, A., Balesdent, J. et Gaudet, J., 2006. Methodological approach to assess the effect of soil ageing on selenium behavior: first results concerning mobility and solid fractionation of selenium. Biology and Fertility of Soils, 42: 379-386.
- Coughtrey et al., e., 1983.
- Darcheville, O. et al., 2008. Aqueous, solid and gaseous partitioning of selenium in an oxic sandy soil under different microbiological states. Journal of Environmental Radioactivity, 99(6): 981-992.
- Darmendrail, D., Legrand, J. et Ricour, J., 1986. Etude des possibilités de remobilisation de micropolluants métalliques dans un complexe eau de surface – eau souterraine : exemple du champ captant des Ansereuilles dans la vallée de la Deûle (Nord). Rapport BRGM 86-SGN-611-NPC.
- De Vos, W. et al., 2006. Geochemical Atlas of Europe : Part 2 : Interpretation of geochemical maps, additional tables, figures, maps, and related publications. Geological Survey of Finland, Espoo, Finland.
- Deverel, S.J. et Fujii, R., 1988. Processes affecting the distribution of selenium in shallow groundwater in agricultural areas, Western San Joaquin Valley, California. . Water Resour. Res. , 24: 516-524.
- Deverel, S.J. et Gallanthine, S.K., 1989. Relation of salinity and selenium in shallow groundwater to hydrologic and geochemical processes, Western San Joaquin Valley, California. Journal of Hydrology, 109(1–2): 125-149.
- Dhillon, K.S. et Dhillon, S.K., 2003a. Distribution and management of seleniferous soils, Advances in Agronomy. Academic Press, pp. 119-184.

- Dhillon, K.S. et Dhillon, S.K., 2003b. Quality of underground water and its contribution towards selenium enrichment of the soil–plant system for a seleniferous region of northwest India. *Journal of Hydrology*, 272(1–4): 120-130.
- Dhillon, K.S., Rani, N. et Dhillon, S.K., 2005. Evaluation of different extractants for the estimation of bioavailable selenium in seleniferous soils of Northwest India. *Soil Research*, 43(5): 639-645.
- Dhillon, S.K., Dhillon, K.S., Kohli, A. et Khera, K.L., 2008. Evaluation of leaching and runoff losses of selenium from seleniferous soils through simulated rainfall. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 171(2): 187-192.
- Díaz, F.J., Benes, S.E. et Grattan, S.R., 2013. Field performance of halophytic species under irrigation with saline drainage water in the San Joaquin Valley of California. *Agricultural Water Management*, 118(0): 59-69.
- Duc, M. et al., 2003. Sorption of selenium anionic species on apatites and iron oxides from aqueous solutions. *Journal of Environmental Radioactivity*, 70(1–2): 61-72.
- Ducros, V. et Favier, A., 2004. Selenium metabolism EMC-endocrinologie 1: 19-28.
- Dufrenoy, R., Petit, V. et avec collaboration de Mardhel, V.e.X., D., 2010. Référentiel Hydrogéologique Français - BDLISA. Bassin Artois-Picardie. Années 3 et 4. Délimitation des entités hydrogéologiques de niveaux 1,2 et 3 en régions Nord-Pas de Calais et Picardie. Rapport d'étape. BRGM/RP-57520-FR.
- Dungan, R.S., Yates, S.R. et Frankenberger, W.T., 2003. Transformations of selenate and selenite by *Stenotrophomonas maltophilia* isolated from a seleniferous agricultural drainage pond sediment. *Environmental Microbiology*, 5(4): 287-295.
- EDN, 2007. Modélisations hydrodynamique et hydrodispersive des champs captant sud de lille.
- Elkin, E.M., 1982. Selenium and selenium compounds, Kirk Ophther encyclopaedia of Chemical Technology, Vol 20, 3rd Ed, Wiley-Interscience, New York, p575.
- Elrashidi, M.A., Adrianoand, D.C. et Lindsay, W.L., 1989. Solubility, speciation and transformations of selenium in soils. In: L. W. Jacobs (ed.) *Selenium in Agriculture and the Environment*. Soil Sci. Soc. Am., Madison, WI.
- Engberg, R.A., 1999. Selenium budgets for Lake Powell and the upper Colorado River Basin. . *J. Am. Water Resour. Assoc.* , 35: 771-786.
- EPA, 1977. U.S. Environmental Protection Agency. Manual of treatment techniques for meeting the interim primary drinking water regulations. Report No. EPA-600/8-77-005, Cincinnati, OH, May. p. 29.
- Fernández-Martínez, A. et Charlet, L., 2009. Selenium environmental cycling and bioavailability: A structural chemist point of view. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* 8: 81-110.
- Ferry, B., 1992. Parts des transformations chimiques naturelles et provoquées dans la nappe de la craie du Nord de la France.
- Floor, G.H., Calabrese, S., Román-Ross, G., D'Alessandro, W. et Aiuppa, A., 2011. Selenium mobilization in soils due to volcanic derived acid rain: An example from Mt Etna volcano, Sicily. *Chemical Geology*, 289(3–4): 235-244.
- Floor, G.H. et Román-Ross, G., 2012. Selenium in volcanic environments: A review. *Applied Geochemistry*, 27(3): 517-531.
- Fordyce, F., 2005. Selenium deficiency and toxicity in the environment. In *Essentials of Medical Geology*, London: Elsevier: 373-415.
- Frankenberger, W. et Karlson, U., 1994. Soil-management factors affecting volatilization of selenium from dewatered sediments. *Geomicrobiol J* 12(265-278).
- Froehlich, K., Rozanski, K. et Araguas Aragua, L., 1998. Isotope hydrology: Applied discipline in Earth sciences In: Christiane Causse, F.G. (Editor), *Proceedings of the International Symposium in memory of Jean-Charles Fontes* Paris, June 1st and 2nd 1995
- Gaillardet, J., Dupre, B. et Allegre, C.J., 1997. Chemical and physical denudation in the amazon river basin. *Chemical Geology*, 152: 141-173.

- Gaillardet, J., Dupre, B. et Louvat, P., 1999. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology*, 159: 3-30.
- Galan, P., Preziosi, P. et Triol, I., 1997. Antioxydants et prévention. *Cahiers de nutrition et de diététique*, 32(6): 359-370.
- Gates et al., e., 2009a.
- Gates, T.K. et al., 2009b. Assessing selenium contamination in the irrigated stream-aquifer system of the Arkansas River, Colorado. *Journal of Environmental Quality*, 38(6): 2344 - 2356.
- George, M.W., 2013. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries.
- Giammanco, S. et al., 1998. MAJOR AND TRACE ELEMENTS GEOCHEMISTRY IN THE GROUND WATERS OF A VOLCANIC AREA: MOUNT ETNA (SICILY, ITALY). *Water Research*, 32(1): 19-30.
- Giammanco, S., Ottaviani, M. et Veschetti, E., 2008. Temporal Variability of Major and Trace Element Concentrations in the Groundwaters of Mt. Etna (Italy): Effects of Transient Input of Magmatic Fluids Highlighted by Means of Cluster Analysis. In: Pérez, N., Gurrieri, S., King, C.-Y., Taran, Y. (Eds.), *Terrestrial Fluids, Earthquakes and Volcanoes: The Hiroshi Wakita Volume II*. Pageoph Topical Volumes. Birkhäuser Basel, pp. 2523-2547.
- Giammanco, S., Valenza, M., Pignato, S. et Giammanco, G., 1996. Mg, Mn, Fe, and V concentrations in the ground waters of Mount Etna (Sicily). *Water Research*, 30(2): 378-386.
- Gibney, M.J., S.A.L.-N., Cassidy, A. et Vorster, H.H., 2009. *Introduction to Human Nutrition*.
- Goldsmith, V.H., 1954. *Geochemistry*. Oxford University Press, London.
- Gomez-Ariza, J.L., Sanchez-Rodas, D., Morales, E., Herrgott, O. et Marr, I.L., 1999. Inorganic and Organic Selenium Compound Speciation with Coupled HPLC-MW-HG-AFS. *APPLIED ORGANOMETALLIC CHEMISTRY*, 13: 783-787
- Gourcy, L., 1994. fonctionnement Hydrogéo chimique de la cuvette lacustre du fleuve Niger (Mali): bilans et suivi de flux hydriques, particulaires et dissous et des flux de méthane, université de Paris-Sud, U.F.R. scientifique d'Orsay.
- Gourcy, L., 2011. Synthèse opérationnelle de l'étude de l'origine du sélénium et compréhension des processus dans les eaux souterraines du bassin Seine-Normandie. BRGM, RP-60061-FR.
- Gourcy, L. et Brenot, A., 2011. Multiple environmental tracers for a better understanding of water flux in a wetland area (La Bassée, France). *Applied Geochemistry*.
- Gourcy, L., Winckel, A. et Brugeron, A., 2009. Origine du sélénium et compréhension des processus dans les ??? du bassin Seine-Normandie. Rapport d'avancement BRGM/RP-57344-FR.
- Hagarova, I., Zemberyova, M. et Bajcan, D., 2005. sequential and single step extraction procedures used for fractionation of selenium in soil samples. *Chem. Pap*, 59: 93-98.
- Hamilton, S., 2004. Review of selenium toxicity in the aquatic food chain. *Science of the Total Environment* 326: 1-31
- Hartikainen, H., 2005. Biogeochemistry of selenium and its impact on food chain quality and human health. *J. Trace Elem. Med. Biol.*, 18: 309-318.
- Haudin, C.S., Renault, P., Hallaire, V., Leclerc-Cessac, E. et Staunton, S., 2007. Effect of aeration on mobility of selenium in columns of aggregated soil as influenced by straw amendment and tomato plant growth. *Geoderma*, 141(1-2): 98-110.
- Haygarth, P.M., 1994. Global importance and cycling of selenium. In: Frankenberger, W.T.a.B., S. (eds) (Ed.), *Selenium in the Environment.*, Marcel-Dekker, New York. , pp. 1-28.
- Haynes, W.M., Lide, D.R. et Bruno, T.J., 2012. *CRC Handbook of Chemistry and Physics 2012-2013*. CRC Press: 2664 pages.
- Hekinian, R. et Fouquet, Y., 1985. Volcanism and metallogenesis of axial and off-axial structures on the East Pacific Rise near 13°N. *Econ. Geol.*, , 80, 2: 221-249.
- Herbel, M.J., Blum, J.S., Oremland, R.S. et Borglin, S.E., 2003. Reduction of Elemental Selenium to Selenide: Experiments with Anoxic Sediments and Bacteria that Breathe Se-Oxyanions. *Geomicrobiology Journal*, 20(6): 587-602.
- Hingston, F.J., Atkinson, R.J., Posner, A.M. et Quirk, J.P., 1967. Specific adsorption of anions. *Nature*, 215(5109): 1459-1461.

- Hinkley, T.K., Lamothe, P.J., Wilson, S.A., Finnegan, D.L. et Gerlach, T.M., 1999. Metal emissions from Kilauea and a suggested revision of the estimated worldwide metal output by quiescent degassing of volcanoes. *Earth Planet Sci. Lett.* 170 (3):315-325.
- Hockin, S.L. et Gadd, G.M., 2003. Linked Redox Precipitation of Sulfur and Selenium under Anaerobic Conditions by Sulfate-Reducing Bacterial Biofilms. *Applied and Environmental Microbiology*, 69 (12): 7063-7072.
- Hu, X., Wang, F. et Hanson, M., 2009. Selenium concentration, speciation and behavior in surface waters of the Canadian prairies. *Sci Total Environ* 407: 5869-76.
- Jackson, M.L., Lim, C.H. et Zelazny, L.W., 1986. Oxides, hydroxides and aluminosilicates A. Klute (Ed.), *Methods of Soil Analysis, Part I - Physical and Mineralogical Methods*, American Society of Agronomy, Inc, USA 101-150.
- Kaye, T.H.L.e.G.W.C., 2010. *Tables of Physical and Chemical Constants*. General Books LLC: 96 pages
- Kim, S.S. et al., 2012. Effects of pH and anions on the sorption of selenium ions onto magnetite. *Journal of Environmental Radioactivity*, 104(0): 1-6.
- Kögel-Knabner, I. et al., 2008. Organo-mineral associations in temperate soils: Integrating biology, mineralogy, and organic matter chemistry. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 171: 61-82. .
- KRIBI, S., 2005. Décomposition des matières organiques et stabilisation des métaux lourds dans les sédiments de dragage. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 220 p.
- Kulp, T.R. et Pratt, L.M., 2004. Speciation and weathering of selenium in upper cretaceous chalk and shale from South Dakota and Wyoming, USA. . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(18): 3687-3701.
- Kumar, A.R. et Riyazuddin, P., 2011. Speciation of selenium in groundwater: Seasonal variations and redox transformations. *Journal of Hazardous Materials*, 192(1): 263-269.
- Labbé J.F et Christmann P., a.l.c.e.d.l.C.E.d.I.S.C., 2011. Panorama mondiale 2010 du marché du sélénium.
- Labbé, J.F., Christmann, P. et (CEIS), a.l.c.e.d.l.C.E.d.I.S., 2011. Panorama mondiale 2010 du marché du sélénium.
- Lagarde, J., 1995. *Initiation à l'analyse des données.* , Paris.
- LEDERER, J., 1986. Sélénium et vitamine E : les deux pompiers de l'organisme. .
- Lefevre, E., 2006. Etude de la minéralisation de la nappe de la craiesous pressions naturelles et anthropiques, application à la présence de l'azote, du soufre et du nickel dans les eaux souterraines., lille.
- Lemly, 1999.
- Lemly, A., 2002. *Selenium Assessment in Aquatic Ecosystems - a Guide for Hazard Evaluation and Water Quality Criteria*, Springer-Verlag, New York, 161 p.
- Lenz, M. et Lens, P.N.L., 2009. The essential toxin: The changing perception of selenium in environmental sciences. *Science of The Total Environment*, 407(12): 3620-3633.
- Lide, D.R., 2008. *Handbook of Chemistry and Physics*, 89th edition. CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, 2736 pp.
- Liu, X., Fattahi, M., Montavon, G. et Grambow, B., 2008. Selenide retention onto pyrite under reducing conditions. *Radiochimica Acta*, 96(8): 473-479.
- Lyons, G., Stangoulis, J. et Graham, R., 2003. High-selenium wheat: biofortification for better health. *Nutr. Res. Rev.* , 16: 45-60.
- Lyons, M.P., Papazyan, T.T. et Surai, P.F., 2007. *Selenium in Food Chain and Animal Nutrition: Lessons from Nature -Review-* Alltech, Inc., Nicholasville, Kentucky, USA.
- Marschner, B. et al., 2008. How relevant is recalcitrance for the stabilization of organic matter in soils? *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 171: 91-110. .
- Masscheleyn, P.H., Delaune, R.D. et Patrick, W.H., 1991a. Biogeochemical behavior of selenium in anoxic soils and sediments: An equilibrium thermodynamics approach. *Journal of Environmental*

- Science and Health . Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology, 26(4): 555-573.
- Masscheleyn, P.H., DeLaune, R.D. et Patrick, W.H.J., 1990. Transformations of selenium as affected by sediment oxidation-reduction potential and pH. *Environ. Sci. Technol.*, 24: 91-96.
- Masscheleyn, P.H., DeLaune, R.D. et Patrick, W.H.J., 1991b. Arsenic and selenium chemistry as affected by sediment redox potential and pH. *J. Environ. Qual.*, 20 522-527.
- Masscheleyn, P.H. et Patrick, W.H., 1993. Biogeochemical processes affecting selenium cycling in wetlands. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12(12): 2235-2243.
- Matamoros-Veloza, A., Newton, R.J. et Benning, L.G., 2011. What controls selenium release during shale weathering? *Applied Geochemistry*, 26, Supplement(0): S222-S226.
- Mayer, B., Feger, K.H., Giesemann, A. et Jager, H.J., 1995. Interpretation of sulfur cycling in 2 catchments in the black-forest (Germany) using stable sulfur and oxygen-isotope data. *Biogeochemistry*, 30(10): 31-58.
- Mégrien, C., Berger, G., Duermael, G. et et al, 1976. Alimentation en eau potable des villes nouvelles du sud-est de la région parisienne. Débits exploitables dans la nappe des calcaires de Champigny en Brie. Rapport BRGM/76-SGN-049-BDP. 87p.
- Meguellati, N., 1982. Mise au point d'un schéma d'extractions sélective des polluants métalliques associés aux divers es phases constitutives des sédiments, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 105 p. pp.
- Meybeck, M., 1986. Composition chimique des ruisseaux non pollués de France. *science géologiques, Bulletin* 39: 3-77.
- Mirbagheri, S.A., Tanji, K.K. et Rajae, T., 2008. Selenium transport and transformation modelling in soil columns and ground water contamination prediction. *Hydrological Processes*, 22(14): 2475-2483.
- Nakamaru, Y., Tagami, K. et Uchida, S., 2005. Distribution coefficient of selenium in Japanese agricultural soils. *Chemosphere* 58 (10) 1347-1354.
- Naveau, A., Monteil-Rivera, F., Guillon, E. et Dumonceau, J., 2007. Interactions of Aqueous Selenium (-II) and (IV) with Metallic Sulfide Surfaces. *Environmental Science & Technology*, 41(15): 5376-5382.
- Neal, R.H., 1995. Selenium, Heavy metals in soils, B. J. Alloway Eds, pp. 260-283.
- Neal, R.H., Sposito, G., Holtzclaw, K.M. et Traina, S.J., 1987. Selenite Adsorption on Alluvial Soils: I. Soil Composition and pH Effects¹. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51(5): 1161-1165.
- Négrel, P., Allègre, C.J., Dupré, B. et Lewin, E., 1993. Erosion sources determined by inversion of major and trace element ratios and strontium isotopic ratios in river: The Congo Basin case. *Earth and Planetary Science Letters*, 120(1-2): 59-76.
- Négrel, P. et Petelet-Giraud, E., 2005. Strontium isotopes as tracers of groundwater-induced floods: the Somme case study (France). *Journal of Hydrology* 305: 99-119.
- Négrel, P., Petelet-Giraud, E., Brenot, A., Millot, R. et Innocent, C., 2008. caractérisation isotopique et géochimique des masses d'eau dans le bassin Ardour-Garonne: interconnexions et hétérogénéités- CARISMEAU. rapport final. Tome 1: les outils isotopiques appliqués à la gestion des ressources en eau. exemple de la masse d'eau des sables infra-molassiques. Rapport BRGM/RP-56291-FR, 192p. 45 ill.
- Nicolli, H.B., Suriano, J.M., Peral, M.A.G., Ferpozzi, L.H. et Baleani, O.A., 1989. Groundwater contamination with arsenic and other trace-elements in an area of the Pampa, province of Córdoba, Argentina. . *Environ. Geol.: Water Sci.*, 14: 3-16.
- Nriagu, J., 1989. Occurrence and distribution of selenium. CRC Press, Florida.
- Oldfield, J.E., 1991. Some implications of selenium for human health. *Nutrition today* vol. 26, n° 4: p. 6.
- Oram, L.L., Strawn, D.G., Marcus, M.A., Fakra, S.C. et Möller, G., 2008. Macro- and Microscale Investigation of Selenium Speciation in Blackfoot River, Idaho Sediments. *Environ Sci Technol*, 42(18): 6830-6836.
- Oscar, A., 2010. impacts des cendres volatiles du terril des ansereuilles sur la qualité de l'eau, université lille 2, Lille.

