

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

CARACTÉRISTIQUES CHIMIQUES ET ISOTOPIQUES DU PLOMB DANS LA
PARTIE AMONT DU BASSIN DE LA LOIRE (FRANCE)

MÉMOIRE

PRÉSENTÉ

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES DE LA TERRE

PAR

ROMAIN NIGRIS

AVRIL 2018

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.01-2006). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

La première personne que je tiens à remercier est forcément l'instigateur de ce projet, à savoir mon directeur, David Widory. Merci pour ta confiance indéfectible, ta sympathie et ta pédagogie. Des discussions sur les interprétations aux parties endiablées de badminton, tu auras été en permanence un soutien et un modèle à suivre, tel un vrai « papa scientifique. » Merci chef ! Pour tout.

Vient ensuite André Poirier, mon co-directeur et, on peut le dire, formateur officiel de laboratoire. Ta minutie et ton expertise auront été fondamentales dans la réalisation de ce projet, et ont planté en moi les graines d'un jeune scientifique aimant le travail en salle blanche, avec « nos amies les machines » qui nous écoutent parler et expriment leur mécontentement en foirant des calibrations. Merci André d'avoir été une inspiration. Un grand merci également à Julien Gogot, qui m'a transmis, mine de rien, un bon tas d'informations et de connaissances sur le travail en labo et m'y a initié, avec la sympathie et la patience qui le caractérisent. Tout comme Anna Jung, avec qui j'ai adoré analyser mes échantillons tout en papotant de choses et d'autres. Danke schön !

Viennent ensuite les camarades de bureau, ceux qui sont là et nous soutiennent par tous les temps et dans tous les moments. Eux aussi m'ont vu évoluer et ont contribué à ma réussite. Ils m'ont vu sombrer par moments et m'ont aidé à rebondir. Des choses que l'on n'oublie pas. Tous vous citer serait long mais je sais que vous vous reconnaîtrez. Que votre sujet d'étude soit la micropal', les vins du Québec, l'AMPA ou que sais-je encore ! Merci à vous tous d'avoir rendu ces trois années de maîtrise plus belles et d'avoir été de véritables amis.

Enfin, la plus belle des places sur cette page de remerciements doit revenir à quelques personnes uniques. Mes parents et ma famille, d'un soutien incroyable tout au long de ces études. Et Aurélie, que je compte encore embêter très (très !) longtemps

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	iii
LISTE DES FIGURES.....	ix
LISTE DES TABLEAUX.....	xiii
RÉSUMÉ.....	xvii
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1	
NOTION DE FOND GÉOCHIMIQUE NATUREL DANS LES EAUX CONTINENTALES, APPLICATION À LA ZONE AMONT DU BASSIN DE LA LOIRE	5
1.1 Notion de fond géochimique naturel	5
1.1.1 Généralités.....	5
1.1.2 Le FGN des eaux continentales.....	6
1.1.3 Utilité de la définition du FGN en ETM des eaux de rivière	7
1.1.4 Comment définir un FGN	8
1.2 Site d'étude	10
1.2.1 Géologie générale du bassin Loire-Bretagne	10
1.2.2 Minéralisations et contexte métallogénique.....	13
1.3 Critères de sélection des bassins versants	16
1.3.1 Lithologies.....	17
1.3.2 Surface drainée et longueur du cours d'eau principal	18
1.3.3 Population	18
1.3.4 Industries	18
1.3.5 Occupation du sol.....	19
1.3.6 Bassins sélectionnés	19
CHAPITRE 2	
MÉTHODES D'ÉCHANTILLONNAGE ET D'ANALYSE.....	23

2.1	Échantillonnage	23
2.1.1	Eaux.....	23
2.1.2	Roches et sédiments	24
2.2	Préparation des échantillons	25
2.2.1	Eaux.....	25
2.2.2	Roches et sédiments	26
2.2.3	Utilisation de la spectrométrie de masse.....	27
2.2.4	Analyse des concentrations en ETM.....	28
2.2.5	Analyse des ratios isotopiques du plomb dans les eaux.....	29
2.2.6	Analyse des ratios isotopiques du plomb des sédiments et des roches	33
CHAPITRE 3		
ÉTUDE DES PARAMÈTRES PHYSICO-CHIMIQUES, DES CONCENTRATIONS EN ETM ET DES CARACTÉRISTIQUES ISOTOPIQUES DU PLOMB DANS LES EAUX, SÉDIMENTS ET ROCHES ÉCHANTILLONNÉS.....		
3.1	Présentation des données.....	35
3.1.1	Paramètres physico-chimiques des eaux.....	35
3.1.2	Concentrations en ETM des eaux	36
3.1.3	Données isotopiques en plomb des eaux.....	36
3.1.4	Données isotopiques en plomb des sédiments et des roches.....	37
3.2	Établissement de gammes de valeurs des fonds géochimiques naturels	37
3.2.1	Définition	37
3.2.2	Gammes de valeurs des concentrations en ETM : problèmes posés par les échantillons bruts.....	38
3.2.3	Gammes de valeurs des concentrations en éléments majeurs, faciès hydrogéochimiques	39
3.2.4	Diagrammes de Pourbaix	40
3.2.5	Gammes de valeurs des concentrations en chrome et nickel	43
3.2.6	Gammes de valeurs des concentrations en plomb et zinc	45

3.2.7	Gammes de valeurs des concentrations en arsenic	47
3.2.8	Gammes de valeurs des concentrations en cadmium	48
3.2.9	Gammes de valeurs des concentrations en uranium	48
3.2.10	Interprétations des gammes de fonds géochimiques	49
3.3	L'apport des isotopes du plomb dans la détermination des fonds géochimiques naturels	52
3.3.1	Étude de l'origine géogénique du plomb dans les bassins versants échantillonnés.....	53
3.3.2	Différences isotopiques en fonction de la lithologie des bassins.....	58
3.3.3	Caractérisation des sources de plomb dans les eaux de rivière par l'outil isotopique	60
CONCLUSION		75
ANNEXE A		
CARTES GÉOLOGIQUES SIMPLIFIÉES DES BASSINS VERSANTS PRÉ- SÉLECTIONNÉS		77
ANNEXE B		
PARAMÈTRES PHYSICO-CHIMIQUES, ANIONS ET CATIONS MAJEURS ET MINEURS (ÉCHANTILLONS DE HAUTES EAUX)		83
ANNEXE C		
PARAMÈTRES PHYSICO-CHIMIQUES, ANIONS ET CATIONS MAJEURS ET MINEURS (ÉCHANTILLONS DE BASSES EAUX)		89
ANNEXE D		
DONNÉES DE CONCENTRATIONS EN ETM DES EAUX DE RIVIÈRES ÉCHANTILLONNÉES EN PÉRIODE DE HAUTES EAUX		95
ANNEXE E		
DONNÉES DE CONCENTRATIONS EN ETM DES EAUX DE RIVIÈRES ÉCHANTILLONNÉES EN PÉRIODE DE BASSES EAUX		99
ANNEXE F		
DONNÉES ISOTOPIQUES EN PLOMB DES EAUX DE RIVIÈRES ÉCHANTILLONNÉES EN PÉRIODE DE HAUTES EAUX		103
ANNEXE G		
DONNÉES ISOTOPIQUES EN PLOMB DES EAUX DE RIVIÈRES ÉCHANTILLONNÉES EN PÉRIODE DE BASSES EAUX		107