- P.S. Rendell, G.E.B., a.J Cameron, 1980. Adsorption as a Control of Metal Concentrations in Sediment Extracts *Environ Sci Technol*, 14 (3): 314-318 pp.
- Patai, S. et Rappoport, Z., 1987. The Chemistry of organic selenium and tellurium compounds. Chemistry of functional groups. Chichester [England]. Wiley, New-York, Tome 1: 938 p. et tome 2: 934 p. pp.
- Peng, A., Yang, C., Rui, H. et Li, H., 1992. Study on the pathogenic factors of kashin-beck disease. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 35(2): 79-90.
- Pilon-Smits, E.H. et Quinn, C., 2010. Selenium Metabolism in Plants. In: Hell, R., Mendel, R.-R. (Eds.), *Cell Biology of Metals and Nutrients*. Plant Cell Monographs. Springer Berlin Heidelberg, pp. 225-241.
- Plant, J.A., Kinniburgh, D.G., Smedley, P.L., Fordyce, F.M. et Klinck, B.A., 2005. 9.02 - Arsenic and Selenium. In: Editors-in-Chief: Heinrich, D.H.K., K. Turekian (Ed.), *Treatise on Geochemistry*, vol 9: Environmental Geochemistry. Pergamon, Oxford, pp. 17-66.
- Plummer, L.N. et Friedman, L.C., 1999. Tracing and dating young groundwater. 134-99. USGS Fact Sheet
- Ponce de Leon, C.A., DeNicola, K., Bayon, M.M. et Caruso, J.A., 2003. sequential extractions of selenium soils from Stewart Lake: total selenium and speciation measurements with ICP-MS detection. *J. Environ. Monit.*, 5: 453-440.
- Porel, G., 1988. Transfert de soluté en aquifère crayeux: causes de modifications des résultats de traçages.
- Quevauviller, P.e.a., 1997. Certified reference materials for the quality control of EDTA- and acetic acid-extractable contents of trace elements in sewage sludge amended soils (CRMs 483 and 484). *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 357(6) 611-618.
- Rājan, S.S.S., Watkinson, J.H., 1976. Adsorption of Selenite and Phosphate on an Allophane Clay. *Soil Science Society of America Journal* 40: 51-54.
- Randhawa, N., Das, N., Jana, R. et 2012. Selenite adsorption using leached residues generated by reduction roasting-ammonia leaching of manganese nodules. *J Hazard Mater*, 241-242: 486-92.
- Rauret, G., 1998. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta*, 46(3): 449-455.
- Rauret, G.e.a., 2000. Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content. *Journal of Environmental Monitoring*. 2(3), 228-233.
- Ravoori, S. et al., 2010. Protective effects of selenium against DNA adduct formation in Inuit environmentally exposed to PCBs. *Environment International*, 36(8): 980-986.
- Rayman, M., 2000. The importance of selenium to human health. *Lancet* 2000, 356: 233-41.
- Reilly, C., 1996. *Selenium in Food and Health*, second edition. Springer.
- Rodier, J., Legube, B., Merlet, N. et Brunet, R., 2009. *L'analyse de l'eau - 9ème édition - Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer: Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer.*
- Roux, J.C., 2006. *Aquifères et eaux souterraines de France.*
- Saiki, M.K., Jennings, M.R. et May, T.W., 1992. Selenium and other elements in freshwater fishes from the irrigated San Joaquin valley, California. *Science of The Total Environment*, 126(1-2): 109-137.
- Salminen, R. et al., 2005. *Geochemical Atlas of Europe, Part 1, Background Information, Methodology and Maps*. Geological Survey of Finland, Espoo.
- Sanchez-Rodas, D., Corns, W.T., Chenb, B. et Stockwell, P.B., 2010. Atomic Fluorescence Spectrometry: a suitable detection technique in speciation studies for arsenic, selenium, antimony and mercury. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 25: 933-946.
- Scheinost, A.C. et al., 2008. X-ray absorption and photoelectron spectroscopy investigation of selenite reduction by FeII-bearing minerals. *Journal of Contaminant Hydrology*, 102(3-4): 228-245.
- Schnitzer, M., 1982. Organic matter characterization A.L. Page, R.H. Miller, D.R. Keeney (Eds.), *Methods of Soil Analysis, Part 2 - Chemical and Microbiological Properties (2nd ed)*, American Society of Agronomy, Inc, USA. 581-594.

- Schultz, T.R., Randall, J.H. et Wilson, L.G., 1976. Tracing sewage effluent recharge - Tucson, Arizona. *Ground Water*, 14: 463-470.
- Séby, F., 1994. Optimisation de méthodes analytiques pour la spéciation du sélénium inorganique dans les eaux et les sols. , thèse de l'Université de Pau et des Pays de l'Ardour.
- Séby, F., Potin-Gautier, M., Giffaut, E., Borge, G. et Donard, O.F.X., 2001. A critical review of thermodynamic data for selenium species at 25°C. *Chemical Geology*, 171(3-4): 173-194.
- Séby, F., Potin Gautier, M., Lespés, G. et Astruc, M., 1997. Selenium speciation in soils after alkaline extraction. *Science of The Total Environment*, 207(2-3): 81-90.
- Seiler, R., 1998. Prediction of lands susceptible to irrigation induced selenium contamination of water. CRC Press, New York.
- Sheppard M.I, S.M., 1995. Critical evaluation of selective extraction methods for soils and sediments, Third International Conference On Biogeochemistry of Trace elements, , Paris, France, pp. 69-97 pp.
- Simonoff, M. et Simonoff, G., 1991. Le sélénium et la vie. Masson, Paris.
- SIMONOFF M., S.G., 1991. Le Sélénium et la vie.
- Sokolova, Y.G. et Pilipchuck, M.F., 1973. Geochemistry of Selenium in sediments in the NW part of the Pacific Ocean. *Geokhimiya (Geochem. Int.)* 10: 1537-1546.
- Stolz, J.F., Basu, P., Santini, J.M. et Oremland, R.S., 2006. Arsenic and Selenium in Microbial Metabolism*. *Annual Review of Microbiology*, 60(1): 107-130.
- Stolz, J.F. et Oremland, R.S., 1999. Bacterial respiration of arsenic and selenium. *FEMS Microbiology Reviews*, 23(5): 615-627.
- T.A.I.MSE, 2001. Selenium treatment/removal alternatives demonstration project. Mine waste technology program activity III, Project 20, EPA/600/R-01/077
- Tan, J.a. et al., 2002. Selenium in soil and endemic diseases in China. *Science of The Total Environment*, 284(1-3): 227-235.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. et Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51(7): 844-851.
- Tessier, E., Amouroux, D., Abril, G., Lemaire, E. et Donard, O., 2002. Formation and volatilisation of alkyl-iodides and - selenides in macrotidal estuaries. . *Biogeochemistry*, 59: 183-206.
- Thode, H.G., 1991. Sulphur isotopes in nature and the environment: an overview. In: H.R.Krouse and V.A. Grinenko (Ed.) *Stable isotopes : Natural and anthropogenic sulphur in the Environmental*. SCOPE 43, J.Wiley and Sons, Chichester, pp.1-26.
- Thomson, C.D. et Robinson, M.F., 1980. Selenium in human health with emphasis on those aspects peculiar to New Zealand. *Am. J. clin. Nutr.*, 33: 303-323.
- Tinggi, U., 2003. Essentiality and toxicity of selenium and its status in Australia: a review. . *Toxicology Letters* 137: 103-110.
- Tokunaga, T.K.e.a., 1991. Soil selenium fractionation, depth profiles and time trends in a vegetated site at Kesterson Reservoir. . *Water, Air, & Soil Pollution*, 57-58(1): 31-41.
- Turekian, K.K. et Wedepohl, K.H., 1961. Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 72: p 175-192.
- US NAS/NRC, 1976. Selenium, Washington DC, National Academy of Science, National Research Council, Assembly of Life Sciences, *Medical and Biological Effects of Environmental Pollutants*, 203 pp.
- Vallée, K., 1997. pollution par le nickel exemple du champ captant des Ansereuilles. Eudil, Mastère spécialisée en génie de l'eau
- Velinsky, D.J. et Cutter, G.A., 1990. Determination of elemental selenium and pyrite-selenium in sediments. *Analytica Chimica Acta*, 235(0): 419-425.
- Vernoux, J.F., Barbier, J. et Chery, L., 1998. Les anomalies en sélénium dans els captages d'Ile-de-France (Essonne, Seine-et-Marne). Rapport BRGM/RP-40114-FR, 46p.
- Vernoux, J.F., Buscarlet, E., Gourcy, L. et Wuillemier, A., 2010. Champs captant de Montreuil-sur-Eure et Vert-en-Drouais (28) : délimitation des bassins d'alimentation de captages et des zones vulnérables, rapport final - rapport BRGM/RP-58587-FR, 119 pages, 80 ill.

- Vesper, D.J., Roy, M., Rhoads, C.J., 2008. Selenium distribution and mode of occurrence in the Kanawha Formation, southern West Virginia, U.S.A. . *International Journal of Coal Geology*, 73(3–4): 237-249.
- Vinceti, M. et al., 2013. The need for a reassessment of the safe upper limit of selenium in drinking water. *Science of The Total Environment*, 443(0): 633-642.
- Vonderheide, A.P. et al., 2002. Characterization of selenium species in Brazil nuts by HPLC-ICP-MS and ES-MS. . *J. Agric. Food Chem*, 50: 5722-5728.
- Wen, H. et Carignan, J., 2007. Reviews on atmospheric selenium: Emissions, speciation and fate. *Atmospheric Environment*, 41(34): 7151-7165.
- Wen, H. et Carignan, J., 2011. Selenium isotopes trace the source and redox processes in the black shale-hosted Se-rich deposits in China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(6): 1411-1427.
- Whanger, P.D., 1989. China, A Country with Both Selenium Deficiency and Toxicity: Some thoughts and Impressions. *the journal of Nutrition*, 119: 1236-1239.
- WHO, 1987. *Environmental Health Criteria-58, Selenium*
WHO Publishing, Geneva.
- WHO, 1996. World Health Organization, Food and Agriculture Organisation of the United nations and International Atomic Energy Agency expert group, Selenium. In:WHO (ed) *Trace elements in human nutrition and health*. WHO, Geneva, pp 105-122.
- Winkel, L.H.E. et al., 2011. *Environmental Selenium Research: From Microscopic Processes to Global Understanding*. *Environmental Science & Technology*, 46(2): 571-579.
- World Health Organization, F.a.A.O.o.t.U.n.a.l., human, A.E.A.e.g.S.I.W.e.T.e.i. et nutrition and health. WHO, G., pp 105-122.
- Wright, M.T., Parker, D.R., Amrhein, C., 2003. Critical Evaluation of the Ability of Sequential Extraction Procedures To Quantify Discrete Forms of Selenium in Sediments and Soils. *Environmental Science & Technology*, 37(20): 4709-4716.
- Wright, W.G., 1999. Oxidation and Mobilization of Selenium by Nitrate in Irrigation Drainage. *J. Environ. Qual.*, 28(4): 1182-1187.
- Wu, L., 2004. Review of 15 years of research on ecotoxicology and remediation of land contaminated by agricultural drainage sediment rich in selenium. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 57: 257-269.
- Ximenez-Embun, P., Alonso, I., Madrid-Albarran, Y. et Camara, C., 2004. Establishment of selenium uptake and species distribution in lupine, Indian mustard, and sunflower plants. *J. Agric. Food Chem.* , 52: 832-838.
- Yanardag, R. et Orak, H., 2001. Total selenium concentrations in various waters of Turkey. . *Environ Technol* 22: 237- 46.
- Youssof, H., 1973. *Hydrologie karstique du calcaire carbonifère de la Belgique et du Nord de la France-synthèse des données acquises en 1972 - BRGM 73 SGN 226 NPA*.
- Yudovich, Y.E. et Ketris, M.P., 2006. Selenium in coal: A review. *International Journal of Coal Geology*, 67(1–2): 112-126.
- Zhang, Y. et Frankenberger, W., 1999. Effects of soil moisture, depth, and organic amendments on selenium volatilization. *J Environ Qual*, 28: 1321-1326.
- Zhang, Y. et Moore, J.N., 1996. Selenium Fractionation and Speciation in a Wetland System. *Environmental Science & Technology*, 30(8): 2613-2619.
- Zhang, Y., Moore, J.N., 1996. Selenium Fractionation and Speciation in a Wetland System. *Environmental Science & Technology*, 30(8): 2613-2619.
- Zhao, C., Ren, J., Xue, C. et Lin, E., 2005. Study on the Relationship between Soil Selenium and Plant Selenium Uptake. *Plant and Soil*, 277(1-2): 197-206.
- Zingaro, R.A. et Cooper, C.W., 1974. *Selenium*. Van Nostrand Reinhold Company, New-York, 835 p. pp.

Liste des figures

Figure 1. 1 : Répartition indicative des ressources minières potentielles en sélénium.....	12
Figure 1. 2 : Schéma du cycle global du sélénium dans l'environnement (Winkel et al., 2011).....	13
Figure 1. 3 : Les voies de transport du sélénium dans l'environnement volcanique.....	15
Figure 1. 4 : Teneurs en sélénium dans les eaux de surface en Europe	18
Figure 1. 5 : Modèle conceptuel de la mobilisation et le transport du sélénium dans un système aquifère – cours d'eau avec irrigation (Bailey et al., 2009).....	19
Figure 1. 6 : Répartition approximative des usages du sélénium en 2008	21
Figure 1. 7 : Sources de contamination en sélénium entrant dans les sols agricoles en France (ADEME, 2007).....	22
Figure 1. 8 : Carte des quantités de sélénium entrant sur les sols agricoles des départements français (ADEME, 2007).....	23
Figure 1. 9 : Vue générale du transport et du métabolisme de sélénium par les plantes (côté gauche) et leurs implications écologiques (côté droit) (Pilon-Smits et Quinn, 2010).....	24
Figure 1. 10 : Le cycle du sélénium (Stolz et al., 2006)	28
Figure 1. 11 : Diagramme de spéciation des formes inorganiques du sélénium en fonction du pH et du potentiel rédox, de solution de concentration de 10^{-6} mol/L, à 1 bar et 25°C (Séby et al., 2001)	30
Figure 1. 12 : Modèle conceptuel de l'apparition de Se dans le schiste, schiste résiduel, alluvions et les eaux souterraines dans l'ouest du Colorado (Wright, 1999)	33
Figure 1. 13 : Cartes des teneurs en éléments traces dans les horizons de surface (en mg/kg) (Baize et al., 2010).....	34
Figure 2.1 : Carte géologique schématique de la région Nord – Pas-de-Calais	37
Figure 2.2 : Cours d'eau et les bassins versants du Bassin Artois-Picardie (AEAP).....	40
Figure 2.3 : Concentrations maximales (données en $\mu\text{g.l}^{-1}$) en sélénium dans les points d'eau souterraines du bassin Artois-Picardie (données extraites d'ADES).....	42
Figure 2.4 : Zones d'étude avec les différents points d'eau étudiés	44
Figure 2.5 : Le champ captant d'Emmerin	45
Figure 2.6 : Le champ captant d'Houplin-Ancoisne	46
Figure 2.7 : Le champ captant des Ansereuilles.....	47
Figure 2.8 : Les forages de Salomé.....	48
Figure 2. 9 : Occupation des sols et localisation des forages étudiés dans la zone d'étude	49
Figure 2. 10 : Géologie de la zone d'étude.....	50
Figure 2. 11 : Carte présentant l'influence hydraulique des failles en Nord-Pas de Calais (Piézométrie de mai 2009) avec les Isopièzes en orange, les cours d'eau en bleu (sigensnpc.brgm.fr) ..	51
Figure 2. 12 : Fluctuations piézométriques observées autour et dans les champs captants d'Houplin-Ancoisne et les Ansereuilles (Caous, 2003).....	52
Figure 3. 1 : A gauche : Evolution dans l'atmosphère du CFC-11, CFC-12 et CFC-113 depuis les années 1910.....	58
Figure 3. 2 : Emplacement des carrières de Champs des pois et de Canchamprez.....	60
Figure 3. 3 : Les formations présentes dans la carrière de Canchamprez	60
Figure 3. 4 : Différentes sources et plan d'eau dans la carrière de Canchamprez à Templeuve.....	61
Figure 3. 5 : Les formations présentes dans la carrière de Champs des pois à Emmerin.....	61

Figure 3. 6 : Réalisation d'un sondage à la tarière hélicoïdale à sec.....	62
Figure 3. 7 : Les points de prélèvements des sédiments	62
Figure 3. 8 : La carotte sédimentaire et sa découpe.....	63
Figure 4. 1 : Localisation des forages et concentrations maximales du sélénium pour la période de 2000-2011.....	69
Figure 4. 2 : Concentrations maximales du sélénium pour la période de 2000-2011	70
Figure 4. 3 : Résultats de l'analyse en composantes principales issus des données du forage H4 : cercle des corrélations pour les axes F1 et F2	71
Figure 4. 4 : Relation entre les nitrates et le sélénium sur les données exploitants des quatre champs captants.....	71
Figure 4. 5 : Relation entre les nitrates, le sélénium et le niveau dynamique de la nappe dans le H4 et A16	73
Figure 4. 6 : Localisation des vingt points de prélèvements.....	76
Figure 4. 7 : Classification hydrogéochimique des eaux analysées lors de la campagne de juin 2011 par le diagramme de Piper (la Deûle à Don, données AEAP).....	77
Figure 4. 8 : Représentation des concentrations en ions Mg^{2+} , NO_3^- , Na^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} et K^+ vs Cl^- des eaux souterraines prélevées lors de la campagne de juin 2011.....	78
Figure 4. 9 : Représentation des concentrations en B, et Sr vs Cl^- des eaux souterraines prélevées lors de la campagne de juin 2011	79
Figure 4. 10 : Représentation de O_2 et Eh vs SO_4 , O_2 et Eh vs NO_3 et NO_3 vs SO_4 pour les eaux souterraines collectées en juin 2011.....	80
Figure 4. 11 : Représentation de Mg/Na vs Ca/Na pour les eaux souterraines collectées en juin 2011 ..	81
Figure 4. 12 : Ca/Sr vs Mg/Sr (molaire) pour les eaux souterraines prélevées en juin 2011.....	83
Figure 4. 13 : Localisation des forages et concentrations en sélénium mesurées en juin 2011.....	84
Figure 4. 14 : Teneurs en U et en SO_4 en fonction de la concentration totale en Se.....	85
Figure 4. 15 : Teneurs en oxygène dissous en fonction de As et Se et teneurs en As en fonction de la concentration totale en Se.....	86
Figure 4. 16 : δ^2H vs $\delta^{18}O$ pour les eaux collectées en juin 2011.....	87
Figure 4. 17 : $\delta^{34}S$ vs $\delta^{18}O$ des sulfates des eaux des 20 captages prélevés en juin 2011	88
Figure 4. 18 : $\delta^{34}S$ vs Se pour les eaux des 20 captages prélevés en juin 2011	89
Figure 4. 19 : $^{87}Sr/^{86}Sr$ vs $1/Sr$ pour les eaux collectées en juin 2011	90
Figure 4. 20 : Mg vs âges apparents pour les eaux collectées en juin 2011	91
Figure 4. 21 : Pourcentage d'eau jeune des forages échantillonnés en juin 2011 en fonction des concentrations en Se.....	92
Figure 4. 22 : Résultats de l'ACP réalisée sur les données des quatre forages de la campagne mensuelle	95
Figure 4. 23 : Cercle des corrélations pour les axes F1 et F2 des résultats de l'ACP pour les données qualité du point S3	96
Figure 4. 24 : Relation entre le sélénium et le sodium pour les eaux de la campagne du point S3	96
Figure 4. 25 : Relation entre le sélénium et le calcium pour les eaux de la campagne du forage A13	97
Figure 4. 26 : Relation entre le sélénium et le Lithium pour les eaux de la campagne du forage A24	98
Figure 4. 27 : Relation entre les sulfates, les nitrates et l'arsenic avec le sélénium et pour les eaux de la campagne du forage H4	99
Figure 4. 28 : Représentation de Ca/Na vs Mg/Na pour les eaux souterraines	100

Figure 4. 29 : Ca/Sr vs Mg/Sr (molaire) pour les eaux souterraines prélevées.....	101
Figure 4. 30 : $\delta^2\text{H}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ de la molécule de l'eau dans les eaux souterraines et de surface de l'étude	102
Figure 4. 31 : $\delta^{18}\text{O}$ vs temps de la molécule de l'eau dans les eaux souterraines et des eaux de surface	102
Figure 4. 32 : $\delta^{34}\text{S}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ des sulfates des eaux souterraines et des eaux de surface du site de l'étude	103
Figure 4. 33 : Sulfates vs nitrates des sulfates des eaux souterraines et de surface de l'étude.....	104
Figure 4. 34 : Oxygène dissous et potentiel redox vs nitrates des eaux souterraines et du canal la Deûle	104
Figure 4. 35 : Sélénium vs $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates et les sulfates des eaux souterraines et du canal la Deûle .	105
Figure 4. 36 : Age vs sélénium des eaux souterraines	106
Figure 5. 1 : Localisation des forages choisis pour les carottages à proximité des captages	111
Figure 5. 2 : Coupe lithologique du forage H4	112
Figure 5. 3 : Photos du carottage H4.....	112
Figure 5. 4 : Coupe lithologique du forage H11	113
Figure 5. 5 : Coupe lithologique du forage A13	114
Figure 5. 6 : Photos du carottage A13.....	114
Figure 5. 7 : Coupe lithologique du forage S3.....	115
Figure 5. 8 : Photos du carottage S3 (marnettes)	115
Figure 5. 9 : Sélénium vs zinc pour les échantillons des carottes des quatre sites.....	118
Figure 5. 10 : Evolution de la teneur en sélénium, en fer, en pourcentage de la matière organique et carbone organique dans la carotte réalisée à proximité du A13	119
Figure 5. 11 : Fractionnement du sélénium extrait pour les échantillons du A13 à l'aide du protocole d'extraction séquentielle.....	121
Figure 5. 12 : Fractionnement du sélénium extrait pour les échantillons du H4 à l'aide du protocole d'extraction séquentielle.....	122
Figure 5. 13 : Fractionnement du sélénium extrait pour les échantillons du H11 à l'aide du protocole d'extraction séquentielle.....	122
Figure 5. 14 : Fractionnement du sélénium extrait pour les échantillons du S3 à l'aide du protocole d'extraction séquentielle.....	123
Figure 6. 1 : Cycle du sélénium dans la zone d'étude	128
Figure 6. 2 : Localisation des forages du Champ captant d'Emmerin et son occupation de sol.....	130
Figure 6. 3 : Coupe géologique des forages du champ captant d'Emmerin	130
Figure 6. 4 : Niveau statique des forages sur le champ captant d'Emmerin	131
Figure 6. 5 : Evolution spatiales des niveaux statiques sur Emmerin (mars/octobre 2010).....	131
Figure 6. 6 : Concentrations en sélénium et niveaux statiques et dynamiques dans E3, E4 et E10 de juillet 1995 à juillet 2013	132
Figure 6. 7 : Localisation des forages du Champ captant d'Houplin-Ancoisne et son occupation de sol	133
Figure 6. 8 : Coupe géologique schématique des captages d'Houplin-Ancoisne basée sur les données BSS	134
Figure 6. 9 : Fluctuation piézométrique d'Houplin-Ancoisne (A : Niveau statique B : Niveau dynamique)	134
Figure 6. 10 : Fluctuation piézométrique et coupe géologique d'Houplin-Ancoisne	135

Figure 6. 11 : Fluctuation piézométrique, pompage et coupe géologique dans les forages H1 (A) et H4 (B)	136
Figure 6. 12 : Fluctuation piézométrique, évolution des nitrates et sélénium et coupe géologique dans les forages H4 (A) et H5 (B)	137
Figure 6. 13 : Re-largage du sélénium contenu dans les formations quaternaires en fonction de la piézométrie influencée par les pompages à Houplin-Ancoisne	138
Figure 6. 14 : Evolution des concentrations de sélénium sur les trois forages H4, H5 et H6 de janvier 2000 à janvier 2013.	139
Figure 6. 15 : Influence des pompages et dépendance des forages par transferts latéraux.....	139
Figure 6. 16 : Localisation des forages du Champ captant des Ansereuilles et son occupation de sol ...	140
Figure 6. 17 : Fluctuation piézométrique des Ansereuilles (A : Niveau statique B : Niveau dynamique).....	141
Figure 6. 18 : Coupe géologique schématique du champ captant des Ansereuilles basée sur les données BSS.....	142
Figure 6. 19 : Schéma hydrogéologique du champ captant des Ansereuilles	142
Figure 6. 20 : Coupe géologique schématique du champ captant des Ansereuilles basée sur les données BSS.....	143
Figure 6. 21 : Schéma hydrogéologique du champ captant des Ansereuilles	143
Figure 6. 22 : Fluctuation piézométrique, évolution des nitrates et sélénium et coupe géologique selon les forages A8 (A) et A16 (B).....	144
Figure 6. 23 : Enregistrement du niveau minimum et maximum quotidien dans le forage A3.....	145
Figure 6. 24 : Séquences des métabolismes microbiens intervenant dans un sol	146
Figure 6. 25 : Localisation des forages du Champ captant de Salomé et son occupation de sol	147
Figure 6. 26 : Coupe géologique schématique du champ captant de Salomé et des forages avoisinants basée sur les données BSS	147
Figure 6. 27 : Fluctuation piézométrique de Salomé (S4, S5, S6, S8 et S12).....	148
Figure 6. 28 : relation piézométrie, sélénium et géologie dans le forage S3 de Salomé	148
Figure 6. 29 : relation entre piézométrie, pompage et sélénium dans le forage H11	149
Figure 6. 30 : Morphologie du toit de la craie.....	150
Figure 6. 31 : carte géologique du secteur d'étude avec les failles probables	151
Figure 6. 32 : Schéma conceptuel de la mobilisation du sélénium vers la nappe	152
Figure 6. 33 : Système de fonctionnement de re-largage du sélénium dans le champ captant des Ansereuilles (hors forage Nord)	153
Figure 6. 34 : Système de fonctionnement de re-largage du sélénium dans le champ captant d'Emmerin	153
Figure 6. 35 : Système de fonctionnement de re-largage du sélénium dans le champ captant de Salomé	154
Figure 6. 36 : Système de fonctionnement de re-largage du sélénium dans le champ captant de Houplin-Ancoisne	155
Figure 6. 37 : Description schématique des relations nappe-rivière	156

Liste des tableaux

Tableau 1. 1 : Distribution du sélénium dans certaines roches, de manière globale	14
Tableau 1. 2 : Abondances relatives des isotopes du Sélénium (Coplen et al., 2002).....	28
Tableau 1. 3 : Propriétés atomiques du Sélénium (Lide, 2008)	29
Tableau 3. 1 : Flaconnage et Conditions de prélèvements.....	56
Tableau 3. 2 : Eléments mesurés	56
Tableau 3. 3 : Application des outils isotopes dans l'Hydrologie (Froehlich et al., 1998)	57
Tableau 3. 4 : Réactifs utilisés dans la littérature	65
Tableau 4. 1 : Liste de forage retenue pour la campagne de juin 2011	75
Tableau 4. 2 : Ratios Ca/Na, Mg/Na et Sr/Na (Gaillardet et al., 1999)	82
Tableau 4. 3 : Exemples des ratios Ca/Sr et Mg/Sr	82
Tableau 4. 4 : Mesure de sélénium total, Se(VI) et Se(IV) lors de la campagne de juin 2011	85
Tableau 4. 5 : Matrice de corrélation du sélénium sur les données qualité du point S3	96
Tableau 4. 6 : Matrice de corrélation du sélénium sur les données qualité du point A13.....	97
Tableau 4. 7 : Matrice de corrélation du sélénium sur les données qualité du forage A24.....	97
Tableau 4. 8 : Matrice de corrélation du sélénium sur les données qualité du point H4.....	98
Tableau 4. 9 : Concentrations mensuelles en sélénium dans les cours d'eau.....	107
Tableau 5. 1 : Taux de sélénium dans les matériaux issus des carrières de champs des pois et de Canchamprez.....	110
Tableau 5. 2 : Résultats des analyses sur les 24 échantillons provenant des carottes réalisées à proximité des quatre forages (S3, H4, H11 et A13)	117
Tableau 5. 3 : Résultats des analyses à différentes profondeurs des colonnes des sédiments prélevés	123

Annexes

Annexe 1 : Matrices de corrélations sélénium et industries

Matrices de corrélations entre le sélénium et les activités humaines (Chery, 2006)

+ rencontré dans une des références bibliographiques consultées

++ rencontré dans au moins deux références de la liste bibliographiques

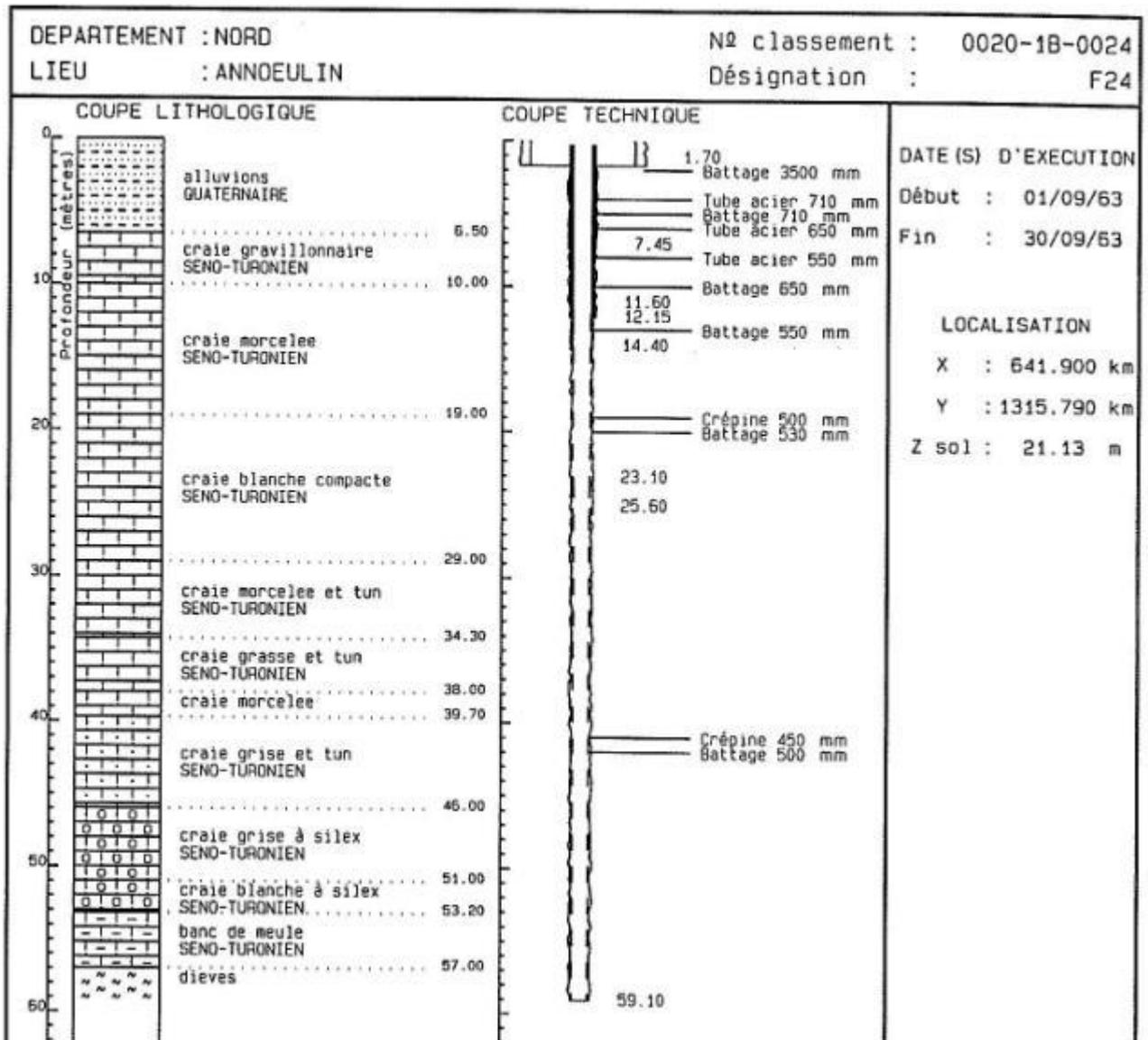
Code NAF	Activités industrielles originelles	Présence du Sélénium
A Agriculture, chasse, sylviculture		
AA Agriculture, chasse, sylviculture		
01.1	Culture	+
02.0	Sylviculture, exploitation forestière, services annexes	+
D Industrie Manufacturière		
DA Industries agricoles et alimentaires		
15.7	Fabrication d'aliments pour animaux	+
DB industrie textile et habillement		
17	Industrie textile	+
17.3	Ennoblement textile	+
DD Travail du bois et fabrication d'articles en bois		
20.1B	Imprégnation du bois	+
DE Industrie du papier et du carton, édition et imprimerie		
22.2	Imprimerie	+
DF cokéfaction, raffinage, industries nucléaires		
23.2	Raffinage de pétrole	+
DG industrie chimique		
24.1C	Fabrication de colorants et de pigments	+
24.1E	Fabrication d'autres produits chimiques inorganique de base	+
24.1G	Fabrication d'autres produits chimiques organiques de base	+
24.1L	Fabrication de matières plastiques de base	+
24.2	Fabrication de produits agrochimiques	++
24.3	Fabrication de peintures et vernis	++
24.4D	Fabrication d'autres produits pharmaceutique	++
24.6E	Fabrication d'huiles essentielles	+
24.6G	Fabrication de produits chimiques pour la photographie	+
24.6L	Fabrication de produits chimiques à usage industriel	+
DH Industrie du caoutchouc et des plastiques		
25.1	Industries du caoutchouc	++
25.2	Transformation des matières plastiques	+
DI fabrication d'autres produits minéraux non métalliques		
26.1	Fabrication de verre et d'articles en verre	++
26.2	Fabrication de produits céramiques	+
26.3	Fabrication de carreaux en céramique	+
DJ métallurgie et travail des métaux		
27	Métallurgie	++
27.3C	Laminage à froid de feuillards	+
27.4	Production de métaux non ferreux	+
27.4J-K	Métallurgie du cuivre	+
27.5E	Fonderie de métaux légers	+
27.5G	Fonderie d'autres métaux non ferreux	+
28.5A	Traitement et revêtement des métaux	++
DL Fabrication d'équipements électriques et électroniques		
31	Fabrication de machines et appareils électriques	++
31.4	Fabrication d'accumulateurs et de piles électriques	++
32.1	Fabrication de composants électroniques	+
32.1B	Fabrication de composants électroniques actifs	+
33.4	Fabrication de matériels optique et photographique	++
I Transports et communication		
60.1	Transports ferroviaires	+

Annexe 2 : Méthodes d'analyses des eaux (BRGM)

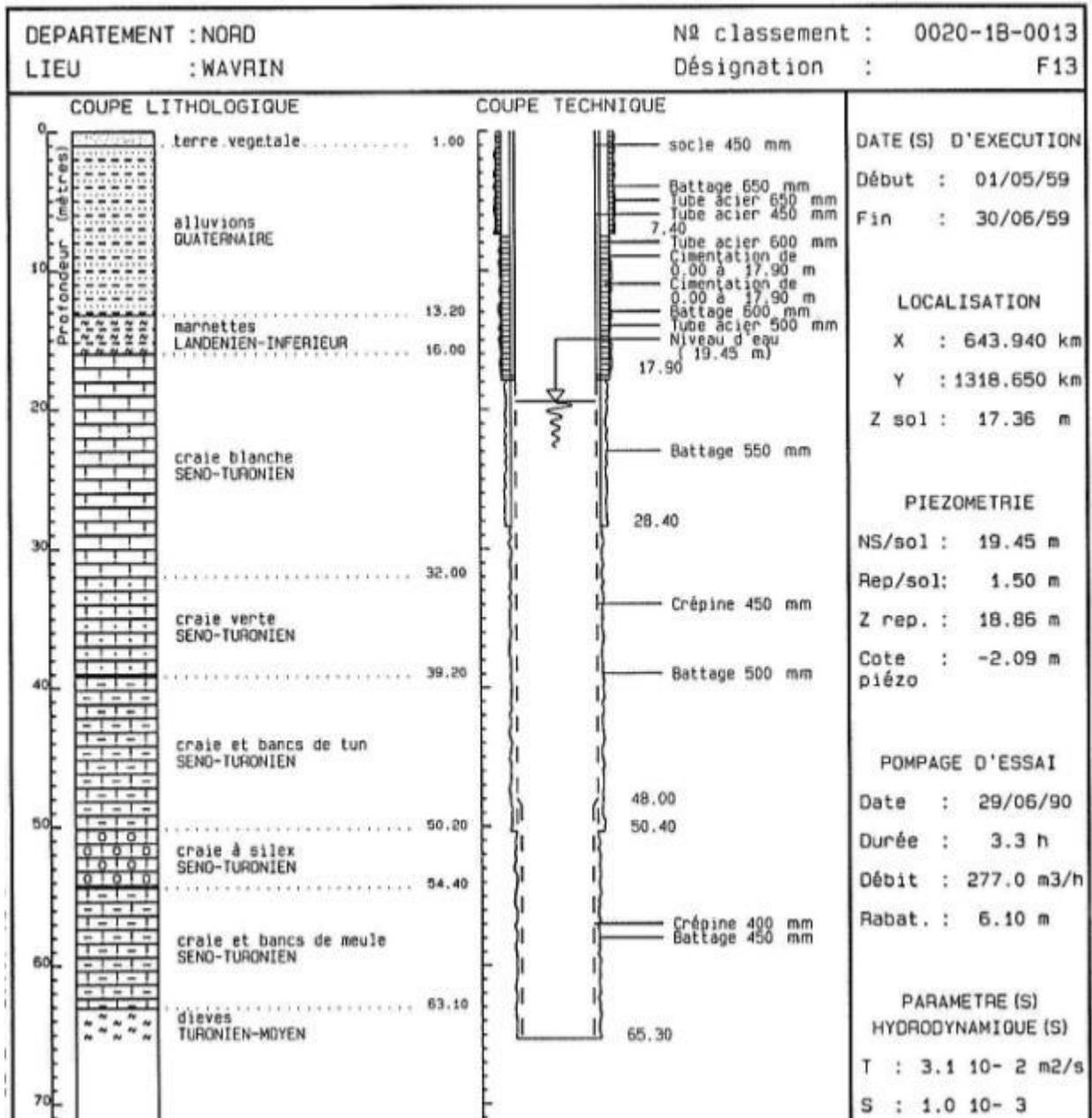
Eléments	Méthodes	Limites de quantification
F-	Chromatographie ionique (NF EN ISO 10304) ou potentiométrie (NF T 90004)	0,1 mg/l
Ca (Calcium)	Analyse par ICP (NF en ISO 11865)	0,5 mg/l
Mg (Magnésium)		0,5 mg/L
K (Potassium)		0,5 mg/L
Na (Sodium)		0,5 mg/L
Cl (Chlorure)	Méthode par chromatographie ionique (DIONEX) selon NF EN 10304-1 (juin 1995) pour les eaux faiblement contaminées. Evaluation des aires des pics. (NF en ISO 10305)	0,5 mg/l
SO ₄ (Sulfates)		0,5 mg/L
NO ₃ (Nitrates) (exprimés en NO ₃)		0,5 mg/L
NO ₂ (Nitrites)	Spectrométrie visible (NF EN 26777)	0,01 mg/L
NH ₄ (Ammonium)	Flux continu (NF EN ISO 11732)	0,05 mg/L
PO ₄ (Phosphates totales)	Spectrométrie visible (NF EN ISO 6878)	0,1 mg/L
CO ₃ , HCO ₃	Volumétrie (NF EN ISO 9963-1)	5 mg/L
Ag (Argent)	ICPAES (NF EN ISO 11885) ou ICPMS	0,01 µg/L
Al (Aluminium)		0,5 µg/L
As (Arsenic)		0,05 µg/L
Ba (Barium)		0,05 µg/L
B (Bore)		0,5 µg/L
Be (Béryllium)		0,01 µg/L
Cd (Cadmium)		0,01 µg/L
Cr (Chrome)		0,1 µg/L
Cu (Cuivre)		0,1 µg/L
Ni (Nickel)		0,1 µg/L
Pb (Plomb)		0,05 µg/L
Zn (Zinc)		0,5 µg/L
Li (Lithium)		0,1 µg/L
Mn (Manganèse)		0,1 µg/L
Co (Cobalt)		0,05 µg/L
Sr (Strontium)		0,1 µg/L
Se		0,1 µg/L
Fe	ICPAES (NF EN ISO 11885)	0,02 mg/L
COD		0,5 mg/L
COT		0,5 mg/L
SiO ₂ (Silice)		0,5 mg/L
U (Uranium)		0,01 µg/L
S ₂ O ₃ (Thiosulfates)		0,1 mg/L
SO ₃ (Sulfites)		3 mg/L
S ²⁻ (Sulfures)		0,1 mg/L

Annexe 3 : Coupe géologique des forages : A24, A13, H4, H11 et S3

Coupe géologique et technique du forage A24 / BSS n°00201B0024/F24 (Extrait du site internet : <http://infoterre.brgm.fr>)



Coupe géologique et technique du forage A13 / BSS n°00201B0013/F13 (Extrait du site internet : <http://infoterre.brgm.fr>)



Coupe géologique et technique du forage H4 / BSS n°0202A0125/F4 (Extrait du site internet : <http://infoterre.brgm.fr>)

DÉPARTEMENT : NORD G1 Pièce n° 4(6)

COMMUNE : SECLIN Indice de classement : 20 2 125

DÉSIGNATION : Forage n°4 Ville de Lille Cote du sol (z) = +19,264 JNG
 x= 646,900
 y= 318,000

Coupe établie par SADE à St André
 Interprétation de : M. P. ROSSIGNOL

PROFONDEURS DE 0 A 53,00m	NATURE DES TERRAINS	INTERPRÉTATION	COTE DU TOIT
0,00 A 0,30m	Terre végétale		
0,30 A 2,50m	Sable gris argileux	Alluvions	
2,50 A 3,10m	Sable gris	quaternaires	
3,10 A 9,10m	Sable gris et gravillons de craie		
9,10 A 20,60m	Craie blanche avec silex noirs		+ 10,6
20,60 A 27,80m	Craie blanche éboulouse	Sénonien	S E C O N D A I R E
27,80 A 39,80m	Craie blanche et tan	Turonien	
39,80 A 47,90m	Craie avec silex noirs	supérieur	
47,90 A 52,10m	Banc de meule		
52,10 A 53,00m	Dièves	Turonien moyen	- 32,8
53,00m	Fin du forage		