ANNEXE H	
DONNÉES ISOTOPIQUES EN PLOMB DES ROCHES ET SÉDIMENTS ÉCHANTILLONNÉS	111
ANNEXE I	
DESCRIPTION DES ÉCHANTILLONS DE ROCHES ANALYSÉS.....	113
ANNEXE J	
PARAMÈTRES PHYSICO-CHIMIQUES MOYENS DES BASSINS VERSANTS ÉCHANTILLONNÉS ET FACIÈS HYDROGÉOCHIMIQUES DES EAUX	115
ANNEXE K	
CONCENTRATIONS EN ÉLÉMENTS TRACES DES BASSINS VERSANTS EN FONCTION DE LEURS LITHOLOGIES ET STATISTIQUES DESCRIPTIVES	119
ANNEXE L	
DONNÉES HYDROLOGIQUES DES BASSINS VERSANTS ÉCHANTILLONNÉS LORS DE LA PÉRIODE DE BASSES EAUX	141
ANNEXE M	
DONNÉES ISOTOPIQUES DU PLOMB EN FONCTION DES LITHOLOGIES DE BASSIN, FOCUS SUR SON ORIGINE GÉOGÉNIQUE	145
ANNEXE N	
DONNÉES ISOTOPIQUES DU PLOMB, COMPARAISON DES RAPPORTS NORMALISÉS AU ^{204}Pb	147
ANNEXE O	
PROTOCOLE DE PURIFICATION PAR COLONNE DE RÉSINE SUIVI POUR LES ÉCHANTILLONS DE ROCHES ET DE SÉDIMENTS	157
BIBLIOGRAPHIE GÉNÉRALE	159

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Localisation du bassin Loire-Bretagne et des bassins versants échantillonnés (en bleu : bassins rajoutés pour les enrichissements métalliques qu'ils contiennent dans les sols) (d'après Gassama et al., 2016)	11
Figure 1.2 Répartition du plomb dans la géochimie des sédiments de l'inventaire du BRGM, zone Loire-Amont située dans le rectangle rouge (d'après Lambert, 2005) .	14
Figure 1.3 Localisation des zones sensibles drainées par les bassins versants échantillonnés (en noir) (d'après Gassama et al., 2016)	16
Figure 2.1 Rapports isotopiques en plomb obtenus sur le standard CGPB1 sur le Nu Attom pour les rapports $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	30
Figure 3.1 Diagramme de Piper pour les échantillons de hautes eaux (rouge : granite / bleu : gneiss / noir : basalte / vert : granite et micaschiste / bleu clair : rhyodacite et grès).....	40
Figure 3.2 Diagramme de Piper pour les échantillons de basses eaux (rouge : granite / bleu : gneiss / noir : basalte / vert : granite et micaschiste / bleu clair : rhyodacite et grès).....	40
Figure 3.3 Diagrammes de Pourbaix des éléments chimiques étudiés	42
Figure 3.4 Étude du rapport $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ des eaux filtrées en fonction du rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	56
Figure 3.5 Rapport isotopique $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ par rapport au rapport $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ dans les échantillons d'eaux filtrés de la Durolle (BV01).....	60
Figure 3.6 Rapport isotopique $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ par rapport au rapport $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ dans les échantillons d'eaux filtrés de la Gourgeoise (BV02)	62
Figure 3.7 Rapport isotopique $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ par rapport au rapport $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ dans les échantillons d'eaux filtrés du Richaufour (BV03).....	63
Figure 3.8 Rapport isotopique $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ par rapport au rapport $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ dans les échantillons d'eaux filtrés de la Petite Briançe (BV04)	64
Figure 3.9 Rapport isotopique $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ par rapport au rapport $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ dans les échantillons d'eaux filtrés de la Couze (BV58).....	66
Figure 3.10 Rapport isotopique $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ par rapport au rapport $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ dans les échantillons d'eaux filtrés de la Combade (BV96).....	68

Figure 3.11 Rapport isotopique $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ par rapport au rapport $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ dans les échantillons d'eaux filtrés du Doulon (BV117).....	69
Figure 3.12 Rapport isotopique $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ par rapport au rapport $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ dans les échantillons d'eaux filtrés de l'Allier (BV136).....	71
Figure 3.13 Rapport isotopique $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ par rapport au rapport $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ dans les échantillons d'eaux filtrés du Chapeauroux (BV137)	72
Figure 5.1 Carte géologique simplifiée du bassin versant de la Couze (BV58)	77
Figure 5.2 Carte géologique simplifiée du bassin versant de la Combade (BV96)	78
Figure 5.3 Carte géologique simplifiée du bassin versant de la Sioule (BV97)	79
Figure 5.4 Carte géologique simplifiée du bassin versant du Doulon (BV117)	80
Figure 5.5 Carte géologique simplifiée du bassin versant de l'Allier (BV136).....	81
Figure 5.6 Carte géologique simplifiée du bassin versant du Chapeauroux (BV137)	82
Figure 14.1 Acidités moyennes des bassins versants échantillonnés.....	115
Figure 14.2 Alcalinités moyennes des bassins versants échantillonnés.....	116
Figure 15.1 Concentrations en chrome (Cr) des bassins versants, différences entre les lithologies drainées.....	119
Figure 15.2 Concentrations en chrome (Cr) des bassins versants, différences entre les lithologies drainées. Zoom sur les échantillons les moins concentré.....	120
Figure 15.3 Concentrations en nickel (Ni) des bassins versants, différences entre les lithologies drainées.....	122
Figure 15.4 Concentrations en nickel (Ni) des bassins versants, différences entre les lithologies drainées. Zoom sur les échantillons les moins concentré.....	123
Figure 15.5 Relation linéaire entre les concentrations en chrome et en nickel dans le bassin versant de la Petite Briance (BV04).....	125
Figure 15.6 Concentrations en zinc (Zn) des bassins versants, différences entre les lithologies drainé.....	126
Figure 15.7 Concentrations en arsenic (As) des bassins versants, différences entre les lithologies drainées.....	128
Figure 15.8 Concentrations en arsenic (As) des bassins versants, différences entre les lithologies drainées. Zoom sur les échantillons les moins concentrés	129
Figure 15.9 Concentrations en cadmium (Cd) des bassins versants, différences entre les lithologies drainées	131
Figure 15.10 Concentrations en cadmium (Cd) des bassins versants, différences entre les lithologies drainées. Zoom sur les échantillons les moins concentrés.....	132

Figure 15.11 Concentrations en plomb (Pb) des bassins versants, différences entre les lithologies drainées.....	134
Figure 15.12 Concentrations en plomb (Pb) des bassins versants, différences entre les lithologies drainées. Zoom sur les échantillons les moins concentrés	135
Figure 15.13 Concentrations en uranium (U) des bassins versants, différences entre les lithologies drainées	137
Figure 15.14 Concentrations en uranium (U) des bassins versants, différences entre les lithologies drainées. Zoom sur les échantillons les moins concentrés.....	138
Figure 16.1 Débits des stations référence pour chacun des bassins versants, période d'échantillonnage de basses eaux en rouge (Gassama et al., 2016)	144
Figure 17.1 Rapport isotopique $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ par rapport au $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ des échantillons d'eaux filtrés, période de hautes eaux	145
Figure 17.2 Rapport isotopique $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ par rapport au $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ des échantillons d'eaux filtrés, période de basses eaux	146
Figure 18.1 Rapports isotopiques $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ par rapport au $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ des échantillons d'eaux filtrés de la Durolle (BV01)	147
Figure 18.2 Rapports isotopiques $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ par rapport au $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ des échantillons d'eaux filtrés de la Gourgeoise (BV02)	148
Figure 18.3 Rapports isotopiques $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ par rapport au $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ des échantillons d'eaux filtrés du Richaefour (BV03)	149
Figure 18.4 Rapports isotopiques $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ par rapport au $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ des échantillons d'eaux filtrés de la Petite Briance (BV04)	150
Figure 18.5 Rapports isotopiques $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ par rapport au $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ des échantillons d'eaux filtrés de la Couze (BV58)	151
Figure 18.6 Évolution du rapport $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ de l'amont vers l'aval dans les eaux de la Couze (BV58)	152
Figure 18.7 Rapports isotopiques $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ par rapport au $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ des échantillons d'eaux de la Combade (BV96).....	153
Figure 18.8 Rapports isotopiques $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ par rapport au $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ des échantillons d'eaux du Doulon (BV117).....	154
Figure 18.9 Rapports isotopiques $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ par rapport au $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ des échantillons d'eaux de l'Allier (BV136)	155
Figure 18.10 Rapports isotopiques $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ par rapport au $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ des échantillons d'eaux du Chapeauroux (BV137).....	156