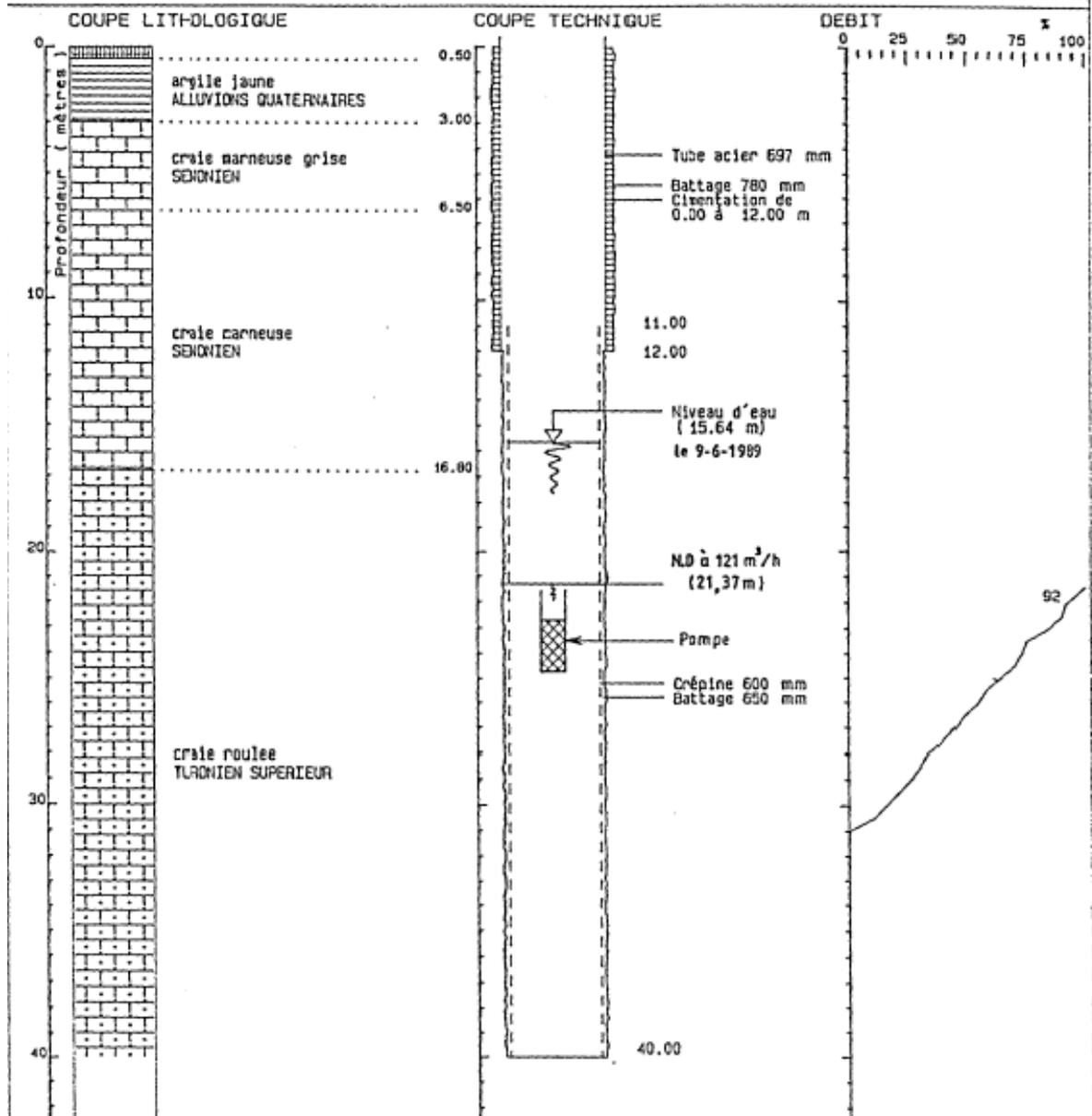
Coupe géologique et technique du forage H11 / BSS n°0202A0407/F11 (Extrait du site internet : <http://infoterre.brgm.fr>)

Département : NORD

N° classement : 0020-2A-0407

Commune : SECLIN

Désignation : F11



Coupe géologique et technique du forage S3 / BSS n°00194D0126/F3 (Extrait du site internet : <http://infoterre.brgm.fr>)

DÉPARTEMENT : NORD

COMMUNE : SALOME

Indices de classement :

19	4	126
----	---	-----

DÉSIGNATION : forage n°3 du SISEM "Au Marais d'Hantay" Cote du sol (s) = +21,76 RNX

BT

Coupe établie par : M. Gérard WATERLOT

Interprétation de : M. Gérard WATERLOT

PROFONDEURS de 0 à 68,00m	NATURE DES TERRAINS	INTERPRÉTATION	COTE
0,00 à 0,35m	Limon brun calcaireux	QUATERNAIRE	+21,76
0,35 à 3,35m	Limon clair, jaune roussâtre, crayeux		
3,35 à 6,45m	Craie blanche fragmentée (marnettes)	Sénonien	+18,41
6,45 à 19,00m	Craie blanche sans silex		
19,00 à 43,50m	Craie légèrement grisâtre sans silex		
43,50 à 60,80m	Craie blanc grisâtre à silex noirs, avec patine blanche.	Turonien supérieur	A I R E
60,80 à 64,50m	Craie grise dure à silex noirs avec débris d'Inocerames, qq fragments de craie très dure (meule)	Turonien supérieur	
64,50 à 65,00m	Marne gris bleu (Diluvés)	Turonien moyen	
65,00m	Fin de forage		-13,24

Annexe 4 : Méthodes d'analyses des sédiments (LMCU)

Eléments	Méthodes
Minéralisation 2h	NF EN 13346
pH	NF EN 12176
Matières sèches	NF EN 12880
Al (Aluminium)	NF EN ISO 11885
As (Arsenic)	NF EN ISO 11885
B (Bore)	NF EN ISO 11885
Ca (Calcium)	NF EN ISO 11885
Cd (Cadmium)	NF EN ISO 11885
Co (Cobalt)	NF EN ISO 11885
Cr (Chrome)	NF EN ISO 11885
Cu (Cuivre)	NF EN ISO 11885
Fe (Fer)	NF EN ISO 11885
K (Potassium)	NF EN ISO 11885
Mg (Magnésium)	NF EN ISO 11885
Mn (Manganèse)	NF EN ISO 11885
Na (Sodium)	NF EN ISO 11885
Ni (Nickel)	NF EN ISO 11885
P (Phosphore total)	NF EN ISO 11885
Pb (Plomb)	NF EN ISO 11885
Se (Selenium)	NF EN ISO 11885
Ti (Titane)	NF EN ISO 11885
Zn (Zinc)	NF EN ISO 11885
Matières volatiles à 550°C	NF EN 12879
Matières minérales à 550°C	NF EN 12879

Annexe 5 : Méthodes d'analyses des matériaux rocheux (BRGM)

Eléments	Méthodes	Limites de quantification
Ag (Argent)	Analyses multiéléments par ICP/AES	0,2 mg/kg
Al ₂ O ₃ (Alumine)	Analyses multiéléments par ICP/AES	1 %
As (Arsenic)	Analyses multiéléments par ICP/AES	20 mg/kg
B (Bore)	Analyses multiéléments par ICP/AES	10 mg/kg
Ba (Baryum)	Analyses multiéléments par ICP/AES	10 mg/kg
Be (Béryllium)	Analyses multiéléments par ICP/AES	2 mg/kg
Bi (Bismuth)	Analyses multiéléments par ICP/AES	10 mg/kg
C,or (Carbone organique)	NF ISO 10694	0,05 %
CEC (Capacité d'échange cations)	NF X 31.130	0,01 meq
CaO (Oxyde de Calcium)	Analyses multiéléments par ICP/AES	1 %
Cd (Cadmium)	Analyses multiéléments par ICP/AES	2 mg/kg
Ce (Cérium)	Analyses multiéléments par ICP/AES	10 mg/kg
Co (Cobalt)	Analyses multiéléments par ICP/AES	5 mg/kg
Cr (Chrome)	Analyses multiéléments par ICP/AES	10 mg/kg
Cu (Cuivre)	Analyses multiéléments par ICP/AES	5 mg/kg
Fe ₂ O ₃ t (Fer total exprimé en Fe ₂ O ₃)	Analyses multiéléments par ICP/AES	1 %
K ₂ O (Oxyde de Potassium)	Analyses multiéléments par ICP/AES	0,5 %
La (Lanthane)	Analyses multiéléments par ICP/AES	20 mg/kg
Li (Lithium)	Analyses multiéléments par ICP/AES	10 mg/kg
MgO (Oxyde de Magnésium)	Analyses multiéléments par ICP/AES	1%
MnO (Oxyde de Manganèse)	Analyses multiéléments par ICP/AES	0,01 %
Mo (Molybdène)	Analyses multiéléments par ICP/AES	5 mg/kg
Nb (Niobium)	Analyses multiéléments par ICP/AES	20 mg/kg
Ni (Nickel)	Analyses multiéléments par ICP/AES	10 mg/kg
P ₂ O ₅ (Phosphates en P ₂ O ₅)	Analyses multiéléments par ICP/AES	100 mg/kg
Pb (Plomb)	Analyses multiéléments par ICP/AES	10 mg/kg
Sb (Antimoine)	Analyses multiéléments par ICP/AES	10 mg/kg
Se(sélénium)	Dosage du sélénium par adsorption atomique-four	1 mg/kg
SiO ₂ (Silice)	Analyses multiéléments par ICP/AES	1 %
Sn (Etain)	Analyses multiéléments par ICP/AES	10 mg/kg
Sr (Strontium)	Analyses multiéléments par ICP/AES	5 mg/kg
TiO ₂ (Oxyde de Titane)	Analyses multiéléments par ICP/AES	0,01 %
V (Vanadium)	Analyses multiéléments par ICP/AES	10 mg/kg
W (Tungstène)	Analyses multiéléments par ICP/AES	10 mg/kg
Y (Yttrium)	Analyses multiéléments par ICP/AES	20 mg/kg
Zn (Zinc)	Analyses multiéléments par ICP/AES	5 mg/kg
Zr (Zirconium)	Analyses multiéléments par ICP/AES	20 mg/kg

Annexe 6 : Statistiques partielles des concentrations en sélénium durant 11 ans

Les Ansereuilles				Houplin-Ancoisne				Salomé				Emmerin			
nom	moyenne µg/L	nb	max µg/L	nom	moyenne µg/L	nb	max µg/L	nom	moyenne µg/L	nb	max µg/L	nom	moyenne µg/L	nb	max µg/L
A1	17,00	2	22	H1	5,11	67	15	S1	2,50	8	2,5	E1	1,20	32	3
A2	10,20	50	20	H2	6,87	68	20	S1BIS	2,50	8	2,5	E2	1,18	34	3,4
A3	19,04	28	27	H3	2,88	45	14	S2	2,50	5	2,5	E3	1,97	34	6
A4	2,36	28	5	H4	5,28	66	15	S2BIS	2,50	6	2,5	E4	1,83	59	9
A5	1,00	27	1	H5	3,55	59	10	S3	11,40	5	15	E5	1,36	62	6
A6	1,00	30	1	H6	5,70	62	19	S3BIS	20,00	3	22	E6	non	0	0
A7	9,93	45	34	H7	4,24	65	15	S4	6,50	8	11	E7	1,93	36	8,2
A8	12,13	46	33	H8	2,34	5	6,783	S4BIS	2,50	2	2,5	E8	1,03	33	4
A10	18,82	49	25	H9	2,65	58	7	S5	3,50	6	6	E10	2,60	61	14,64
A11	25,18	45	36	H10	2,58	61	8,15	S6	2,50	6	2,5				
A12	32,62	45	63	H11	9,86	54	47	S7	2,50	3	2,5				
A13	14,50	30	33					S8	10,10	5	15				
A14	1,00	31	1					S9	2,50	1	2,5				
A15	1,00	30	1					S10	2,50	1	2,5				
A16	18,76	50	27					S11	2,50	2	2,5				
A17	9,62	47	16					S12	16,67	3	18				
A18	8,40	45	16					S13	2,50	2	2,5				
A19	11,52	48	17												
A20	12,98	47	20												
A21	10,86	49	16												
A22	1,00	29	1												
A23	1,56	27	4												
A24	13,73	44	19												
A25	1,04	25	2												
A26	1,05	30	2												
A27	1,13	23	4												
A28	1,00	26	1												

Nb : Indique le nombre d'analyses effectuées

Annexe 7 : Données brutes de la campagne de juin 2011 sur 20 forages

- Paramètres in-situ mesurés lors de la campagne de juin 2011

Point	Date	Temp. °C	pH	Eh _{brut}	Eh _{Nhe}	Cond. µS/cm à 25°C	O ₂ d %	O ₂ d mg/l
				Pt/Ag AgCl (mV)	Pt/Ag AgCl (mV)			
S3	14/06/2011	12,0	6,91	165	387	1106	32	3,47
S4bis	14/06/2011	12,1	6,90	156	378	1021	12	1,33
A3	15/06/2011	12,0	6,85	213	435	1113	12	1,30
A4	15/06/2011	12,6	6,75	28	250	1270	10	1,08
A12	15/06/2011	11,9	6,84	134	356	1289	3	0,31
A14	15/06/2011	12,1	6,78	-8	214	1326	5	0,50
A17	15/06/2011	12,5	6,79	120	342	1250	15	1,61
A18	15/06/2011	12,2	6,88	93	315	1104	22	2,36
A24	15/06/2011	11,8	6,88	174	396	1138	24	2,57
A23	15/06/2011	12,3	6,85	90	312	1128	9	0,94
A26	15/06/2011	12,0	6,99	-45	177	1197	3	0,32
E5	16/06/2011	11,7	6,92	239	460	1089	82	8,87
E7	16/06/2011	11,2	6,92	165	386	1152	44	4,82
E10	16/06/2011	12,0	6,90	228	449	1158	55	5,96
H11	16/06/2011	11,7	6,84	124	345	1200	40	0,44
H9	16/06/2011	11,9	6,92	213	434	1120	56	6,09
H6	16/06/2011	11,7	6,90	206	427	1128	51	5,52
H4	16/06/2011	12,1	6,90	99	320	1108	14	1,51
S11	17/06/2011	12,2	6,82	220	440	1367	3	0,26
S8	17/06/2011	12,0	6,89	195	412	1055	34	3,66

- Concentrations en fer total et manganèse total après filtration à 0,1 et 0,45 µm, carbone organique total et carbone organique dissous

Point	Fetot 0,1	Fetot 0,45	Mntot 0,1	Mn 0,45	COD	COT
	mg/l	mg/l	µg/l	µg/l	mg/l	mg/l
S3	< 0,02	< 0,02	0,91	0,8	2,3	2,2
S4bis	< 0,02	< 0,02	1,29	1,16	2,2	1,9
A3	< 0,02	< 0,02	2,78	2,54	2,7	2,1
A4	0,951	0,89	21,62	20,1	3,4	2,7
A12	0,028	0,03	52,46	52	1,8	2,1
A14	2,295	2,2	54,55	52,2	2,7	2,7
A17	0,076	0,07	8,31	7,63	2,2	1,9
A18	0,078	0,08	8,25	7,56	2	2,8
A24	< 0,02	< 0,02	< LQ	0,21	2,2	1,8
A23	0,079	0,08	8,65	7,73	2	2,2
A26	0,135	0,14	4,27	3,96	2,4	2,1
E5	< 0,02	< 0,02	< LQ	0,28	2,3	3
E7	< 0,02	< 0,02	0,16	0,14	2,1	1,8
E10	< 0,02	< 0,02	< LQ	< 0,1	2,8	3
H11	0,029	0,03	35,23	33,9	2	1,8
H9	< 0,02	< 0,02	0,61	< 0,1	1,9	2,3
H6	< 0,02	< 0,02	0,23	0,18	2,3	2
H4	< 0,02	< 0,02	0,39	0,36	2,1	2
S11	< 0,02	< 0,02	3,15	2,89	3,8	2,6
S8	< 0,02	< 0,02	5,4	4,97	2	1,9

- Données isotopiques et de gaz dissous des eaux de la campagne de juin 2011

Point	87Sr	2H	18O	S34	O18_SO4	CFC11	CFC12	CFC113	SF6
S3	0,70806	-46,2	-6,7	-11,6	3,4	1,9	5,4	3,5	1,7
S4bis	0,70804	-46,8	-6,8	-5,4	5,5	6,2	19	1,7	1,9
A3	0,70822	-47,2	-6,8	-21,0	4,3		44		0,9
A4	0,70818	-45,0	-6,4	-8,2	6,2		7,6	5	0,9
A12	0,70826	-46,8	-6,8	-27,4	2,6		34	97	0,9
A14	0,70806	-46,4	-6,7	-12,8	5,9	7,1	1,8	0,31	0,7
A17	0,7082	-46,6	-6,7	-16,8	3,4	13	1,5	10	1,4
A18	0,70813	-46,0	-6,6	-9,4	4,4	8,6	1,8		1,8
A24	0,70825	-45,6	-6,5	-10,6	2,1	5,2	1,5	1	1,36
A23	0,70811	-44,2	-6,2	-5,7	4,4	0,7	0,8	0,02	2,5
A26	0,70789	-45,6	-6,5	-10,6	2,1	0,43	0,1	0,05	0,2
E5	0,70841	-45,6	-6,5	1,6	4,3		20	17	1,7
E7	0,7084	-45,6	-6,5	0,6	4,6		29	21	1,7
E10	0,70846	-45,6	-6,5	0,4	4,4		20	15	2,4
H11	0,70812	-47,1	-6,9	-17,2	4,1	3,2	2	0,09	1,5
H9	0,70837	-47,1	-6,8	-1,5	5,8		15	16	2,6
H6	0,70831	-47,3	-6,9	-18,7	4,5		25		2,3
H4	0,70837	-45,1	-6,5	-17,8	3,4		8,5		2,4
S11	0,7081	-45,2	-6,5	-9,3	4,8	2	1,6	0,37	1,9
S8	0,70808	-45,9	-6,7	-6,3	4,9	3,3	2,6	0,34	3,6

- Éléments majeurs dissous des eaux de la campagne de juin 2011

Point	Ca	Cl	HCO3	K	Mg	NH4	NO2	NO3	Na	SO4	SiO2
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l						
S3	176	58,4	408	8,95	18,8	0,29	< 0,01	10,1	36,7	162	15,6
S4bis	181	48,6	408	5,32	9,08	0,32	< 0,01	4,16	32,6	137	13,5
A3	178	54,8	397	8,69	17,5	0,35	0,01	13,2	32,5	169	13,9
A4	197	60,7	491	6,47	25,1	0,76	< 0,01	0,57	49,5	205	21,7
A12	213	60,6	435	13,9	22,7	0,1	0,1	18,7	34,9	241	15,3
A14	205	71	475	9,25	25,6	0,57	< 0,01	< 0,5	47,7	229	23
A17	201	57,5	472	9,6	21	1,03	0,15	21,6	43,4	191	20,7
A18	171	60,2	437	7,01	17,4	0,39	0,03	18,6	43,5	126	19,9
A24	182	65,6	421	5,71	15,8	0,44	< 0,01	23	45,4	145	18,6
A23	168	68,4	438	4,18	14,4	0,31	< 0,01	< 0,5	54,3	142	19,3
A26	113	63,6	485	19,2	39	1,22	< 0,01	< 0,5	75,3	151	28,8
E5	187	63,2	331	8,3	6,17	0,83	< 0,01	74	32,2	139	11,3
E7	198	66,8	360	7,95	7,98	0,8	< 0,01	79,8	33,7	143	11,8
E10	203	65,7	370	7,44	7,55	0,87	< 0,01	68,3	34,5	149	11,8
H11	201	60,6	458	8,55	21,8	1,09	0,01	19,3	31	173	17,3
H9	174	69,2	365	8,33	9,02	1,29	< 0,01	62,3	37,1	130	14,5
H6	197	61,3	375	6,8	9,39	1,47	< 0,01	51,6	30,6	156	16,5
H4	181	68,3	374	7,97	8,65	0,25	< 0,01	27,3	42,1	153	16,4
S11	202	68,1	444	12,2	21,2	3,54	0,03	29,7	60,7	255	16,7
S8	184	60,7	391	5,02	10,5	1,06	< 0,01	23,8	30,9	129	14,9

- Eléments traces dissous des eaux de la campagne de juin 2011

Point	Ag µg/l	Al µg/l	Be µg/l	Cd µg/l	Co µg/l	Cr µg/l	Cu µg/l	Li µg/l	Ni µg/l	Pb µg/l	U µg/l	Zn µg/l
S3	< 0,01	0,98	< 0,01	0,08	1,5	< 0,1	19,7	19	29	0,49	23,4	62,7
S4bis	< 0,01	< 0,5	< 0,01	0,04	0,38	< 0,1	2,96	12,1	11,6	0,41	0,95	19,8
A3	< 0,01	< 0,5	< 0,01	0,03	5,13	< 0,1	1,75	15,3	61,6	0,23	4,17	31,6
A4	< 0,01	< 0,5	< 0,01	0,02	2,66	< 0,1	0,91	20,4	25,3	< LQ	1,04	19,7
A12	< 0,01	< 0,5	< 0,01	0,02	21,9	< 0,1	2,01	16,3	120	0,53	7,81	30,7
A14	< 0,01	< 0,5	< 0,01	0,11	2,34	< 0,1	0,14	22,5	15,2	0,18	0,83	13,4
A17	< 0,01	0,8	< 0,01	0,03	2,56	< 0,1	2,55	12,4	23,1	0,42	1,7	19
A18	< 0,01	0,86	< 0,01	0,04	4,02	< 0,1	2,59	11,3	23,8	0,29	1,56	20,5
A24	< 0,01	4,39	< 0,01	0,03	0,52	< 0,1	2,03	9,63	12,6	0,15	1,79	8,44
A23	< 0,01	1,02	< 0,01	0,04	2,83	< 0,1	1,75	9,04	18,8	0,41	1,27	15,3
A26	< 0,01	1,27	< 0,01	0,02	0,13	< 0,1	0,17	58,7	0,91	0,09	< LQ	3,78
E5	< 0,01	2,88	< 0,01	0,22	0,5	0,43	5,06	6,45	3,96	0,76	0,75	13,3
E7	< 0,01	0,8	< 0,01	0,08	0,4	0,28	0,88	6,53	5,13	0,07	1,1	3,74
E10	< 0,01	< 0,5	< 0,01	0,03	0,3	0,3	2,56	7,29	3,53	0,26	1,26	8,05
H11	< 0,01	< 0,5	< 0,01	0,03	9,24	< 0,1	1,5	24,7	38,4	0,23	1,78	16,3
H9	< 0,01	1,15	< 0,01	0,09	0,73	0,22	1,92	9,44	14,3	0,21	1,76	5,41
H6	< 0,01	< 0,5	< 0,01	0,03	0,79	0,18	2,48	10,6	13,8	1,15	2,45	8,04
H4	< 0,01	< 0,5	< 0,01	0,01	0,47	< 0,1	0,79	13	9,79	0,12	2,04	4,57
S11	< 0,01	< 0,5	< 0,01	0,03	0,34	< 0,1	1,88	30,7	15,2	0,32	8,23	40,3
S8	< 0,01	0,85	< 0,01	0,04	1,33	< 0,1	5,75	10,5	14,2	2,52	1,81	18,9