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 Liste et caractéristiques des bassins versants sélectionnés après la précampagne de terrain	21
Tableau 1.2 Liste et caractéristiques des bassins versants d'intérêt pour l'Agence de l'Eau Loire-Bretagne.....	21
Tableau 2.1 Valeurs de blancs mesurées pour la mesure des concentrations en ETM dans les eaux échantillonnées (en pg)	29
Tableau 2.2 Écart-type moyen sur les mesures des ratios isotopiques du plomb dans les échantillons d'eau pour la campagne de hautes eaux	32
Tableau 2.3 Écart-type moyen sur les mesures des ratios isotopiques du plomb dans les échantillons d'eau pour la campagne de basses eaux	32
Tableau 2.4 Écart-type moyen sur les mesures des ratios isotopiques du plomb dans les échantillons de roches et de sédiments	33
Tableau 3.1 Liste des NQE actuellement en vigueur en France métropolitaine	50
Tableau 6.1 Analyses physico-chimiques des eaux filtrées échantillonnées (μ S signifiant micro-siemens).....	83
Tableau 6.2 Analyses physico-chimiques des eaux filtrées échantillonnées (suite 2/3)	83
Tableau 6.3 Analyses physico-chimiques des eaux filtrées échantillonnées (suite 3/3)	84
Tableau 6.4 Analyses ioniques des eaux filtrées échantillonnées	86
Tableau 6.5 Analyses ioniques des eaux filtrées échantillonnées (suite 2/3)	87
Tableau 6.6 Analyses ioniques des eaux filtrées échantillonnées (suite 3/3)	88
Tableau 7.1 Analyses physico-chimiques des eaux filtrées échantillonnées (μ S signifiant micro-siemens).....	89
Tableau 7.2 Analyses physico-chimiques des eaux filtrées échantillonnées (suite 2/3)	89
Tableau 7.3 Analyses physico-chimiques des eaux filtrées échantillonnées (suite 3/3)	91
Tableau 7.4 Analyses ioniques des eaux filtrées échantillonnées	92
Tableau 7.5 Analyses ioniques des eaux filtrées échantillonnées (suite 2/3)	93
Tableau 7.6 Analyses ioniques des eaux filtrées échantillonnées (suite 3/3)	94

Tableau 8.1 Concentrations en ETM des eaux filtrées échantillonnées.....	95
Tableau 8.2 Concentrations en ETM des eaux filtrées échantillonnées (suite 2/3)	96
Tableau 8.3 Concentrations en ETM des eaux filtrées échantillonnées (suite 3/3)	97
Tableau 9.1 Concentrations en ETM des eaux filtrées échantillonnées.....	99
Tableau 9.2 Concentrations en ETM des eaux filtrées échantillonnées (suite 2/3) ..	100
Tableau 9.3 Concentrations en ETM des eaux filtrées échantillonnées (suite 3/3) ..	101
Tableau 10.1 Données isotopiques en plomb des échantillons d'eau filtrée	103
Tableau 10.2 Données isotopiques en plomb des échantillons d'eau filtrée (suite 2/3)	104
Tableau 10.3 Données isotopiques en plomb des échantillons d'eau filtrée (suite 3/3)	105
Tableau 11.1 Données isotopiques en plomb des échantillons d'eau filtrée	107
Tableau 11.2 Données isotopiques en plomb des échantillons d'eau filtrée (suite 2/3)	108
Tableau 11.3 Données isotopiques en plomb des échantillons d'eau filtrée (suite 3/3)	109
Tableau 12.1 Données isotopiques en Plomb des roches et sédiments échantillonnés	111
Tableau 12.2 Données isotopiques en Plomb des roches et sédiments échantillonnés (suite).....	112
Tableau 13.1 Liste des échantillons de roches analysés (BRGMb)	113
Tableau 14.1 Faciès hydrogéochimiques des eaux des bassins versants échantillonnés	117
Tableau 15.1 Statistiques descriptives des analyses en chrome selon la lithologie des bassins versants et la période de prélèvement, concentrations en ppb (HE : hautes eaux / BE : basses eaux / rouge : granite / bleu foncé : gneiss / noir : basalte / vert : granite + micaschiste / bleu clair : rhyodacite + grès)	121
Tableau 15.2 Statistiques descriptives des analyses en nickel selon la lithologie des bassins versants et la période de prélèvement, concentrations en ppb (HE : hautes eaux / BE : basses eaux / rouge : granite / bleu foncé : gneiss / noir : basalte / vert : granite + micaschiste / bleu)	124
Tableau 15.3 Statistiques descriptives des analyses en zinc selon la lithologie des bassins versants et la période de prélèvement, concentrations en ppb (HE : hautes	

eaux / BE : basses eaux / rouge : granite / bleu foncé : gneiss / noir : basalte / vert : granite + micaschiste / bleu)	127
Tableau 15.4 Statistiques descriptives des analyses en arsenic selon la lithologie des bassins versants et la période de prélèvement, concentrations en ppb (HE : hautes eaux / BE : basses eaux / rouge : granite / bleu foncé : gneiss / noir : basalte / vert : granite + micaschiste / bleu.....	
	130
Tableau 15.5 Statistiques descriptives des analyses en cadmium selon la lithologie des bassins versants et la période de prélèvement, concentrations en ppb (HE : hautes eaux / BE : basses eaux / rouge : granite / bleu foncé : gneiss / noir : basalte / vert : granite + micaschiste / bleu.....	
	133
Tableau 15.6 Statistiques descriptives des analyses en plomb selon la lithologie des bassins versants et la période de prélèvement, concentrations en ppb (HE : hautes eaux / BE : basses eaux / rouge : granite / bleu foncé : gneiss / noir : basalte / vert : granite + micaschiste / bleu.....	
	136
Tableau 15.7 Statistiques descriptives des analyses en uranium selon la lithologie des bassins versants et la période de prélèvement, concentrations en ppb (HE : hautes eaux / BE : basses eaux / rouge : granite / bleu foncé : gneiss / noir : basalte / vert : granite + micaschiste / bleu.....	
	139

RÉSUMÉ

La directive Cadre sur l'Eau (DCE) régle la protection des ressources en eau des bassins versants européens, soumettant les États membres à des critères de qualité des eaux. Le bassin de la Loire contenant des zones à fort potentiel métallique naturel, l'étude des Interactions Eau-Roche (IER) est nécessaire pour mieux comprendre l'impact des métaux dérivant de ces interactions sur la qualité des eaux du bassin.

La partie amont du bassin de la Loire est composée par le Massif Central où affleurent essentiellement des terrains granitiques et volcaniques. Cette position en amont ainsi que sa richesse en minéralisations métallifères font de cette région un bon candidat pour la caractérisation du fond géochimique naturel en métaux traces des eaux de surface.

Pour ce faire, les concentrations en métaux traces (Cr, Ni, Zn, As, Cd, Pb, U) et les ratios isotopiques du plomb (Pb) ont été étudiés dans dix sous-bassins versants ne contenant pas, dans la mesure du possible, de contamination anthropique. Malgré le haut potentiel métallique du Massif Central et des bassins étudiés, les concentrations en métaux traces sont presque toujours en-deçà des limites imposées par la DCE durant l'ensemble du cycle hydrologique. Les caractéristiques isotopiques des eaux échantillonnées démontrent en grande partie une origine naturelle du plomb, mais une légère contribution anthropique est suspectée en période d'étiage. Les réservoirs naturels contribuant au budget métallique des eaux ont pu être déterminés mais en partie seulement. En effet, certains paramètres ayant été négligés en début d'étude doivent être pris en compte afin de caractériser ces réservoirs avec précision, comme par exemple les minéralisations drainées ou les paramètres chimiques des eaux.

MOTS-CLÉS : plomb, isotopes, éléments traces, fond géochimique naturel, Loire

INTRODUCTION

De par ses 1012 km de long, la Loire est le plus grand fleuve français et appartient au bassin versant Loire-Bretagne qui couvre une surface de 156,000 km², soit 28% du territoire de la France métropolitaine. Cette zone englobe la Loire ainsi que l'ensemble de ses affluents, les bassins versants de la Bretagne, de la Vendée et du Marais poitevin. La gestion de l'état des eaux impose donc un véritable défi dans ce bassin versant, puisqu'à une importante activité agroalimentaire et agricole se joignent des problématiques dues aux rejets urbains. Depuis la directive européenne cadre sur l'eau en 2000, les bassins versants européens sont suivis et gérés au moyen de cycles de SDAGE (Schéma Directeur d'Aménagement et de Gestion des Eaux) d'une durée de six ans. Au cours de ces six années, des objectifs à atteindre en matière de qualité des eaux sont déterminés.

La géochimie des isotopes non conventionnels et radiogéniques est un outil important pour la définition des sources de métaux lourds dans l'environnement, que ce soit dans les eaux de surface ou les eaux profondes. Couplée à l'analyse des concentrations métalliques, cette approche permet de rattacher une contamination ou une pollution métallique à sa (ses) source(s) et d'en estimer l'intensité et l'étendue.

Ce travail, s'inscrivant dans le projet de recherche Fongéloire, est en collaboration avec l'Agence de l'Eau Loire-Bretagne et le laboratoire GéoHydrosystèmes Continentaux de l'Université François Rabelais de Tours. Il porte sur les caractéristiques chimiques et isotopiques du plomb (Pb) dans la zone amont du bassin de la Loire. L'objectif est d'établir le fond géochimique naturel (FGN) en éléments traces métalliques (ETM) de la phase dissoute des eaux de rivière dans différents sous-bassins versants réputés, autant que faire se peut, monolithologiques et sans influence anthropique. Les sources naturelles en ETM, leurs contributions et caractéristiques isotopiques devront être définies. La concentration en ETM naturelle et la signature

isotopique en plomb seront les paramètres principalement étudiés. Ils dépendent essentiellement de la nature des sources (altération des roches, lessivage des sols) et des rapports eau/roche et eau/sol (conditions climatiques et surface drainées). Les concentrations peuvent aussi être affectées par les interactions ayant lieu dans la masse d'eau (réactions chimiques voire « biologiques » d'assimilation/excrétion), au contraire des isotopes du plomb qui ne peuvent fractionner. En cas de variations du signal au sein d'un même sous-bassin versant, l'outil isotopique permettra de déterminer les sources contribuant au budget métallique des eaux de rivière ainsi que l'étendue spatiale de leurs influences sur le signal mesuré.

La zone « Loire Amont » échantillonnée dans cette étude a été choisie pour plusieurs raisons. Il s'agit de la partie la plus en amont du bassin de la Loire, drainant pour sa plus grande partie les régions de socle du Massif Central ainsi que le domaine volcanique d'Auvergne. Les concentrations naturelles en plomb dans les sols et roches y sont importantes (généralement supérieures à 10ppm) du fait de la présence de nombreux gîtes, indices et minéralisations plombifères. De plus, il s'agit de l'une des zones où l'impact anthropique y est le moins important.

Bien que les mesures n'aient pas été effectuées sur l'ensemble du bassin, les eaux échantillonnées de la Loire et de ses affluents ont répondu aux Normes de Qualités Environnementales (NQE) françaises en termes de concentrations en ETM. Les concentrations en plomb naturel obtenues dans cette étude devraient donc être extrêmement faibles. Des protocoles précis ont été mis en place pour les phases d'échantillonnage et de développement analytique afin d'éliminer toute source potentielle de contamination.

Ce mémoire comporte trois chapitres. Le premier est une introduction aux notions de fonds géochimiques naturels avec une présentation de la géologie du bassin Loire-Bretagne et des critères de sélection des bassins versants étudiés. Le deuxième chapitre contient la description de l'ensemble des protocoles analytiques utilisés, que

ce soit au cours du prélèvement, de la phase de préparation des échantillons et de l'analyse. Enfin le dernier chapitre présente l'ensemble des données obtenues, l'établissement des gammes de valeurs des FGN, les apports de l'outil isotopique, à savoir la détermination des sources de plomb dans les bassins versants étudiés, et l'intérêt de celui-ci dans la caractérisation des FGN d'eaux de rivières.

CHAPITRE 1

NOTION DE FOND GÉOCHIMIQUE NATUREL DANS LES EAUX CONTINENTALES, APPLICATION À LA ZONE AMONT DU BASSIN DE LA LOIRE

Ce chapitre présente la notion de fond géochimique naturel appliqué aux eaux de rivières, la géologie du bassin Loire-Bretagne et les critères de sélection des bassins versants étudiés.

1.1 Notion de fond géochimique naturel

1.1.1 Généralités

Le fond géochimique naturel (FGN) est « la concentration d'un élément chimique dans une unité géologique résultant des évolutions naturelles, géologiques et pédologiques, en dehors de tout apport d'origine humaine » (Baize, 1994, 2000). Le fond pédogéochimique naturel (FPGN) est un concept similaire adapté aux sols et leurs particularités. Bien qu'au départ directement lié avec les caractéristiques géochimiques de la roche-mère, le FPGN se dissocie du FGN local par les différents processus de la pédogenèse (altérations, transferts, mobilisations et concentrations de matière, etc.). Que ce soit pour le FGN ou le FPGN, il est tout-à-fait possible d'observer à une échelle locale des sols ou des lithologies dont les concentrations en un ou plusieurs éléments chimiques soient supérieures à la moyenne ou aux réglementations environnementales sans que cette contamination soit imputable à une ou des source(s) anthropique(s). La connaissance du FGN et du FPGN d'une zone affectée naturellement par des

concentrations élémentaires permet donc d'éviter que ces anomalies soient considérées à tort comme des contaminations ou pollutions anthropiques, ce qui peut avoir des conséquences importantes dans la gestion environnementale (Baize, 2009). C'est notamment le cas pour les Éléments Traces (ET) et les Éléments Traces Métalliques (ETM) dont les concentrations varient grandement en fonction des lithologies, des sols et des minéralisations présentes.

Ces problématiques ont commencé à être abordées dès les années 1980 (Moen, 1988; Moen et al., 1986; Reaves & Berrow, 1984). Il aura fallu attendre les années 1990 pour que Denis Baize importe la question en France (Baize, 1994, 1995, 1996, 1997). Depuis, un grand nombre de travaux ont été faits afin d'établir des banques de données géochimiques des sols et des roches (Baize, 2009; Darmendrail et al., 2000; Lambert, 2005). Outre l'aide qu'elles peuvent apporter dans le domaine de la gestion environnementale, elles peuvent aussi servir à une extrapolation de données locales à une échelle régionale et, in fine, à une modélisation globalisée du devenir des contaminants d'origine naturelle (Baize, 2009; Felja et al., 2016; Jarva et al., 2010).