Point	As µg/l	B µg/l	Ba µg/l	F mg/l	PO4 mg/l	S2O3 mg/l	S mg/l	SO3 mg/l	Setot µg/l	Se4 µg/l	Se6 µg/l	Sr µg/l
S3	0,49	92,7	43,4	0,4	< 0,1	< 0,5	< 0,1	4	6,94	< 0,1	7,7	1210
S4bis	0,15	57,2	101	0,2	< 0,1	< 0,5	< 0,1	5	1,41	< 0,1	1,6	604
A3	0,22	77,2	48,8	0,3	< 0,1	< 0,5	< 0,1	< 3	14,5	< 0,1	16,3	700
A4	0,83	131	87,1	0,3	< 0,1	< 0,5	< 0,1	7	1,61	< 0,1	1,4	1070
A12	1,95	78,1	34,3	0,2	< 0,1	< 0,5	< 0,1	< 3	30,3	0,4	33,8	735
A14	0,5	139	69,6	0,3	< 0,1	< 0,5	< 0,1	4	< 0,1	< 0,1	< 0,1	1710
A17	1,19	111	79,1	0,3	< 0,1	< 0,5	< 0,1	< 3	8,54	< 0,1	10	754
A18	0,49	99	86,2	0,2	< 0,1	< 0,5	< 0,1	< 3	7,27	< 0,1	8,2	837
A24	0,13	282	76,4	0,2	< 0,1	< 0,5	< 0,1	7	10,9	< 0,1	12,6	627
A23	0,2	129	88,4	0,2	< 0,1	< 0,5	< 0,1	4	1,75	< 0,1	1,8	691
A26	0,06	286	20,2	1,1	< 0,1	< 0,5	< 0,1	6	< 0,1	< 0,1	< 0,1	4800
E5	0,12	114	34,2	0,1	< 0,1	< 0,5	< 0,1	10	1,85	< 0,1	2,3	415
E7	0,1	132	35,2	0,2	< 0,1	< 0,5	< 0,1	3	3,83	< 0,1	4,5	430
E10	0,11	129	37,1	0,1	< 0,1	< 0,5	< 0,1	7	3,47	< 0,1	4,6	423
H11	0,34	92,7	45,1	0,3	< 0,1	< 0,5	< 0,1	14	25,4	< 0,1	28	898
H9	0,12	126	40,8	0,2	< 0,1	< 0,5	< 0,1	6	4,78	< 0,1	5,7	418
H6	0,1	88,2	42,5	0,2	< 0,1	< 0,5	< 0,1	6	6,46	< 0,1	7,7	467
H4	0,09	92,9	38,6	0,2	< 0,1	< 0,5	< 0,1	7	12,1	< 0,1	13,8	412
S11	0,24	180	48,4	0,4	< 0,1	< 0,5	< 0,1	< 3	1,57	< 0,1	1,8	1140
S8	0,16	61,5	99,1	0,2	< 0,1	< 0,5	< 0,1	9	9,49	< 0,1	11,7	613

Annexe 8 : Mesures de terrain et le suivi analytique des forages

Point	Date de prélèvement	Temp.		Eh _{brut}		Cond.	O ₂ d	O ₂ d
		°C	pH	Pt/Ag	AgCl (mV)	μS/cm à 25°C	%	mg/l
A 13	07/02/2012	9,4	6,88	80,7		1275	27,8	3,28
A13	08/03/2012	11,4	7	102		1270	27,3	3
A13	02/04/2012	12	7,05	83		1278	28	2,99
A 13	02/05/2012	12	7,18	92		1257	31,1	3,34
A13	11/06/2012	12,4	7,09	56,5		1260	32,8	3,25
A13	03/07/2012	13	7,24	75,15		1268	32,3	3,55
A13	30/07/2012	12,4	7,29	106,5		1221	37,2	3,93
A13	06/09/2012	12,6	6,84	64,6		1336	32,2	3,45
A13	02/10/2012	12,3	6,9	42,9		1315	45	4,73
A13	06/11/2012	11,7	6,89	55,1		1340	39,8	4,55
A13	04/12/2012	11,4	6,98	50,7		1352	41,5	4,46
A13	08/01/2013	11,7	6,95	58,9		1332	38,5	4,1
A13	07/02/2013	11,2	6,93	57,1		1345	22,8	2,49
A13	05/03/2013	12,1	6,93	62,6		1346	46,1	4,78
A 24	07/02/2012	9,5	7,08	214		1085	29	3,49
A 24	08/03/2012	11,5	7,11	212,5		1093	40,8	4,49
A 24	02/04/2012	12,2	7,15	235		1097	35,5	3,97
A 24	02/05/2012	11,9	7,23	212,9		1102	51	5,51
A 24	11/06/2012	12,3	7,3	221		1080	38,5	4,06
A 24	03/07/2012	13,1	7,28	220,6		1124	41,9	4,36
A 24	30/07/2012	13	7,23	200		1137	37,6	3,96
A 24	06/09/2012	12,7	6,97	174,7		1131	58	6,35
A 24	02/10/2012	12,2	7,02	160		1120	48,5	5,21
A 24	06/11/2012	11,7	6,99	179		1131	49,5	5,4
A 24	04/12/2012	11,7	7,05	205,5		1124	43,3	4,63
A 24	08/01/2013	11	7,09	211,5		1144	49,3	5,44
A 24	07/02/2013	10,7	7,07	182		1144	60	6,66
A 24	05/03/2013	12,1	7,03	187,7		1156	49,6	5,25
H4	02/04/2012	10	7	233		1142	39,6	4,57
H4	07/02/2012	11,7	7,13	185,9		1169	36,3	4,06
H4	08/03/2012	13,4	7,1	242,1		1125	42,4	4,32
H4	02/05/2012	11,8	7,2	225,1		1098	52,6	5,7
H4	11/06/2012	12,8	7,27	217,85		1121	57,4	5,97
H4	03/07/2012	14	7,3	238		1119	66,8	6,88
H4	30/07/2012	13,4	7,37	229,2		1092	74,8	7,75
H4	06/09/2012	13,9	7,02	215,7		1083	74,4	7,8
H4	02/10/2012	12,8	7,03	197,3		1099	68,3	7,2
H4	06/11/2012	11,5	7,02	213,3		1108	57,9	6,36
H4	04/12/2012	11,1	7,15	234,7		1116	70,2	7,65
H4	08/01/2013	11	7,13	233,5		1123	75,7	8,51
H4	07/02/2013	10,2	7,12	224,5		1115	71	8,02
H4	05/03/2013	12,2	7,07	205,9		1119	70,7	7,38

Point	Date de prélèvement	Temp.		Eh brut		Cond.	O2d	O2d
		°C	pH	Pt/Ag AgCl (mV)	μS/cm à 25°C	%	mg/l	
S3	07/02/2012	9	7	233	1168	57	6	
S3	08/03/2012	12	7	216	1151	62	7	
S3	02/04/2012	13	7	207	1204	54	6	
S3	02/05/2012	12	7	205	1162	56	6	
S3	11/06/2012	12	7	204	1227	42	4	
S3	03/07/2012	14	7	191	1235	46	5	
S3	30/07/2012	13	7	205	1259	57	6	
S3	06/09/2012	12	7	187	1228	61	7	
S3	02/10/2012	12	7	180	1233	43	5	
S3	06/11/2012	12	7	193	1250	48	5	
S3	04/12/2012	11	7	195	1236	62	7	
S3	08/01/2013	11	7	179	1212	59	7	
S3	07/02/2013	11	7	198	1237	78	8	
S3	05/03/2013	12	7	196	1230	63	7	
C.Deule	07/02/2012	1,3	8	185,9	983	80,9	11,8	
C.Deule	08/03/2012	8	7,89	178,5	808	74,4	8,96	
C.Deule	02/04/2012	14,1	8,39	201	993	121	12,35	
C.Deule	02/05/2012	13,5	8,3	194	890	99	10,35	
C.Deule	11/06/2012	17,6	8,11	193,1	936	80,6	7,49	
C.Deule	03/07/2012	21,6	8,25	229,4	867	80,8	7,82	
C.Deule	30/07/2012	22	8,19	196	884	83,8	7,28	
C.Deule	06/09/2012	21,2	8,32	177,3	919	110	9,88	
C.Deule	06/11/2012	9,85	7,88	174	934	70,5	8,1	
C.Deule	04/12/2012	7	7,96	202,6	932	80	9,76	
C.Deule	08/01/2013	8,4	7,89	201,9	938	79,82	9,4	
C.Deule	07/02/2013	6,4	7,97	194,2	900	84,6	10,42	
C.Deule	05/03/2013	8,08	8,3	255	1000	99,5	11,43	
C.Seclin	06/11/2012	7,08	8,31	196	798	85,5	10,28	
C.Seclin	04/12/2012	8,19	8,19	190,6	797	92	11,64	
C.Seclin	08/01/2013	7,6	8,04	191,9	693	77,2	9,39	
C.Seclin	07/02/2013	5,4	7,95	202	1128	89,8	11,31	
C.Seclin	05/03/2013	9,9	7,58	225,5	1153	105	11,75	
Tortue	04/12/2012	7,56	7,56	163,3	506	64	8,42	
Tortue	08/01/2013	7,8	7,68	142,3	976	54,6	6,56	
Tortue	07/02/2013	4,4	7,61	76,7	791	79,5	10,33	
Tortue	05/03/2013	6	8,27	134	1067	154	18,75	
Nav.	04/12/2012	8,17	8,17	196,7	982	90	10,89	
Nav.	08/01/2013	8,1	8,17	186,1	1034	89	10,63	
Nav.	07/02/2013	5,8	7,84	203,9	779	90,4	11,36	
Nav.	05/03/2013	10,8	8,38	246	1113	117	12,77	

Point	Date de prélèvement	Ag	Al	As	B	Ba	Be	COD	COT	Ca	Cd	Cl
		0,01 µg/l	0,5 µg/l	0,05 µg/l	0,5 µg/l	0,05 µg/l	0,05 µg/l	0,5 mg/l	0,5 mg/l	0,5 mg/l	0,01 µg/l	0,5 mg/l
A 13	07/02/2012	< LQ	0,75	0,57	94,5	51,4	< LQ	2,4	1,8	211,6	0,03	57,5
A13	08/03/2012	< LQ	0,76	0,65	94,7	53,7	< LQ	2,2	2,1	218,2	0,02	58,7
A13	02/04/2012	< LQ	< LQ	0,67	97,2	52,9	< LQ	2,4	2,4	201,1	0,02	63,1
A 13	02/05/2012	< LQ	< LQ	0,53	85,8	39,8	< LQ	2,9	2,4	198,5	0,13	58,9
A13	11/06/2012	< LQ	< LQ	0,62	96,4	47,6	< LQ	2,4	3,2	210,1	0,1	55,9
A13	03/07/2012	< LQ	0,61	0,6	111	43,6	< LQ	2,1	1,9	204,7	0,13	57,7
A13	30/07/2012	< LQ	0,51	0,56	86,3	36,8	< LQ	2,1	1,5	205,8	0,07	55,1
A13	06/09/2012	< LQ	< LQ	0,61	110	46,4	< LQ	1,7	1,8	202,5	0,16	57,2
A13	02/10/2012	< LQ	1,13	0,57	119	48,1	< LQ	1,8	1,6	214,7	1,44	59,9
A13	06/11/2012	< LQ	< LQ	0,41	92,6	45,7	< LQ	2	1,3	219,3	< LQ	67,6
A13	04/12/2012	< LQ	< LQ	0,57	95,3	49	< LQ	1,7	3	213,5	0,78	58,4
A13	08/01/2013	< LQ	2,87	0,51	99	47	< LQ	2,1	1,7	212,6	2,54	64,2
A13	07/02/2013	< LQ	0,73	0,35	94,2	49,4	< LQ	2,7	1,7	217,4	0,64	52,1
A13	05/03/2013	< LQ	1,46	0,55	105	46,3	< LQ			219,6	15,4	55,8
A 24	07/02/2012	< LQ	< LQ	0,12	249	82,9	< LQ	2,2	1,9	169,8	0,02	62,2
A 24	08/03/2012	< LQ	< LQ	0,13	260	85,8	< LQ	2,5	1,5	170,6	0,02	62,4
A 24	02/04/2012	< LQ	< LQ	0,13	259	83,3	< LQ	2,3	2,2	164,9	0,05	66,5
A 24	02/05/2012	< LQ	< LQ	0,12	231	78,7	< LQ	1,8	2,1	166,5	1,11	62,3
A 24	11/06/2012	< LQ	6,15	0,1	239	81,2	< LQ	2,8	2,5	169,1	2,33	59,1
A 24	03/07/2012	< LQ	0,59	0,14	265	83	< LQ	1,9	2	175,8	0,07	62,1
A 24	30/07/2012	< LQ	< LQ	0,12	205	79,5	< LQ	1,4	1,3	177,3	0,1	59,4
A 24	06/09/2012	< LQ	0,64	0,11	276	70,3	< LQ	1,5	1,4	166	0,05	61,2
A 24	02/10/2012	< LQ	0,78	0,11	227	78,4	< LQ	1,5	1,3	172,1	5,73	60,6
A 24	06/11/2012	< LQ	0,7	0,13	252	82,1	< LQ	1,2	1,2	171,4	1,69	69,2
A 24	04/12/2012	< LQ	1,02	0,11	222	80,4	< LQ	1,2	1,8	171,7	0,47	60,2
A 24	08/01/2013	< LQ	< LQ	0,11	211	77	< LQ	1,5	1,6	176,4	0,21	65,4
A 24	07/02/2013	< LQ	0,59	0,11	218	81,3	< LQ	2,1	1,9	177,8	0,44	52,7
A 24	05/03/2013	< LQ	< LQ	0,1	219	75,2	< LQ			177,9	0,57	57,1
H4	02/04/2012	< LQ	< LQ	0,1	88,7	43,6	< LQ	2,1	1,6	197,6	< LQ	60,3
H4	07/02/2012	< LQ	< LQ	0,12	89,1	44,6	< LQ	2,5	1,8	193,6	0,06	59,6
H4	08/03/2012	< LQ	0,54	0,12	83,8	44,1	< LQ	1,7	1,6	188,6	0,05	62,6
H4	02/05/2012	< LQ	< LQ	0,09	84,8	41,2	< LQ	5,1	5,1	174,9	0,43	59,8
H4	11/06/2012	< LQ	< LQ	0,08	84	40,7	< LQ	2,3	2,1	174,5	0,03	56,2
H4	03/07/2012	< LQ	< LQ	0,09	86,5	43,4	< LQ	1,8	1,6	178,5	0,06	59,3
H4	30/07/2012	< LQ	< LQ	0,09	82	40,4	< LQ	1,3	1,2	174,5	0,13	56,3
H4	06/09/2012	< LQ	0,57	0,08	103	40,9	< LQ	1,6	1,4	169,5	0,07	59,1
H4	02/10/2012	< LQ	< LQ	0,08	86,5	41,2	< LQ	1,4	1,5	174,6	1,25	60,1
H4	06/11/2012	< LQ	0,89	0,09	84,7	44,5	< LQ	4,9	1,2	180,2	0,45	61,4
H4	04/12/2012	< LQ	< LQ	0,07	86,2	42,5	< LQ	1,4	2,8	181,1	5,75	60,9
H4	08/01/2013	< LQ	0,59	0,08	91,4	42,2	< LQ	1,6	1,4	180	0,89	66,2
H4	07/02/2013	< LQ	< LQ	0,09	98,5	45,7	< LQ	2,6	1,6	183,4	11,7	53,8
H4	05/03/2013	< LQ	< LQ	0,08	92,3	41,4	< LQ			183,2	0,45	55,8

Point	Date de prélèvement	Ag	Al	As	B	Ba	Be	COD	COT	Ca	Cd	Cl
		0,01 µg/l	0,5 µg/l	0,05 µg/l	0,5 µg/l	0,05 µg/l	0,05 µg/l	0,5 mg/l	0,5 mg/l	0,5 mg/l	0,01 µg/l	0,5 mg/l
S3	07/02/2012	< LQ	< LQ	1	125	47	< LQ	2	2	180	0	59
S3	08/03/2012	< LQ	< LQ	1	120	47	< LQ	2	3	177	0	59
S3	02/04/2012	< LQ	< LQ	1	119	47	< LQ	2	2	170	0	64
S3	02/05/2012	< LQ	< LQ	1	124	46	< LQ	5	5	175	0	61
S3	11/06/2012	< LQ	< LQ	1	124	47	< LQ	3	3	179	0	57
S3	03/07/2012	< LQ	< LQ	1	151	51	< LQ	2	2	181	0	61
S3	30/07/2012	< LQ	1	1	109	49	< LQ	2	2	181	1	62
S3	06/09/2012	< LQ	< LQ	1	166	46	< LQ	2	2	175	0	63
S3	02/10/2012	< LQ	3	0	124	47	< LQ	2	2	177	6	62
S3	06/11/2012	< LQ	< LQ	1	126	50	< LQ	2	1	184	0	65
S3	04/12/2012	< LQ	1	1	109	48	< LQ	2	2	183	2	62
S3	08/01/2013	< LQ	1	1	108	46	< LQ	2	2	181	1	66
S3	07/02/2013	< LQ	1	1	107	51	< LQ	2	3	189	2	55
S3	05/03/2013	< LQ	1	1	92	46	< LQ			187	2	57
C.Deule	07/02/2012	0,05	6,09	1,35	89,2	35,6	< LQ	7,2	7	128,1	0,33	72,8
C.Deule	08/03/2012	0,02	13,18	1,27	73,7	29,9	< LQ	7,6	7,4	100,8	1,49	60,7
C.Deule	02/04/2012	0,02	3,11	1,74	96,6	39,2	< LQ	5,4	6	131	2,06	74,4
C.Deule	02/05/2012	0,02	2,17	1,34	87	32	< LQ	7,6	7,3	112,1	5,35	63,4
C.Deule	11/06/2012	< LQ	4,09	1,87	97,7	35	< LQ	5,3	5,4	119,9	0,61	63,4
C.Deule	03/07/2012	< LQ	3,45	2,36	87,8	34,6	< LQ	5,2	5,4	109	1,24	60,6
C.Deule	30/07/2012	< LQ	3,88	2,01	94,9	35,4	< LQ	4,3	4,1	113,7	3,62	62,8
C.Deule	06/09/2012	< LQ	3,86	2,34	133	37,4	< LQ	4,5	4,7	114,4	7,56	70,6
C.Deule	06/11/2012	< LQ	2,69	1,56	96,4	33,9	< LQ	1,3	3,7	111,7	51,6	65,9
C.Deule	04/12/2012	< LQ	3,75	1,31	86,8	35,7	< LQ	3,8	3,8	126,4	24,8	61,2
C.Deule	08/01/2013	< LQ	3,22	1,2	96,3	35,2	< LQ	4,2	4	127,8	48,5	62,5
C.Deule	07/02/2013	< LQ	19,9	1,16	88,2	37,1	< LQ	4,9	4,8	125,3	1,74	53,1
C.Deule	05/03/2013	< LQ	4,13	0,97	93,4	37,3	< LQ			137,8	12,4	65,8
C.Seclin	06/11/2012	< LQ	4,61	2,25	83,5	35,4	< LQ	4,6	3,9	86,7	16,9	68,7
C.Seclin	04/12/2012											
C.Seclin	08/01/2013											
C.Seclin	07/02/2013											
C.Seclin	05/03/2013											66,4
Tortue	04/12/2012											
Tortue	08/01/2013											
Tortue	07/02/2013											
Tortue	05/03/2013											58,5
Nav.	04/12/2012											
Nav.	08/01/2013											
Nav.	07/02/2013											
Nav.	05/03/2013											71,6