1.1.2 Le FGN des eaux continentales

Il est possible d'exporter le concept de FGN du système roches-sols aux eaux continentales drainant ce même système. En effet, il a été démontré que dans un contexte sans influence anthropique importante et où le FGN présente d'importantes anomalies en certains éléments, les eaux profondes et de surface drainant les lithologies et sols affectées voient leurs concentrations en ces mêmes éléments augmenter, parfois jusqu'à dépasser les normes de sécurité pour la santé humaine (Baize, 2009; Ermidou-Polle et al., 2012). Les interactions eau-roche (IER) donnent alors à l'eau une signature géochimique propre qui dérive directement du contexte géologique et pédologique

local. Un bon exemple concerne les mines qui peuvent relâcher de grandes concentrations de fer, sulfates et métaux dans les cours d'eau, qu'elles soient en activité ou non (Lewin et al., 1983; Nordstrom, 2011; Perner et al., 2010; Taylor & Lewin, 1996).

1.1.3 Utilité de la définition du FGN en ETM des eaux de rivière

La gestion des bassins versants européens se fait depuis 2000 au moyen de cycles de SDAGE (Schéma Directeur d'Aménagement et de Gestion des Eaux) d'une durée de six ans. À chaque nouveau cycle, des objectifs à atteindre au niveau de la qualité chimique et biologique des eaux sont établis. Si ces derniers ne sont pas atteints, des pénalités pour les états membres peuvent être appliquées.

Afin de pouvoir établir des objectifs adaptés localement à chaque bassin versant, il est nécessaire de connaître avec précision le FGN des eaux de rivière de ces mêmes bassins. Les eaux continentales pouvant naturellement présenter de fortes concentrations en ETM, la connaissance de ces anomalies géochimiques est nécessaire pour les distinguer des contaminations/pollutions anthropiques et les inclure ainsi dans la gestion des bassins versants. La Loire ne fait pas exception.

Cette problématique a été emmenée en France à la fin des années 1990. Devant la difficulté évidente d'établir les niveaux de fonds géochimiques des différents aquifères présents sur le territoire, le BRGM a mené une étude sur la détermination des niveaux géochimiques de référence des eaux souterraines (Blum et al., 2001; Blum et al., 2002, 2003). Depuis, différents travaux se sont intéressés à la caractérisation des fonds géochimiques naturels des eaux continentales françaises, incluant la Loire (Brenot et al., 2007; Chandesris et al., 2013; Lions & Blum, 2015).

1.1.4 Comment définir un FGN

L'étude des concentrations élémentaires, couplée à celle des terrains et des substrats rencontrés dans la zone étudiée, reste le type d'analyses le plus largement utilisé pour déterminer un FGN (Ermidou-Pollef et al., 2012; Levitan et al., 2014; Shah et al., 2012; Zgłobicki et al., 2011). Elle permet d'observer des anomalies de concentrations dans des zones peu ou pas anthropisées.

La géochimie isotopique a aussi souvent été utilisée afin d'étudier l'origine des différents contaminants et de discriminer les apports anthropiques de ceux qui sont naturels (Chen et al., 2014; Khaska et al., 2015). Cet outil est complémentaire de l'étude des concentrations, permettant un traçage précis des types de sources des éléments chimiques étudiés.

Enfin, des approches statistiques ont été proposées afin de quantifier les FGN et FPGN d'une zone à partir de données alliant géochimie des échantillons et géologie de la zone étudiée (Galuszka, 2007; Matschullat et al., 2000; Zgłobicki et al., 2011; Zhang et al., 2007). Elles ne peuvent cependant se passer d'une approche couplée à de multiples disciplines (géologie, pédologie, géochimie, hydrologie, etc.) afin de pouvoir prendre en compte correctement les contraintes de la zone d'étude.

Que ce soit pour les eaux ou pour les roches et sols, beaucoup d'études se sont focalisées sur les ETM (Baize, 1995; Baize & Sterckemanb, 2001; Leduc et al., 1996; Von Gunten et al., 1997), qui constituent des polluants potentiellement dangereux pour la santé humaine (Adriano, 2001). Le plomb ne fait pas exception, de par sa toxicité (Carra et al., 1980; Mazzuca, 2012; Renner, 1995; Sharma et al., 2008; Stroop et al., 2002) et l'importance des émissions anthropiques plombifères (Hansmann & Köppel, 2000; Komárek et al., 2007; Nriagu & Pacyna, 1988). À titre d'exemple, l'outil isotopique est utilisé depuis les années 1960 pour tracer les sources de pollution en plomb dans l'environnement (Chow, 1975; Chow & Earl, 1972; Chow & Johnstone,

1965), l'exemple le plus fameux restant la mise en évidence de la pollution en plomb due aux additifs plombés des essences (Tatsumoto & Patterson, 1963). De nos jours, les concentrations et caractéristiques isotopiques du plomb sont souvent utilisées afin d'aider à déterminer le FGN d'une entité géographique, géologique ou hydrographique (Potot et al., 2012).

Au cours de cette étude sera utilisée une approche couplée entre géochimie dite « classique » et géochimie isotopique. De fait, les paramètres physico-chimiques, la concentration en ETM et la signature isotopique en plomb des eaux échantillonnées seront les paramètres principalement étudiés, et ce dans la phase dissoute (eau filtrée) comme dans la charge totale (eau non filtrée). Ces différents paramètres dépendent de la nature des sources et réservoirs (altération des roches et lessivage des sols), des rapports eau/roche et eau/sol (conditions climatiques et surface drainées), mais aussi d'interactions ayant lieu dans la masse d'eau (réactions chimiques voire « biologiques » d'assimilation/excrétion).

Afin de prendre en considération la variation temporelle des conditions hydrologiques du système rivière dans l'établissement du FGN des eaux de rivière des bassins versants étudiés, deux campagnes d'échantillonnage ont été effectuées :

- Une première en période de hautes eaux (Avril 2015)
- Une seconde en période de basses eaux (Juillet 2016)

1.2 Site d'étude

1.2.1 Géologie générale du bassin Loire-Bretagne

La Loire draine trois régions géologiques distinctes qui divisent son bassin en trois parties. Prenant sa source au mont Gerbier-de-Jonc, le fleuve traverse le Massif Central, vestige de la chaîne hercynienne qui s'est formée entre 480 et 250Ma (Matte, 2001), soit du Dévonien jusqu'au Permien. Cette chaîne montagneuse est essentiellement constituée de granites et de gneiss, mais a également été le lieu d'une activité volcanique récente (essentiellement depuis 35Ma). La seconde région voit trois affluents rejoindre le cours d'eau principal : le Cher, l'Indre et la Vienne. Le tout draine des terrains appartenant à la série sédimentaire de Paris. Enfin, en aval se situe la troisième région qui est celle du Massif Armoricaïn. Il s'agit de terrains granitiques datant du Pré-Cambrien sur lesquels sont déposés des unités sédimentaires du Mésozoïque et du Cénozoïque.

La zone Loire Amont, investiguée au cours de cette étude, draine deux des régions citées plus haut : le Massif Central et la limite sud de la série sédimentaire de Paris. Elle s'étend du sud du Puy-en-Velay jusqu'au nord de Cosne-sur-Loire, et de Saint-Etienne à l'est jusqu'à une cinquantaine de kilomètres à l'ouest de Clermont-Ferrand. Les sous-bassins versants échantillonnés dans cette étude proviennent de trois ensembles géologiques :

- Le domaine de socle
- Les formations sédimentaires du bassin de Paris
- La formation volcanique d'Auvergne

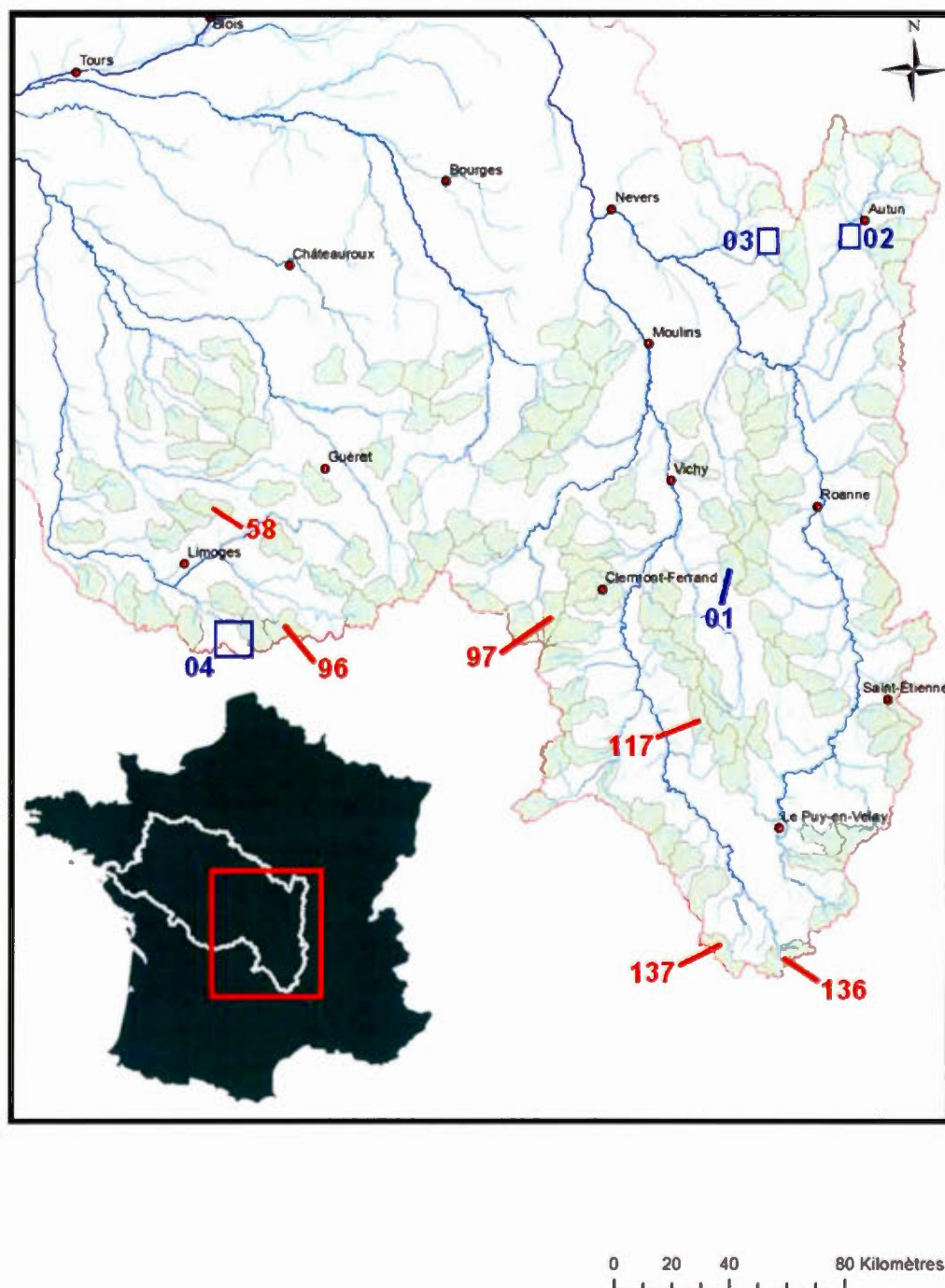


Figure 1.1 Localisation du bassin Loire-Bretagne et des bassins versants échantillonnés (en bleu : bassins rajoutés pour les enrichissements métalliques qu'ils contiennent dans les sols) (d'après Gassama et al., 2016)

Le domaine de socle, anciennement considéré comme un noyau pré-Cambrien, est constitué des terrains affectés par l'orogénèse hercynienne et ceux qui lui sont antérieurs sans en être affectés. Cette orogénèse a laissé une empreinte métamorphique importante dont le degré varie selon le lieu. La lithologie du domaine de socle est largement dominée par des terrains granitiques et sédimentaires métamorphisés mis en place du Protérozoïque supérieur au Paléozoïque inférieur (Leduc et al., 1996).

Les formations sédimentaires du bassin de Paris affleurent dans la bordure nord de la zone. Elles datent du Trias inférieur jusqu'au Crétacé inférieur dans la zone (BRGMb). Ce bassin était immergé durant le Mésozoïque, à proximité de reliefs résistants hérités de l'orogénèse hercynienne (Elmi & Babin, 2012). On y trouve des faciès gréseux et évaporitiques dans les niveaux triasiques. La sédimentation Jurassique et Crétacé est quant à elle dominée par des faciès carbonatés et marneux. Quelques minéralisations y sont présentes, mais en bien moins grand nombres que dans les granites du Massif Central, essentiellement à la partie inférieure de cet ensemble sédimentaire (Leduc et al., 1996).

La formation volcanique d'Auvergne correspond à différents épisodes volcaniques, de 65 Ma à aujourd'hui. Ces épisodes ont tout d'abord produit des laves basaltiques avant de se localiser davantage en émettant du matériel plus différencié. Dans la zone Loire Amont, on note la présence de hauts plateaux basaltiques (le bassin du Puy et le Velay occidental) et de stratovolcans (Cantal, Mont Dore) (Michon, 2000). Les lithologies basaltiques y prédominent, amenant à une signature géochimique des sols élevée en Fr, Mn, Cr, Ni et Co (Leduc et al., 1996).

1.2.2 Minéralisations et contexte métallogénique

Les gisements (ou gîtes) et indices métalliques français sont situés dans des massifs hercyniens ou dans la couverture mésozoïque en bordure de ces derniers. Le Massif Central ne fait pas exception avec son important passé minier qui se retrouve dans le bassin Loire-Bretagne. En 1996, Leduc et al. y ont recensé trente-et-une mines actives ou non, et ce pour un grand nombre de substances différentes (Au, Ag, Ba, Cu, F, Fe, Li, Nb, Pb, Sb, Sn, Ta, W, Zn, etc.). De plus, de nombreux gîtes et indices métalliques sont recensés dans la Banque des données du sous-sol du BRGM, et notamment en plomb (Lambert, 2005).

Le plomb se trouve dans plus de deux cent espèces minérales dont les plus importantes sont la galène (PbS), la cerussite (PbCO_3) et l'anglesite (PbSO_4) (Hudson-Edwards, 2003). Dans le bassin Loire-Bretagne, il est principalement issu de deux sources (Leduc et al., 1996):

- Les gisements métalliques : constitués de sulfures, le plomb se retrouve essentiellement dans la galène et est fréquemment associé au zinc, au cuivre, à l'argent et au cadmium.
- Les roches granitiques : le plomb s'y trouve dans des silicates potassiques « relativement instables en conditions de surface » par substitution. La teneur de ces gisements est moindre que celle des gisements de type métallique, mais elle suffit à créer des anomalies lithologiques qui sont plus étendues.