Point	Date de prélèvement	Co	Cr	Cu	F	Fe	HCO3	K	Li	Mg	Mn	NH4
		0,05	0,1	0,1	0,1	0,02	0,5	0,1	0,5	0,1	0,05	0,05
		µg/l	µg/l	µg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	µg/l	mg/l	µg/l	mg/l
A 13	07/02/2012	4,54	< LQ	1,95	0,3	0,883	496	12,1	20,7	27,1	42,4	0,21
A13	08/03/2012	5,08	< LQ	0,75	0,2	0,91	485	12	21,3	28,4	45,6	0,21
A13	02/04/2012	4,63	< LQ	0,8	0,3	0,85	495	11,5	21,5	26,7	42,4	0,19
A 13	02/05/2012	3,99	< LQ	1,51	0,3	0,205	463	12,8	16,7	23,9	28,1	< LQ
A13	11/06/2012	3,77	< LQ	3,04	0,3	0,703	501	11,8	17,6	26,7	35,4	0,13
A13	03/07/2012	3,8	< LQ	3,38	0,2	0,229	476	12,2	19,7	24,6	30,8	0,07
A13	30/07/2012	3,53	< LQ	2,4	< LQ	0,158	466	12,8	17,1	23,4	24,5	< LQ
A13	06/09/2012	3,7	< LQ	1,56	0,3	0,618	463	11,4	23,8	26,1	35,2	< LQ
A13	02/10/2012	3,89	< LQ	1,8	0,3	0,722	495	12	21,9	27,1	37,9	0,14
A13	06/11/2012	1,79	< LQ	0,68	0,3	< LQ	496	11	20,9	26,3	2,64	0,11
A13	04/12/2012	4,18	< LQ	1,38	0,3	0,666	504	10,5	20,1	26,5	37,9	0,13
A13	08/01/2013	3,56	< LQ	2,24	0,1	0,709	492	11,2	19,2	26,6	36,6	0,14
A13	07/02/2013	4,06	< LQ	1,4	0,2	0,662	492	11,7	21,9	28	38,2	0,25
A13	05/03/2013	3,71	< LQ	1,94	0,3	0,645	496	11,3	17,3	26,1	33,8	0,19
A 24	07/02/2012	0,66	< LQ	1,25	0,3	< LQ	422	5,7	9,5	15,2	0,22	< LQ
A 24	08/03/2012	0,68	< LQ	1,25	0,2	< LQ	415	5,4	9,92	15,4	0,25	< LQ
A 24	02/04/2012	0,65	< LQ	1,42	0,2	< LQ	332	5,8	10,2	15,4	0,26	< LQ
A 24	02/05/2012	0,59	< LQ	1,4	0,2	< LQ	418	5,8	6,58	15,1	0,23	< LQ
A 24	11/06/2012	0,44	0,12	3,73	0,2	< LQ	426	6	6,59	15,8	0,68	< LQ
A 24	03/07/2012	0,54	0,11	2,3	0,2	< LQ	424	5,8	9,73	15,7	0,2	< LQ
A 24	30/07/2012	0,54	0,1	1,45	0,2	< LQ	422	6,1	9,52	15,2	0,13	< LQ
A 24	06/09/2012	0,57	0,11	1,31	0,2	< LQ	420	5,9	10,1	15,6	0,15	0,15
A 24	02/10/2012	0,57	< LQ	2,06	0,2	< LQ	420	6,4	10,9	15,4	0,23	< LQ
A 24	06/11/2012	0,63	< LQ	1,38	0,2	< LQ	422	5,5	10,2	15	0,28	< LQ
A 24	04/12/2012	0,61	0,13	1,7	0,2	< LQ	428	5,6	9,27	15,7	0,25	< LQ
A 24	08/01/2013	0,48	< LQ	1,36	0,2	0,028	418	5,9	9,5	15,7	0,21	< LQ
A 24	07/02/2013	0,55	0,14	1,42	0,2	< LQ	418	6,3	11,5	16,3	0,2	< LQ
A 24	05/03/2013	0,45	< LQ	1,53	0,2	< LQ	419	6,3	8,56	15,6	0,13	< LQ
H4	02/04/2012	0,53	0,13	1,13	0,2	< LQ	406	8	15,1	11,4	< LQ	< LQ
H4	07/02/2012	0,6	0,14	2,22	0,2	< LQ	395	7,5	15,59	11,1	< LQ	< LQ
H4	08/03/2012	0,62	0,15	1,55	0,2	< LQ	397	8,2	14,5	11,4	< LQ	< LQ
H4	02/05/2012	0,67	0,18	1,52	0,2	< LQ	384	7,5	7,31	9,9	< LQ	< LQ
H4	11/06/2012	0,68	0,2	5,87	0,2	< LQ	381	7,7	7,17	9,6	< LQ	< LQ
H4	03/07/2012	0,69	0,21	2,28	0,2	< LQ	374	7,7	10,7	9,4	< LQ	< LQ
H4	30/07/2012	0,72	0,25	1,85	< LQ	< LQ	362	7,5	8,67	8,3	< LQ	< LQ
H4	06/09/2012	0,72	0,23	2,35	0,1	< LQ	368	7,6	10,9	9,1	< LQ	0,13
H4	02/10/2012	0,67	0,21	2,72	0,2	< LQ	371	8,4	11,4	9,8	< LQ	< LQ
H4	06/11/2012	0,68	0,22	3,01	0,2	< LQ	380	7,5	11,8	10	< LQ	< LQ
H4	04/12/2012	0,68	0,24	3,46	0,2	< LQ	382	7,4	11,1	10,2	< LQ	< LQ
H4	08/01/2013	0,58	0,23	5,16	0,1	< LQ	371	8,1	10,5	9,8	0,34	< LQ
H4	07/02/2013	0,69	0,29	5,34	0,2	< LQ	368	8,4	11	10,1	0,2	0,05
H4	05/03/2013	0,56	0,22	2,52	0,2	< LQ	371	8	8,42	9,8	< LQ	< LQ

Point	Date de prélèvement	Co	Cr	Cu	F	Fe	HCO3	K	Li	Mg	Mn	NH4
		0,05 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 mg/l	0,02 mg/l	0,5 mg/l	0,1 mg/l	0,5 µg/l	0,1 mg/l	0,05 µg/l	0,05 mg/l
S3	07/02/2012	2	< LQ	3	1	< LQ	431	9	24	19	1	< LQ
S3	08/03/2012	2	< LQ	3	0	< LQ	419	8	24	19	0	< LQ
S3	02/04/2012	2	< LQ	4	0	< LQ	429	9	24	19	0	< LQ
S3	02/05/2012	2	< LQ	3	0	< LQ	421	9	20	20	1	< LQ
S3	11/06/2012	1	< LQ	4	0	< LQ	433	10	21	20	1	0
S3	03/07/2012	2	< LQ	4	0	< LQ	427	10	25	21	1	0
S3	30/07/2012	2	< LQ	3	0	< LQ	426	10	24	20	1	0
S3	06/09/2012	2	< LQ	3	0	< LQ	427	10	28	21	1	< LQ
S3	02/10/2012	1	< LQ	4	0	< LQ	432	11	29	21	2	< LQ
S3	06/11/2012	2	< LQ	5	0	< LQ	432	10	28	20	1	0
S3	04/12/2012	2	< LQ	5	0	< LQ	433	9	25	21	1	0
S3	08/01/2013	1	< LQ	4	0	< LQ	413	9	25	21	0	0
S3	07/02/2013	1	< LQ	5	0	< LQ	419	10	30	22	1	0
S3	05/03/2013	1	< LQ	3	0	< LQ	419	10	21	21	0	0
C.Deule	07/02/2012	0,57	0,15	2,35	0,3	0,029	345	11,1	20	11,2	33,6	1,82
C.Deule	08/03/2012	0,49	0,27	2,49	0,2	< LQ	251	7,7	15,78	8	34,79	1,88
C.Deule	02/04/2012	0,66	0,1	1,31	0,2	< LQ	346	10,5	23,2	11,7	6,4	0,24
C.Deule	02/05/2012	0,5	0,12	2,02	0,2	< LQ	290	8,9	17,1	9,4	4,9	0,6
C.Deule	11/06/2012	0,52	0,11	1,11	0,2	0,021	328	8,8	18,9	10,2	23,9	1,32
C.Deule	03/07/2012	0,51	0,12	2,05	0,2	< LQ	298	9,1	17,6	8,8	6,71	0,4
C.Deule	30/07/2012	0,43	0,1	0,97	0,2	< LQ	300	9,4	20	9,3	8,75	0,39
C.Deule	06/09/2012	0,74	0,12	1,22	0,2	0,027	321	9,7	25,4	10,1	1,88	0,22
C.Deule	06/11/2012	0,58	0,11	1,05	0,2	0,026	306	8,2	20	9,1	36,3	1,72
C.Deule	04/12/2012	0,47	0,12	0,79	0,2	< LQ	347	7,9	17,2	10	25,9	1,32
C.Deule	08/01/2013	0,42	0,1	0,9	0,2	< LQ	330	7,9	20,9	10,9	35	1,59
C.Deule	07/02/2013	0,5	0,28	1,44	0,2	0,021	314	7,4	18,4	10,6	37,6	1,23
C.Deule	05/03/2013	0,38	0,16	0,87	0,2	< LQ	358	8,2	17,2	11	27	0,69
C.Seclin	06/11/2012	0,35	< LQ	0,62	0,2	< LQ	258	10,2	21,7	9,1	1,06	< LQ

Point	Date de prélèvement	NO3	Na	Ni	PO4	Pb	SO4	Se	SeIV	SeVI	SiO2	Sr
		0,5 mg/l	0,5 mg/l	0,1 µg/l	0,1 mg/l	0,05 µg/l	0,5 mg/l	0,1 µg/l	0,5 µg/l	0,5 µg/l	0,5 mg/l	0,1 µg/l
A 13	07/02/2012	2,9	38,4	35,3	< LQ	0,36	242,1	15,4	< LQ	14,2	17,2	1481
A13	08/03/2012	2,8	39,5	36,5	< LQ	0,19	241,7	17,6	0,79	17,6	17,2	1416
A13	02/04/2012	2,9	36,3	37,3	< LQ	0,1	257,4	24	0,5	23,5	16,7	1567
A 13	02/05/2012	3,7	35,1	37,3	< LQ	0,24	241	25,3	0,53	24,8	15	1078
A13	11/06/2012	3,3	36,3	37	< LQ	0,2	239,3	26,3	< LQ	25,9	17,3	1342
A13	03/07/2012	3,6	36,6	40,8	< LQ	0,55	240	31,5	1,39	32	14,8	1228
A13	30/07/2012	4,5	36,3	40,4	< LQ	0,1	249	30,8	< LQ	30,8	14	1013
A13	06/09/2012	3,1	34,5	38,3	< LQ	0,09	247	25,2			16,2	1257
A13	02/10/2012	3,5	36,3	38,5	< LQ	0,12	249	18,2	< LQ	16,9	16,6	1515
A13	06/11/2012	3,9	36,6	33,8	< LQ	< LQ	223	14,7	< LQ	13,6	16,8	1345
A13	04/12/2012	3,5	36,8	40,8	< LQ	0,07	243	13,8	0,34	13,4	17,4	1460
A13	08/01/2013	3,3	37,9	38,5	< LQ	0,16	268,9	12,8	0,27	12,9	17	1316
A13	07/02/2013	3	39,9	40,7	< LQ	0,13	211,1	14,1	< LQ	12,8	18,1	1481
A13	05/03/2013	2,9	38	38,9	< LQ	0,49	231,9	14,6			17,1	1201
A 24	07/02/2012	26	44,4	13,6	< LQ	0,14	133,5	11,9	< LQ	11,6	17,6	650
A 24	08/03/2012	25,3	45,7	14,5	< LQ	0,11	134,2	11,7	< LQ	11,7	16,6	626
A 24	02/04/2012	28,3	42,5	14,4	< LQ	0,15	141,3	14,4	< LQ	14,4	16,7	704
A 24	02/05/2012	26,6	42,8	12,4	< LQ	0,15	142	11,4	< LQ	11,4	17,5	625
A 24	11/06/2012	25,1	41,3	12	< LQ	0,29	137,1	10,1	< LQ	10,1	17,6	643
A 24	03/07/2012	26,2	43,8	13,6	< LQ	0,26	148	14	< LQ	14	16,6	678
A 24	30/07/2012	27,8	42,9	12,1	< LQ	0,1	154	12,3	< LQ	12,3	16,3	638
A 24	06/09/2012	28,3	41,9	11,6	< LQ	0,15	137	11,9			17	661
A 24	02/10/2012	29,6	43,5	12,5	< LQ	0,12	135	12,9	< LQ	12,9	17	636
A 24	06/11/2012	30,9	42,2	13,3	< LQ	0,1	144	11,4	< LQ	10,9	17,2	752
A 24	04/12/2012	29,1	43,2	13,1	< LQ	0,17	139	12	< LQ	12,6	18	658
A 24	08/01/2013	30,4	44,2	9,79	< LQ	0,16	157,9	13,8	< LQ	13,7	17,4	594
A 24	07/02/2013	26,7	44,9	12,1	< LQ	0,12	125,1	15,4	< LQ	13,2	18,2	709
A 24	05/03/2013	29,4	42,2	9,41	< LQ	0,17	140,5	12,7			17,2	644
H4	02/04/2012	33,1	37,8	13	< LQ	0,15	173,1	13,6	< LQ	13,6	16,7	536
H4	07/02/2012	35,1	36,8	14,4	< LQ	0,19	171,6	14,2	< LQ	14,2	15,8	525
H4	08/03/2012	40	35,7	13,1	< LQ	0,13	168,8	13,3	< LQ	13,3	16,6	529
H4	02/05/2012	44,8	33,4	12	< LQ	0,12	154	8,83	< LQ	8,8	16,1	469
H4	11/06/2012	52,3	32,8	11,7	< LQ	2,07	131,6	7,75	< LQ	7,75	15,8	528
H4	03/07/2012	55,2	34,1	12,9	< LQ	0,45	131	7,87	< LQ	7,8	14,8	492
H4	30/07/2012	65,3	32,1	9,79	< LQ	0,28	121	5,34	< LQ	5,3	13,8	434
H4	06/09/2012	58,9	32,7	11,5	< LQ	0,38	120	5,76			15	453
H4	02/10/2012	58,1	34,1	11,4	< LQ	0,32	129	6,43	< LQ	6,4	15,1	475
H4	06/11/2012	55,7	33,2	12,5	< LQ	0,25	129	7,35	< LQ	7,27	15,6	582
H4	04/12/2012	54,3	33,9	12	< LQ	0,23	141	9,43	< LQ	8,1	16,2	497
H4	08/01/2013	61,3	33,5	11,3	< LQ	0,45	147,3	7,48	< LQ	7,47	15,5	496
H4	07/02/2013	53,2	34,1	11,5	< LQ	0,29	109,9	5,4	< LQ	5,4	16	539
H4	05/03/2013	55	32,6	9,39	< LQ	0,16	118,7	5,16			15,5	437

Point	Date de prélèvement	NO3	Na	Ni	PO4	Pb	SO4	Se	SeIV	SeVI	SiO2	Sr
		0,5 mg/l	0,5 mg/l	0,1 µg/l	0,1 mg/l	0,05 µg/l	0,5 mg/l	0,1 µg/l	0,5 µg/l	0,5 µg/l	0,5 mg/l	0,1 µg/l
S3	07/02/2012	13	46	34	< LQ	0	185	4	< LQ	4	16	1353
S3	08/03/2012	13	44	39	< LQ	0	182	6	< LQ	6	14	1229
S3	02/04/2012	15	42	34	< LQ	0	202	6	< LQ	6	15	1465
S3	02/05/2012	10	43	31	< LQ	0	195	6	< LQ	6	16	1256
S3	11/06/2012	16	45	27	< LQ	0	193	4	< LQ	4	16	1169
S3	03/07/2012	15	46	34	< LQ	0	197	5	< LQ	5	15	1407
S3	30/07/2012	17	46	33	< LQ	0	222	5	< LQ	5	15	1250
S3	06/09/2012	19	46	36	< LQ	0	201	5			15	1240
S3	02/10/2012	19	52	22	< LQ	0	198	3	< LQ	3	15	1367
S3	06/11/2012	22	48	38	< LQ	0	185	4	< LQ	4	15	1327
S3	04/12/2012	20	47	36	< LQ	0	201	6	< LQ	6	16	1306
S3	08/01/2013	38	40	36	< LQ	0	200	9	< LQ	9	14	1290
S3	07/02/2013	33	44	38	< LQ	0	163	6	< LQ	6	15	1464
S3	05/03/2013	36	40	35	< LQ	0	172	7			15	1237
C.Deule	07/02/2012	27,2	54	3,36	< LQ	15,3	94,8	1,77	< LQ	1,77	11,9	468
C.Deule	08/03/2012	24,4	42,6	3	< LQ	5,38	71,5	2,1	0,55	1,6	8,3	348
C.Deule	02/04/2012	25,9	53,6	3,21	< LQ	9,51	106,2	2,03	0,7	1,3	5,4	483
C.Deule	02/05/2012	25,3	45,3	2,99	< LQ	12,5	84,6	1,34	< LQ	1,08	3,4	427
C.Deule	11/06/2012	21,6	47,9	2,81	< LQ	7,36	86	1,63	< LQ	1,38	7,3	425
C.Deule	03/07/2012	15,7	44,4	3,49	< LQ	11	73,3	1,5	0,99	1,05	0,7	404
C.Deule	30/07/2012	14,4	47,5	2,63	< LQ	9,75	87,4	1,39	< LQ	1,13	7,6	399
C.Deule	06/09/2012	13,9	52,8	2,69	< LQ	13,2	89,1	1,46			3,8	438
C.Deule	06/11/2012	23,7	45,7	2,73	< LQ	9,24	85,2	1,37	< LQ	1,32	10,6	445
C.Deule	04/12/2012	26	43,7	2,25	< LQ	18,2	76,3	1,12	0,21	1,03	12,5	438
C.Deule	08/01/2013	28,7	41	2,16	< LQ	2	109,6	1,64	0,24	1,53	11,9	494
C.Deule	07/02/2013	23	43,6	2,46	< LQ	4,62	70	1,17	< LQ	1,33	12,3	466
C.Deule	05/03/2013	33,5	46,4	2,1	< LQ	1,97	94,1	1,38			10,4	421
C.Seclin	06/11/2012	< LQ	45,6	2,68	< LQ	0,43	76,1	0,36	< LQ	< LQ	0,7	410
C.Seclin	04/12/2012							0,35	0,14	0,11		
C.Seclin	08/01/2013							0,93	0,18	0,71		
C.Seclin	07/02/2013							4,7	< LQ	4,7		
C.Seclin	05/03/2013	53,5					142,5	4,1				
Tortue	04/12/2012							0,34	< LQ	0,16		
Tortue	08/01/2013							1,39	0,2	1,1		
Tortue	07/02/2013							1,04	< LQ	0,99		
Tortue	05/03/2013	12,2					100,8	1,18				
Nav.	04/12/2012							0,85	< LQ	0,78		
Nav.	08/01/2013							1,18	< LQ	1,2		
Nav.	07/02/2013							0,86	< LQ	0,9		
Nav.	05/03/2013	10,1					119,9	0,75				

Point	Date de prélèvement	U	Zn	CO3	S2O3	S=	SO3
		0,01 µg/l	0,5 µg/l	5 mg/l	0,5 mg/l	0,1 mg/l	3 mg/l
A 13	07/02/2012	9,13	91,6	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
A13	08/03/2012	8,62	34,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
A13	02/04/2012	8,3	33,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
A 13	02/05/2012	10,3	38,2	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
A13	11/06/2012	9,17	38,4	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
A13	03/07/2012	10,5	44,7	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
A13	30/07/2012	11,4	35	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
A13	06/09/2012	10,9	34,6	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
A13	02/10/2012	10,4	34,9	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
A13	06/11/2012	9,46	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
A13	04/12/2012	10	33,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
A13	08/01/2013	11	35,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
A13	07/02/2013	10,2	35,14	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
A13	05/03/2013	10,7	37,3	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
A 24	07/02/2012	1,65	9,47	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
A 24	08/03/2012	1,67	9,47	< LQ	< LQ	< LQ	6
A 24	02/04/2012	1,58	12	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
A 24	02/05/2012	1,68	9,16	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
A 24	11/06/2012	1,75	169	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
A 24	03/07/2012	1,95	19	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
A 24	30/07/2012	1,8	7,76	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
A 24	06/09/2012	1,88	9,16	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
A 24	02/10/2012	1,83	9,44	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
A 24	06/11/2012	1,79	12,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
A 24	04/12/2012	1,75	17,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
A 24	08/01/2013	2,1	15,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
A 24	07/02/2013	1,94	11,74	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
A 24	05/03/2013	2	13,9	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
H4	02/04/2012	2,38	6,07	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
H4	07/02/2012	2,39	7,14	< LQ	< LQ	< LQ	7
H4	08/03/2012	2,18	6,8	< LQ	< LQ	< LQ	6
H4	02/05/2012	2,01	6,24	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
H4	11/06/2012	1,95	9,42	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
H4	03/07/2012	2,01	5,62	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
H4	30/07/2012	1,77	5,02	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
H4	06/09/2012	1,97	6,35	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
H4	02/10/2012	2,04	9,46	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
H4	06/11/2012	2,04	9,29	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
H4	04/12/2012	1,94	14,3	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
H4	08/01/2013	2,25	9,61	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
H4	07/02/2013	1,93	72,3	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
H4	05/03/2013	1,92	8,46	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ

Point	Date de prélèvement	U	Zn	CO3	S2O3	S=	SO3
		0,01 µg/l	0,5 µg/l	5 mg/l	0,5 mg/l	0,1 mg/l	3 mg/l
S3	07/02/2012	28	42	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
S3	08/03/2012	29	41	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
S3	02/04/2012	29	4	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
S3	02/05/2012	28	37	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
S3	11/06/2012	25	40	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
S3	03/07/2012	28	39	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
S3	30/07/2012	30	38	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
S3	06/09/2012	31	44	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
S3	02/10/2012	33	44	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
S3	06/11/2012	31	48	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
S3	04/12/2012	30	44	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
S3	08/01/2013	27	40	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
S3	07/02/2013	24	82	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
S3	05/03/2013	26	43	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
C.Deule	07/02/2012	1,25	186	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
C.Deule	08/03/2012	1,05	89,58	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
C.Deule	02/04/2012	1,29	57	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
C.Deule	02/05/2012	0,94	77	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
C.Deule	11/06/2012	1	58,4	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
C.Deule	03/07/2012	0,81	40,7	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
C.Deule	30/07/2012	0,92	50,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
C.Deule	06/09/2012	0,98	32,7	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
C.Deule	06/11/2012	0,99	74,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
C.Deule	04/12/2012	1,02	49,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
C.Deule	08/01/2013	1,62	51,4	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
C.Deule	07/02/2013	1,05	51,18	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
C.Deule	05/03/2013	1,25	33,4	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
C.Seclin	06/11/2012	0,79	31,3	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
C.Seclin	04/12/2012						
C.Seclin	08/01/2013						
C.Seclin	07/02/2013						
C.Seclin	05/03/2013						
Tortue	04/12/2012						
Tortue	08/01/2013						
Tortue	07/02/2013						
Tortue	05/03/2013						
Nav.	04/12/2012						
Nav.	08/01/2013						
Nav.	07/02/2013						
Nav.	05/03/2013						

Annexe 9 : Résultats des matériaux rocheux des carrières

Elément	Ag	Al ₂ O ₃	As	B	Ba	Be	Bi	C,org	CEC	CaO
LQ	0,2	1	20	10	10	2	10	0,05	0,1	1
Unité	mg/kg	%	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	%	meq	%
Craie séno-turonienne	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1,068	61,8
Craie à silex	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,874	60,8
Craie ferrifère	< LQ		< LQ							
craie à silex ferrifère	< LQ		< LQ	< LQ	11	< LQ	< LQ			
Limons	< LQ	17,1	42	93	287	3	< LQ	0,27	25	1,1
Argile ypresienne	< LQ	15,7	50	101	299	3	< LQ	0,5	21,6	< LQ
Sable d'Ostricourt Sup	< LQ	7,3	95	266	137	4	< LQ	0,25	20,8	< LQ
Sable d'Ostricourt	< LQ	4,1	34	57	211	< LQ	< LQ	0,19	6,65	< LQ
sable Ostricourt base	< LQ	2,9	32	48	213	< LQ	< LQ	0,1	5,23	< LQ

Elément	Cd	Ce	Co	Cr	Cu	Fe ₂ O _{3t}	K ₂ O	La	Li	MgO
LQ	2	10	5	10	5	1	0,5	20	10	1
Unité	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	%	%	mg/kg	mg/kg	%
Craie séno-turonienne	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ					
Craie à silex	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ					
Craie ferrifère	< LQ	< LQ	11	< LQ	< LQ	< LQ		< LQ	< LQ	
craie à silex ferrifère	< LQ	< LQ	13	< LQ	< LQ	< LQ		< LQ	< LQ	
Limons	< LQ	82	27	145	32	8,8	2,9	40	63	1,4
Argile ypresienne	< LQ	91	23	140	37	5,1	3,3	45	67	2,3
Sable d'Ostricourt Sup	2	125	21	593	38	15,2	5	32	19	2,2
Sable d'Ostricourt	< LQ	27	7	80	9	2,4	1,4	< LQ	11	< LQ
sable Ostricourt base	< LQ	18	< LQ	62	< LQ	1,7	1,3	< LQ	< LQ	< LQ

Elément	MnO	Mo	Nb	Ni	P ₂ O ₅	Pb	Sb	Se	SiO ₂	Sn
LQ	0,01	5	20	10	100	10	10	1	1	10
Unité	%	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	%	mg/kg
Craie séno-turonienne	0,05	< LQ	< LQ	< LQ	3431	< LQ	< LQ	< LQ	1	< LQ
Craie à silex	0,03	< LQ	< LQ	< LQ	1749	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Craie ferrifère	0,05	< LQ	< LQ	19		< LQ	< LQ	< LQ		< LQ
craie à silex ferrifère	0,03	< LQ	< LQ	18		< LQ	< LQ	< LQ		< LQ
Limons	0,06	< LQ	29	65	1385	20	< LQ	4,1	87	< LQ
Argile ypresienne	0,02	< LQ	34	51	1701	51	< LQ	4,87	89,9	< LQ
Sable d'Ostricourt Sup	0,01	< LQ	23	27	906	30	< LQ	3,57	91,9	< LQ
Sable d'Ostricourt	< LQ	< LQ	< LQ	14	486	11	< LQ	1,37	89,2	< LQ
sable Ostricourt base	< LQ	< LQ	< LQ	11	355	11	< LQ	< LQ	89,4	< LQ

Elément	Sr	TiO ₂	V	W	Y	Zn	Zr
LQ	5	0,01	10	10	20	5	20
Unité	mg/kg	%	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Craie séno-turonienne	595	0,01	< LQ	< LQ	< LQ	17	< LQ
Craie à silex	606	0,01	< LQ	< LQ	< LQ	15	< LQ
Craie ferrifère	541		< LQ	< LQ	< LQ	34	< LQ
craie à silex ferrifère	605		< LQ	< LQ	< LQ	43	< LQ
Limons	85	0,98	200	< LQ	29	111	179
Argile ypresienne	94	0,88	165	< LQ	34	113	215
Sable d'Ostricourt Sup	38	0,62	397	< LQ	23	117	1575
Sable d'Ostricourt	49	0,35	45	< LQ	< LQ	32	196
sable Ostricourt base	52	0,27	25	< LQ	< LQ	22	168

Annexe 10 : Résultats de la DRX et MEB

Au sein du forage A13, un niveau d'argiles bleues et grises situé entre 8,6 et 8,9 m, a révélé la présence de pyrite. Afin de vérifier la nature de cette pyrite, nous avons procédé à son analyse par diffraction aux rayons X et par les observations au microscope électronique à balayage. La première a permis de confirmer la présence d'une pyrite pure (représentée au niveau de la **Figure Annexe 9.1** par les raies rouges) sans inclusions avec une faible présence de quartz (représenté ici par les raies bleues).

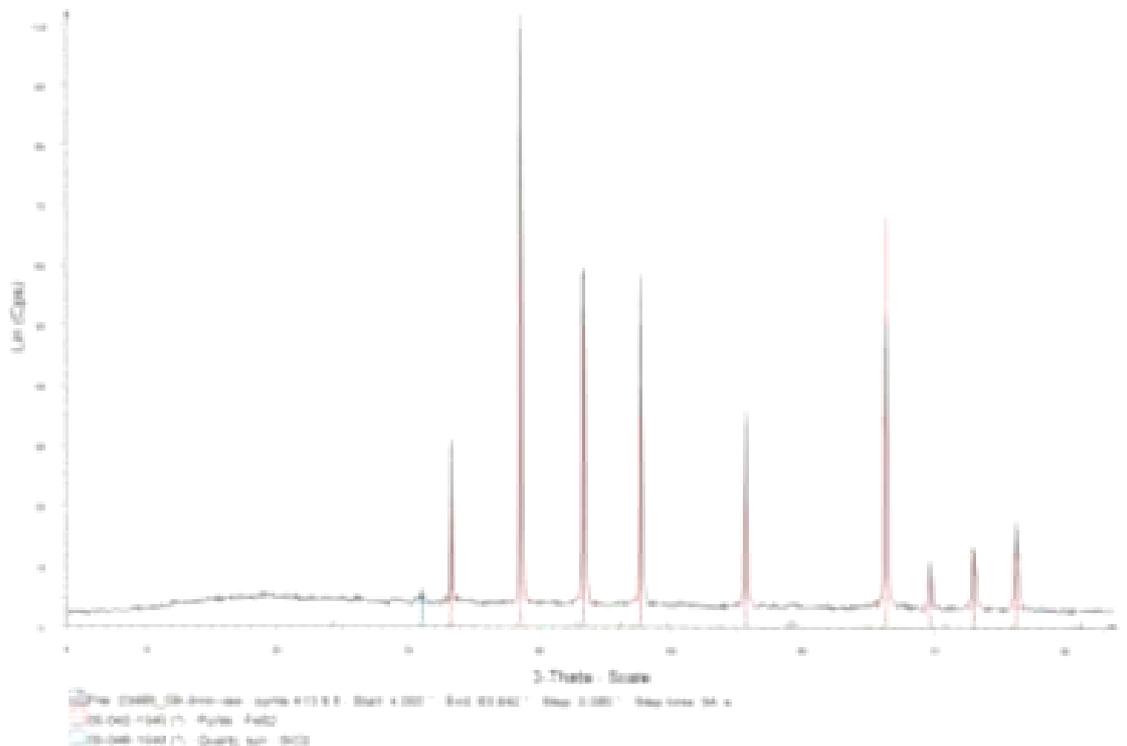


Figure Annexe 9.1 : Résultats de la DRX de l'analyse de l'échantillon de pyrite

Deux échantillons de pyrite ont été montés sur lame mince pour l'analyse au MEB. Cette dernière a révélé une très bonne cristallisation de la pyrite marquée par des cristaux bien formés et jointifs. Elle montre également par endroits des amas de granules identiques et de taille micrométrique. Ces granules laissent apparaître une forme globale dodécaédrique (**Figure Annexe 9.2**).

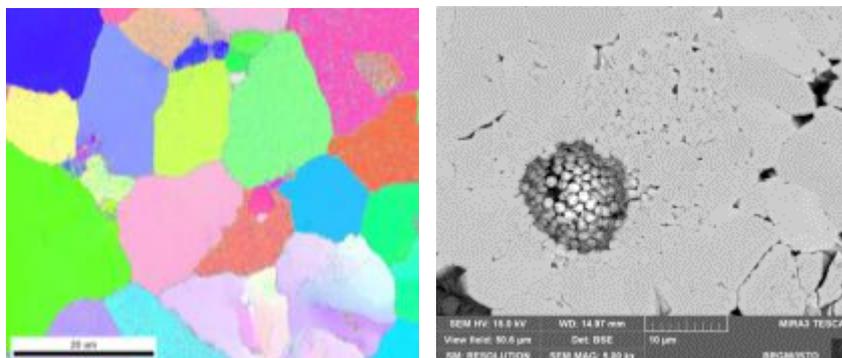


Figure Annexe 9.2 : Différentes formes cristallines de la pyrite observées au MEB

A gauche : cristaux de la pyrite, les couleurs sont liées à la biréfringence du minéral

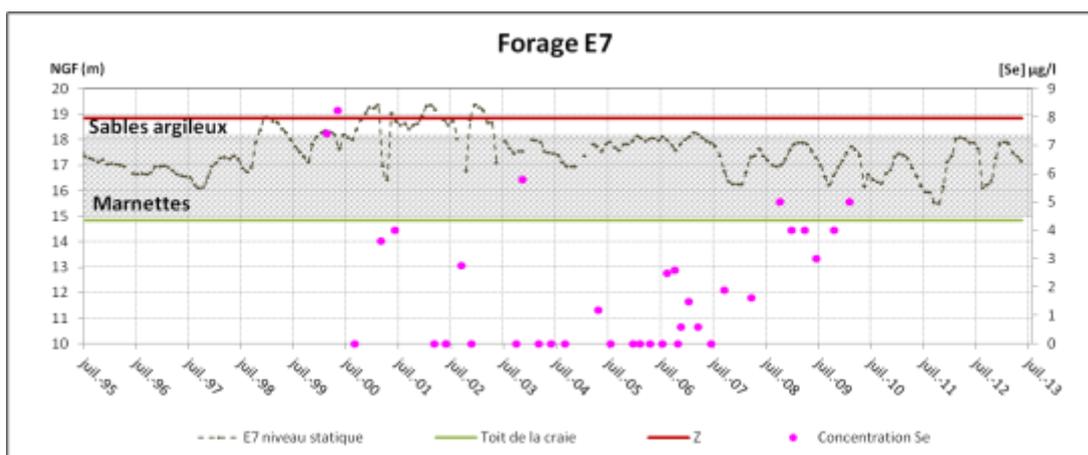
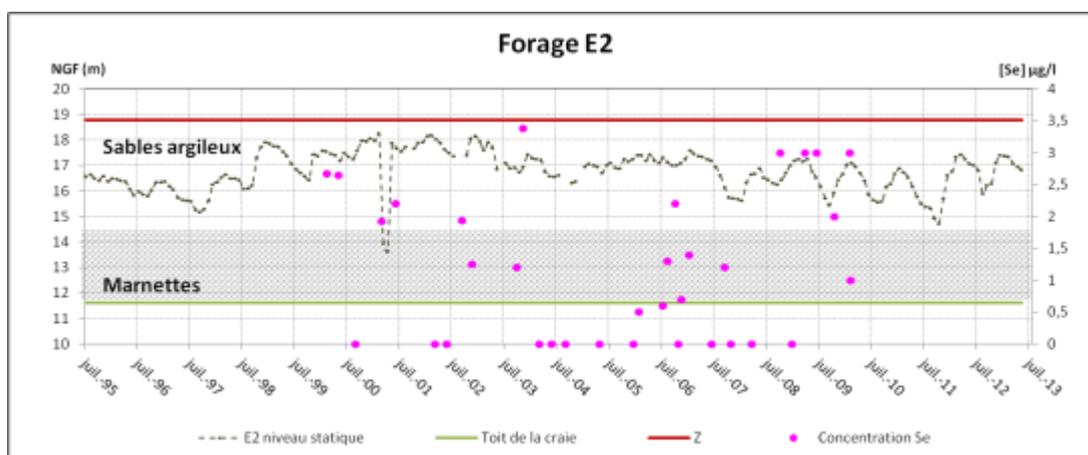
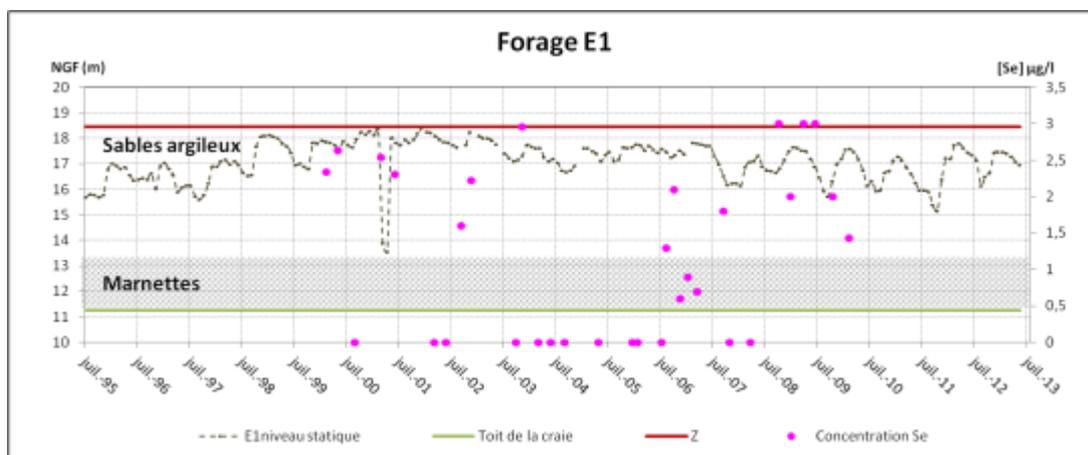
A droite : les granules micrométriques au sein d'une matrice formée de cristaux de plus grande taille

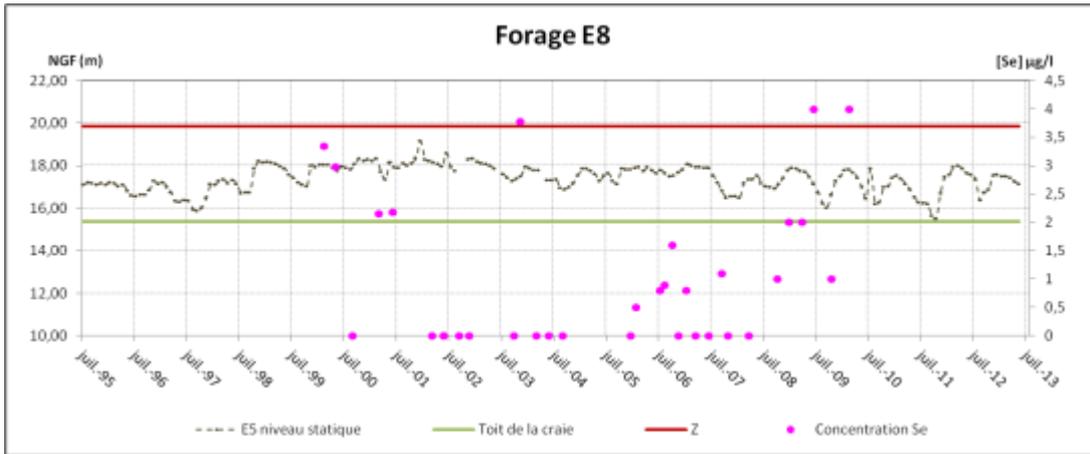
Annexe 11 : Résultats des analyses sur les sédiments

	Méthode	Unité	Le canal de la Deûle									La Naviette
			D1			D2			D3			N
			1	2	3	1	2	3	1	2	3	
Minéralisation eau régale 2h	NF EN 13346											
pH	NF EN 12176	Unité pH	7,78	7,63	7,8	7,71	7,78	7,82	8	8	8	7,87
Matières sèches à 105°C	NF EN 12880	ppm des MS	59,18	60,84	46,68	61,15	56,52	50,97	58,35	53,66	58,25	64,84
Aluminium	NF EN ISO 11885	ppm des MS	7350	7392	10278	8384	8842	9196	8289	9366	8668	15826
Arsenic	NF EN ISO 11885	ppm des MS	5,9	8,9	57,2	9	14,6	9	14,6	14,8	17,8	6,7
Bore	NF EN ISO 11885	ppm des MS	25,4	26,6	28,1	<23	<23	23,2	<23	<23	<23	29,1
Calcium	NF EN ISO 11885	ppm des MS	35323	<35000	<35000	38136	40369	35258	37904	<35000	36328	<35000
Cadmium	NF EN ISO 11885	ppm des MS	69	109,2	540	88,1	219,7	114,2	238,5	197,9	240,4	<0,6
Cobalt	NF EN ISO 11885	ppm des MS	6,1	8,9	24	17	22,1	9,6	21	13,5	19	8,1
Chrome	NF EN ISO 11885	ppm des MS	23,4	24,9	45,5	28	30	32	28,5	39,9	36	42
Cuivre	NF EN ISO 11885	ppm des MS	<47	<47	87,4	<47	67,3	69	63,7	102,8	82,4	<47
Fer	NF EN ISO 11885	ppm des MS	10722	11570	15897	15299	14664	13282	13348	13776	13672	18694
Potassium	NF EN ISO 11885	ppm des MS	2508	2389	3467	2863	2605	2633	2401	2674	2551	4681
Magnésium	NF EN ISO 11885	ppm des MS	3269	3391	3853	3416	3984	4065	3962	3699	3688	3986
Manganèse	NF EN ISO 11885	ppm des MS	170,6	212,8	178,8	237,7	321,8	237,2	339,9	266,3	337	143
Sodium	NF EN ISO 11885	ppm des MS	231	241	290	249	279	289	226	271	235	317
Nickel	NF EN ISO 11885	ppm des MS	10	10,9	15,2	12,2	13,9	17	12,6	19,2	15,9	29,8
Phosphore total	NF EN ISO 11885	ppm des MS	<12000	<12000	<12000	<12000	<12000	<12000	<12000	<12000	<12000	<12000
Plomb	NF EN ISO 11885	ppm des MS	321	449	1358	476	748	439	739	684	700	<23
Sélénium	NF EN ISO 11885	ppm des MS	2,1	4	9,9	4	11,3	4,3	8	10,9	8	<2,4
Titane	NF EN ISO 11885	ppm des MS	267,5	262,7	434,3	239,7	286,8	388,6	306	321,5	326	312
Zinc	NF EN ISO 11885	ppm des MS	499,4	707,6	1377,9	693,6	1322,6	767,1	1181,7	1357,9	1280,2	<180
Matières volatiles à 550°C	NF EN 12879	% des MS	3,5	4	4	4,55	5,82	5,66	5,58	7,01	5,96	4
Matières Minérales à 550°C	NF EN 12879	% des MS	96,5	95,77	95,19	95,45	94,18	94,34	94,42	92,99	94,04	95,14
Cr + Cu + Ni + Zn			565	785	1526	769	1434	886	1286	1520	1415	126