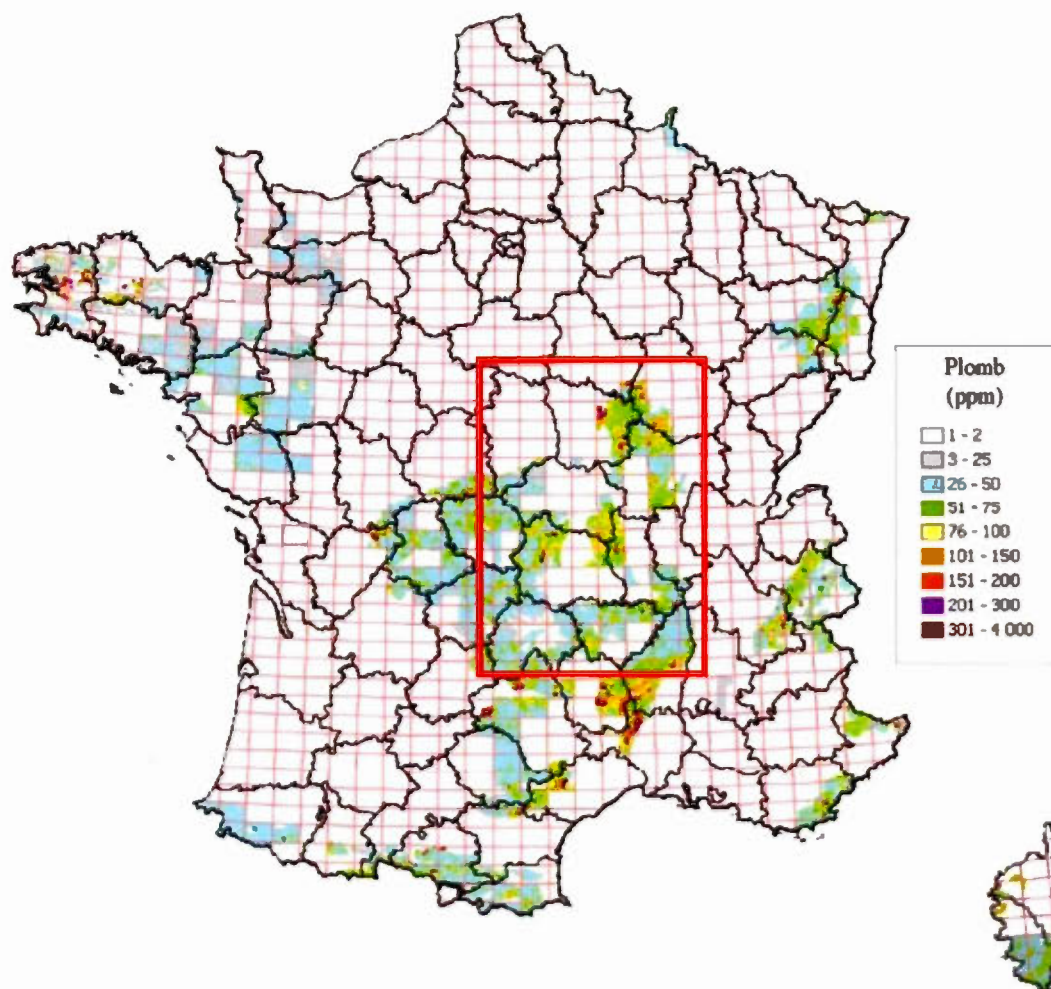


Figure 1.2 Répartition du plomb dans la géochimie des sédiments de l'inventaire du BRGM, zone Loire-Amont située dans le rectangle rouge (d'après Lambert, 2005)

Les endroits où se situent ces types de gisement constituent des zones à fort potentiel métallique, qui ont été définies dans le rapport de Leduc, et al. (1996). Il s'agit de zones sensibles où un gisement peut être source de contamination naturelle de l'environnement. La nature du minéral hôte et donc son degré de stabilité face aux conditions d'altération météorique qu'il rencontre influent sur le degré de risque de ces zones. Ces estimations ont permis l'instauration de cartes des zones sensibles dans le

bassin Loire-Bretagne, déterminées selon la présence de gîtes ou de zones à fond géochimique élevé pour un des métaux suivants : As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb et Zn. Cinq groupes de zones sont établis selon les associations métalliques les plus fréquemment rencontrées sur le terrain. Le plomb est ainsi associé au zinc, au cuivre, à l'arsenic et au cadmium.

Il y a trois régions principales contenant des zones à fort potentiel métallique plombifère dans la zone Loire Amont (Leduc et al., 1996) (voir figure 1.3) :

- Dans le nord-est de la zone, le Morvan possède de grandes anomalies régionales en Pb et Zn dues à une minéralisation stratiforme ou filonienne de fluorine et barytine associées à de la galène, de la sphalérite et parfois des traces de pyrite et chalcoppyrite.
- Dans la partie centrale de la zone, de nombreuses minéralisations filoniennes sont observées, constituant des gisements polymétalliques (Pb, Zn, As, Cu).
- Dans le sud de la zone, de nombreux gîtes et indices filoniens à plomb, zinc, fluor et baryum sont observés.

Il est à noter que l'ensemble des bassins échantillonnés drainent ces zones sur une partie de leur surface. C'est par ailleurs la richesse en minéralisations métalliques de la zone Loire Amont qui en fait un excellent candidat pour cette étude de détermination de fonds géochimiques des eaux de rivières.

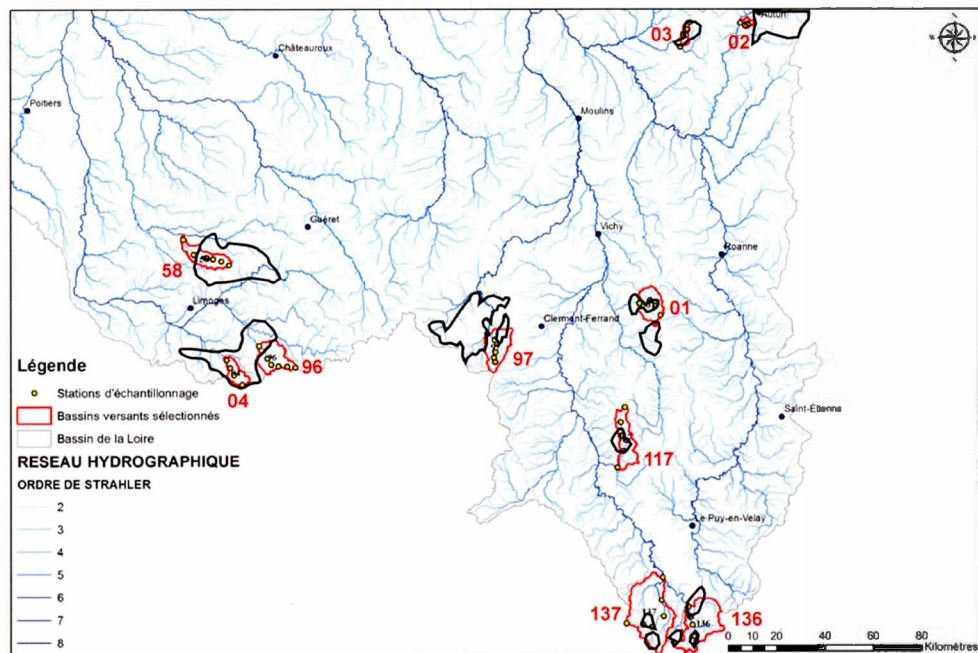


Figure 1.3 Localisation des zones sensibles drainées par les bassins versants échantillonnés (en noir) (d'après Gassama et al., 2016)

1.3 Critères de sélection des bassins versants

La sélection des bassins versants étudiés a été effectuée par le laboratoire GéoHydrosystèmes Continentaux de l'Université François Rabelais de Tours. Les critères suivant ont été utilisés : la lithologie des bassins versants, la surface drainée et la longueur du cours d'eau principal, la population du bassin, les industries qui y sont présentes et l'occupation du sol. L'objectif était de sélectionner des bassins versants dits « naturels », autrement dit ceux où le risque de contamination/pollution anthropique en ETM des eaux de surface était le plus faible. Ils devaient aussi rendre compte de la diversité lithologique de la zone Loire Amont. Ce travail de sélection est résumé dans le rapport de Gassama et al. (2016).