	Méthode	Unité	La Tortue						Le canal de Seclin					
			T1			T2			S1			S2		
			1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Minéralisation eau régale 2h	NF EN 13346													
pH	NF EN 12176	Unité pH	7,95	7,97	8	7,72	7,48	7,73	8	8	7,95	8,59	8,48	8,26
Matières sèches à 105°C	NF EN 12880	ppm des MS	32,15	32,51	34,81	20,9	35,47	36,28	62,48	51,9	43,48	53,75	51,9	52,11
Aluminium	NF EN ISO 11885	ppm des MS	8964	9712	8499	8445	9562	11090	5811	7585	9612	7200	8556	7938
Arsenic	NF EN ISO 11885	ppm des MS	6,2	11,9	13,7	6,6	7,1	10,3	6,9	12,1	49,1	33	32	23,7
Bore	NF EN ISO 11885	ppm des MS	30,3	<23	29,9	30	<23	<23	<23	<23	<23	24,8	<23	<23
Calcium	NF EN ISO 11885	ppm des MS	147514	141366	106696	70202	93620	84237	39918	<35000	<35000	<35000	60696	77538
Cadmium	NF EN ISO 11885	ppm des MS	1	1,3	1,4	1,2	1,2	1,4	41,2	122,3	730,5	8,6	14	6,6
Cobalt	NF EN ISO 11885	ppm des MS	12,4	17,3	31,3	8,5	8	8,9	11,8	21,4	105,8	34,6	23,3	15,1
Chrome	NF EN ISO 11885	ppm des MS	18	19	20	18,5	20,6	24,3	24,4	29	67	21,5	24,7	20,5
Cuivre	NF EN ISO 11885	ppm des MS	<47	<47	<47	<47	<47	52	<47	<47	128,6	<47	<47	<47
Fer	NF EN ISO 11885	ppm des MS	12448	15127	15080	12387	12569	15507	11946	11751	14066	12825	13153	12593
Potassium	NF EN ISO 11885	ppm des MS	2572	2731	2478	2344	2739	3276	<600	2199	2601	2315	2880	2676
Magnésium	NF EN ISO 11885	ppm des MS	3300	3547	3131	3592	4103	4854	2258	3445	3597	2860	4181	4039
Manganèse	NF EN ISO 11885	ppm des MS	137,6	183,7	186,5	138,6	169,9	188,4	242	226,7	267	111,5	168,6	178,6
Sodium	NF EN ISO 11885	ppm des MS	442	378	372	322	320	348	241	209	302	195	296	255
Nickel	NF EN ISO 11885	ppm des MS	45,8	34,6	47,1	40	25,5	23,4	10,8	13	32	27,9	25,7	28,8
Phosphore total	NF EN ISO 11885	ppm des MS	<12000	<12000	<12000	<12000	<12000	<12000	<12000	<12000	<12000	<12000	<120000	<12000
Plomb	NF EN ISO 11885	ppm des MS	43	52	59	51	59	68	228	397	1603	36	68	48
Sélénium	NF EN ISO 11885	ppm des MS	14,9	13,3	15,8	26,4	13,5	7,9	3,2	8	11	6,7	6,9	4,3
Titane	NF EN ISO 11885	ppm des MS	166,9	165,3	163,5	195,2	205,9	221,4	220,9	348,4	327,9	177,4	260,3	226,8
Zinc	NF EN ISO 11885	ppm des MS	<180	<180	185,1	<180	<180	<180	520	844,8	3251,9	241,4	456,4	220,1
Matières volatiles à 550°C	NF EN 12879	% des MS	10,25	10,11	12,4	17,73	10	10,62	5,91	6,66	18,79	6,75	5,9	5,71
Matières Minérales à 550°C	NF EN 12879	% des MS	89,75	89,89	87,6	82,27	89,79	89,38	94,09	93,34	81	93,25	94,1	94,29
Cr + Cu + Ni + Zn			230	243	286	234	224	233	584	930	3480	306	529	288

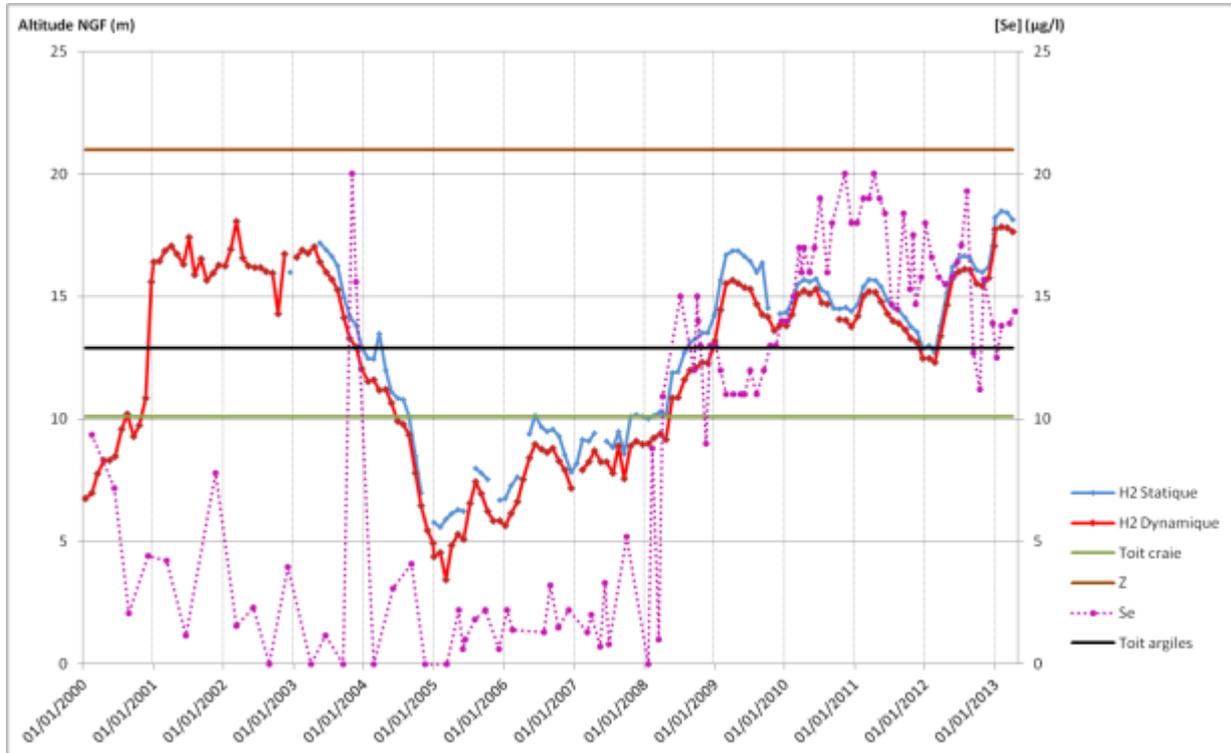
Annexe 12 : Concentrations en sélénium et niveaux statiques et dynamiques dans E1, E2, E7 et E8 de juillet 1995 à juillet 2013



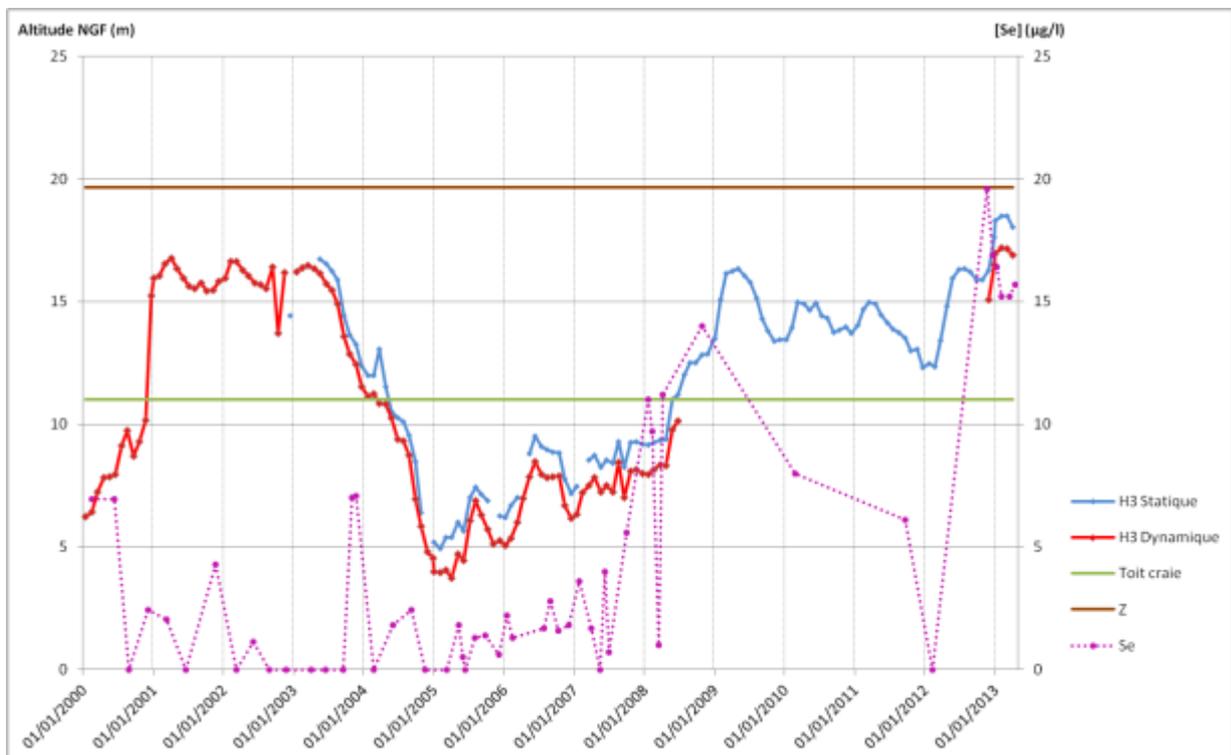


Annexe 13 : Concentrations en sélénium et niveaux statiques et dynamiques dans H2, H3, H5, H6, H8 et H9 de janvier 2000 à janvier 2013

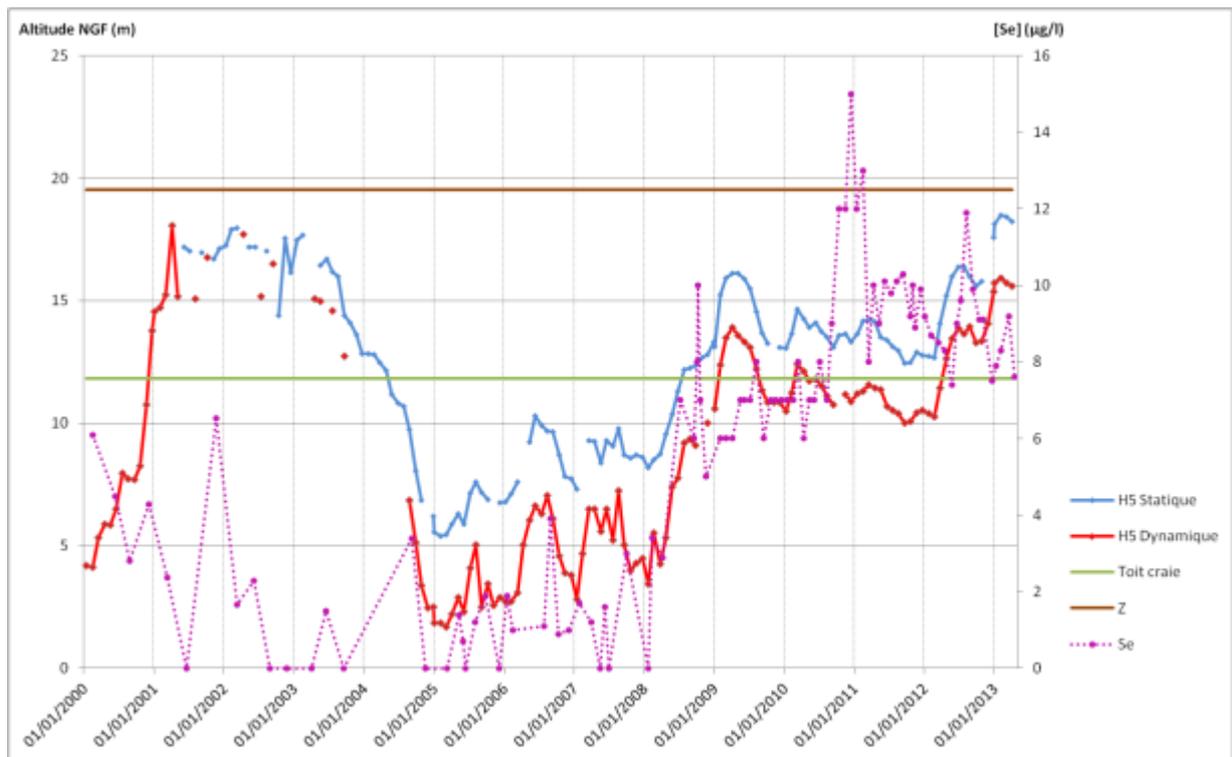
Forage H2



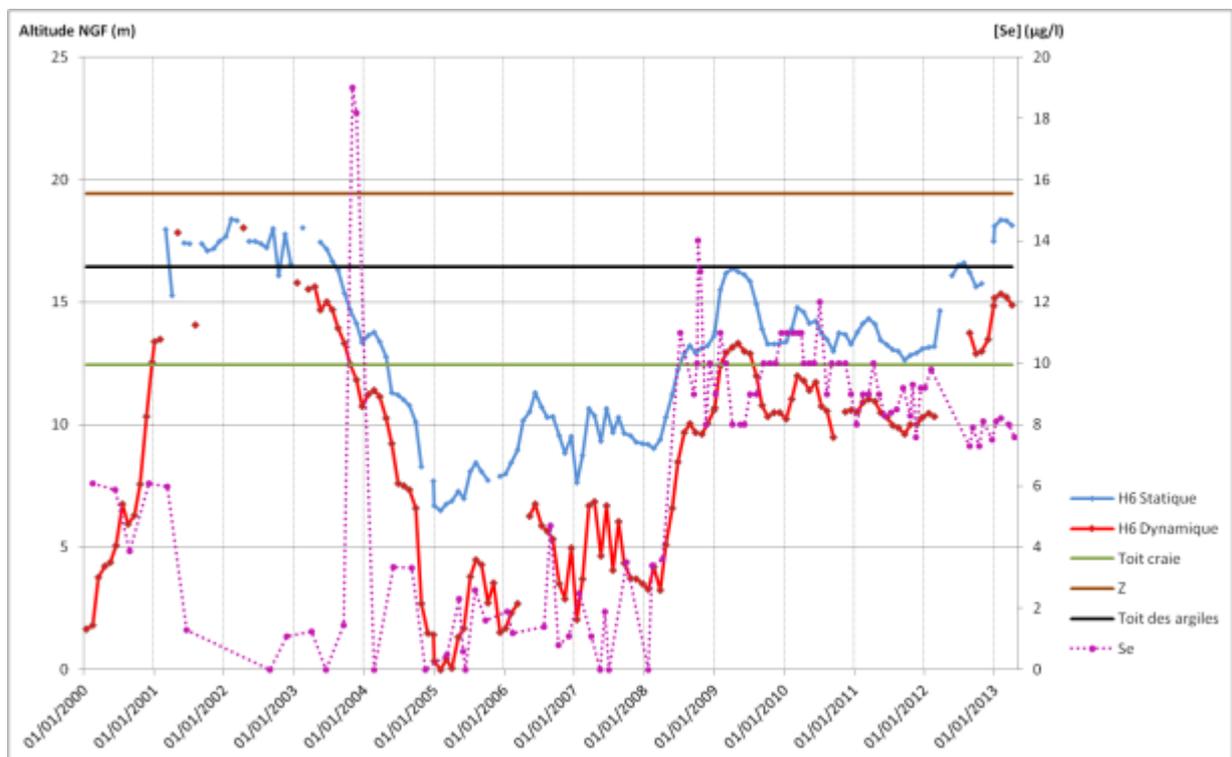
Forage H3



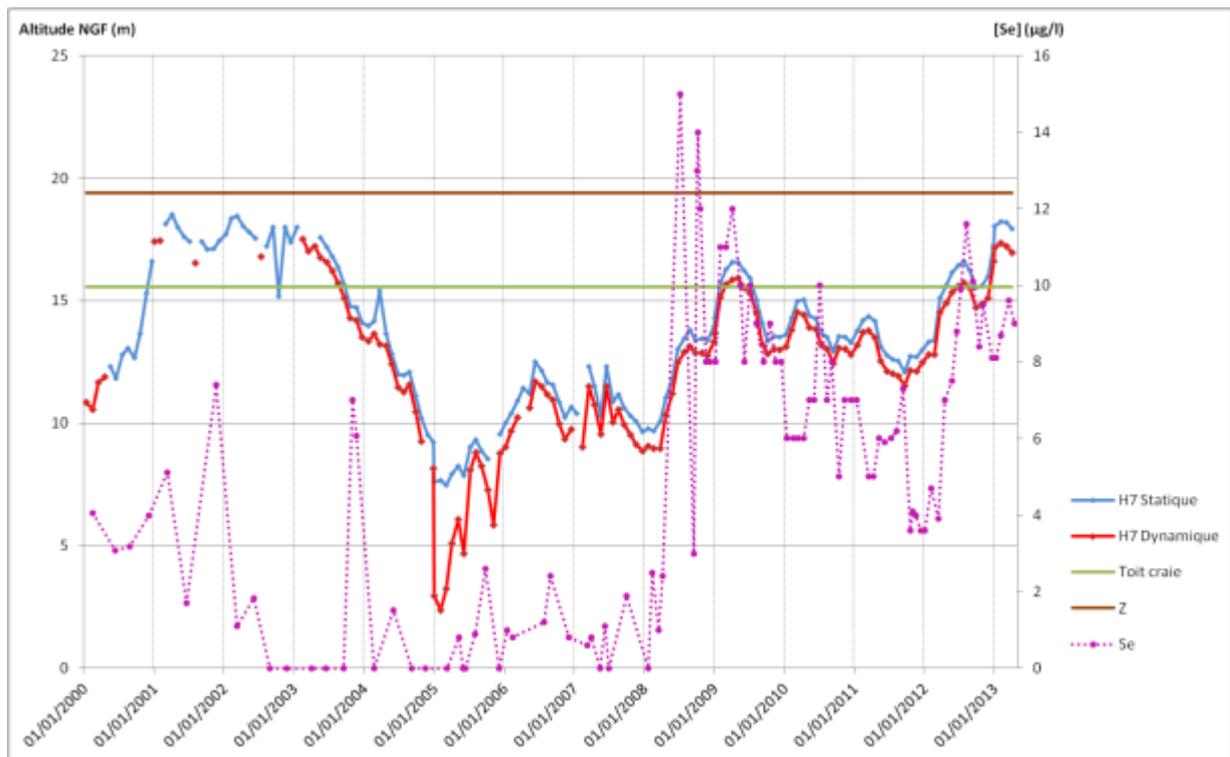
Forage H5



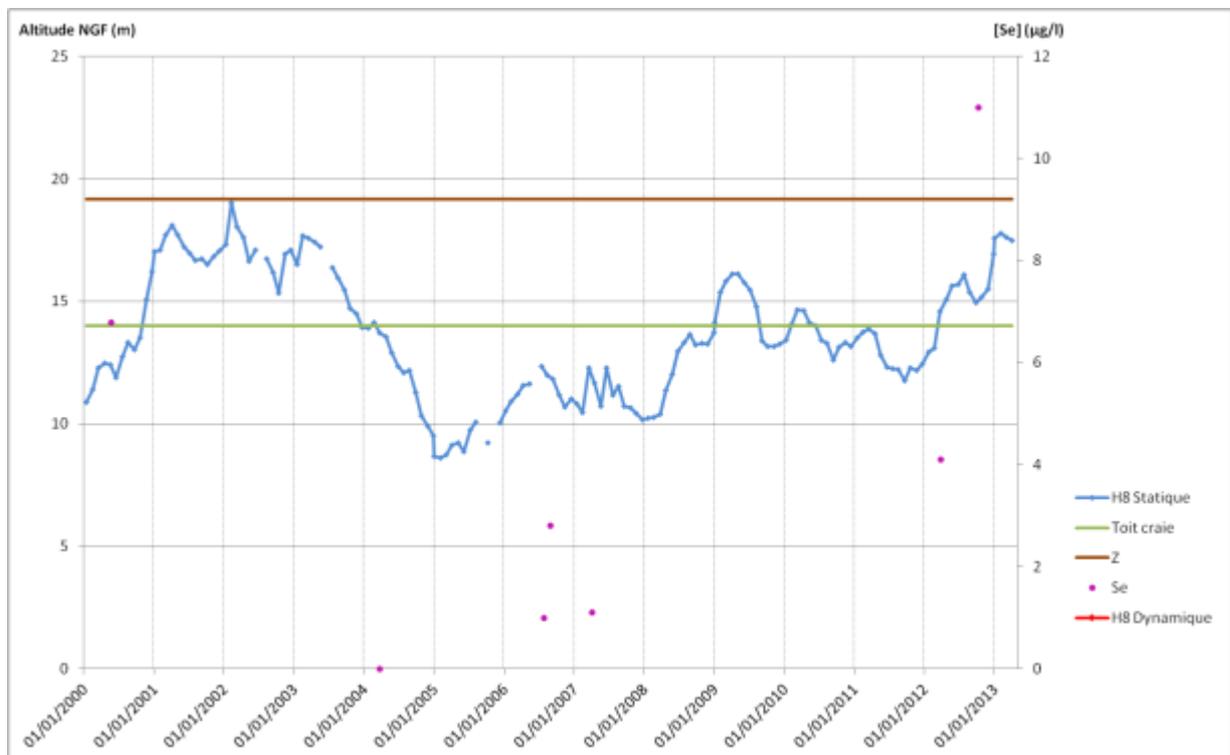
Forage H6



Forage H7



Forage H8



Forage H9