1.3.1 Lithologies

Le Massif Central, qui est la principale entité géologique drainée dans la zone Loire-Amont, contient de très nombreuses lithologies différentes. Chacune d'entre elle constitue une source potentielle d'ETM qu'il faut pouvoir discriminer et déterminer. Les bassins retenus pour cette étude doivent donc être représentatifs de cette diversité lithologique. Néanmoins, seuls ceux dont la lithologie est à dominante magmatique et/ou métamorphique ont été sélectionnés car ces types de substrat sont celles contenant en quantité des minéralisations métalliques dans le Massif Central (BRGMa; Carroué, 2010).

Les bassins ont aussi été sélectionnés en fonction de leurs nombres de substrats différents. Les bassins monolithologiques ont donc été privilégiés car ils permettent de s'assurer (autant que possible) d'un même signal source le long du cours d'eau. Les modifications amont-aval observées seraient alors liées à ce qui se passe dans la masse d'eau. De plus, les différences de contribution au fond géochimique naturel métallique des eaux de rivières pour chaque type de lithologie pourront être estimées.

Les différents types de substrats qui suivent, extraits de la carte lithologique du BRGM, ont été pris en compte dans la sélection des bassins versants : granites, roches plutoniques autres que granite, basaltes, gneiss, micaschistes, trachytes. Les cartes géologiques simplifiées des bassins échantillonnés, présentées en Annexe A, compilent les données du BRGM et sont issues du travail de Gassama et al. (2016).

À la suite de la sélection des bassins versants suivant les critères cités, certaines lithologies n'étaient pas représentées (plutonique autres que granite, trachytes). Il y a donc eu ajout de quelques bassins versants dans la sélection pour combler ce manque, avec une exigence légèrement amoindrie en ce qui concerne le critère de monolithologie.

1.3.2 Surface drainée et longueur du cours d'eau principal

Le temps de parcours de l'eau doit être suffisant pour permettre le développement de réactions chimiques et/ou l'assimilation/excrétion par des organismes planctoniques, des mousses ou des macrophytes. Un bassin versant trop petit ne démontrera pas d'évolution amont/aval de son fond géochimique. De fait, seuls des bassins versants dont la surface dépasse 100 km² et avec une longueur de cours d'eau principal supérieur à 10 km ont été sélectionnés. La prise en compte de ce critère a été effectuée à partir du Modèle Numérique Topographique du bassin de la Loire, avec une résolution de 25 m.

1.3.3 Population

Les données sur la population des bassins proviennent du recensement national INSEE de 2008. Seuls les bassins peuplés de moins de 4000 habitants ont été retenus, soit des densités de population inférieures à 40 hab/km². Le positionnement des bassins dans la zone Loire-Amont influe également sur ce paramètre, la potentialité d'une contamination/pollution anthropique s'amoindrissant au et à mesure que l'on remonte vers l'amont.

1.3.4 Industries

Les industries représentent des sources potentielles de perturbations et/ou de contaminations dans le système-rivière. Pour prévenir de cela, les bassins versants

contenant une ou plusieurs industries ont été éliminés de la sélection. Deux bases de données (Basol et NAMetox) ont été utilisées à cette fin.

1.3.5 Occupation du sol

Les rejets agricoles peuvent présenter le même type de problèmes que les industries dans un bassin versant et être source de contamination métalliques (Négrel & Petelet-Giraud, 2012; Roy & Négrel, 2001) . Ainsi, seuls les bassins dont la surface agricole est inférieure ou égale à 50 % ont été gardés dans la sélection. Ce seuil est par ailleurs utilisé pour la détermination des sites de référence par le Geographical Intercalibration Group (GIG) pour les écosystèmes d'Europe Centrale et Baltique (Pardo et al., 2011). Le pourcentage de surface agricole par bassin versant a été déterminé avec la base de données CorineLandCover.

1.3.6 Bassins sélectionnés

Au final, ce sont treize bassins versants qui ont été sélectionnés par les critères détaillés ici. La sélection finale s'est effectuée par la vérification de l'intensité du signal des différents ETM étudiés durant une précampagne de terrain. Un prélèvement d'eau filtrée à 0,45 μm par bassin a été réalisé au plus proche possible de l'exutoire afin d'échantillonner la phase dissoute de l'ensemble de la surface de drainage. Seuls les bassins atteignant la concentration minimale nécessaire pour mesurer des rapports isotopiques en Pb, Cd et Zn ont été retenus, soit un total de six bassins versants. Leurs caractéristiques sont regroupées dans le Tableau 1.1.

L'ensemble de ces bassins présente des surfaces agricoles inférieures au seuil initial de 50 % de l'occupation totale du sol du bassin. Ils offrent aussi une diversité représentative des principales unités lithologiques de la zone Loire-Amont (granites et autres roches plutoniques, basaltes, gneiss, micaschistes, trachytes). Enfin, les bassins retenus présentent globalement les concentrations en ETM les moins importantes relevées, le risque qu'ils soient influencés par les activités anthropiques locales est donc faible.

En supplément, quatre bassins versants d'intérêt pour l'Agence de l'Eau Loire-Bretagne ont été étudiés. Leurs caractéristiques sont regroupées dans le Tableau 1.2. Il est à noter que le bassin du Richaudeau, bien que situé dans la partie sédimentaire du bassin de la Loire, draine des terrains essentiellement rhyodacitiques composés de tufs et de coulées de lave. À cela viennent s'ajouter dans la partie aval du bassin des formations sédimentaires gréseuses à quartz

Tableau 1.1 Liste et caractéristiques des bassins versants sélectionnés après la précampagne de terrain

Nom de la rivière	Numéro BV	Surface (km ²)	Ordre de Strahler max	L _{max} (km)	Σ(L) (km)	Périmètre (km)	Coef de Gravelins	Population	Occupation du sol (% de la surface)			Lithologie (% de la surface)				
									Urbanisation	Agriculture	Forêt	Granites	Basaltes	Gneiss	Micaschistes	Roches plutoniques
La Couze	58	118,3	3	35,7	117,5	72,3	1,9	2338	1	37,1	57,8	100	-	-	-	-
La Combade	96	138,1	4	26	95	62,7	1,5	2712	0,7	49,6	49,6	43	-	3,4	53,7	-
La Sioule	97	138,6	4	25,8	97,8	57,8	1,4	3717	2,2	68,6	29,2	3,7	54,2	9	-	20,3
Le Douzon	117	140,8	4	35,5	175,7	78,9	1,9	1305	0,3	19,6	80,2	8,8	2,1	89,3	-	-
L'Allier	136	251,8	5	35	346	91,7	1,6	1775	0,3	18,7	80,9	0,1	9,7	90,1	0,3	-
Le Chapeauroux	137	396,5	5	58,1	386,7	105	1,5	3544	0,1	33	66,3	93,2	0,9	3	-	-

Les lithologies sédimentaires ne sont pas présentées dans ce tableau

Tableau 1.2 Liste et caractéristiques des bassins versants d'intérêt pour l'Agence de l'Eau Loire-Bretagne

Nom de la rivière	Numéro BV	Surface (km ²)	Ordre de Strahler max	L _{max} (km)	Σ(L) (km)	Périmètre (km)	Coef de Gravelins	Population	Occupation du sol (% de la surface)			Lithologie (% de la surface)				
									Urbanisation	Agriculture	Forêt	Granites	Basaltes	Gneiss	Micaschistes	Roches plutoniques
La Douille	1	116,7	4	16,1	-	53,5	1,4	4991	2,1	31,6	66,2	88,7	-	4	-	-
Les Echets - La Gourgeoise	2	17,2	3	6,6	-	20,4	1,4	984	1,9	68	30,2	80,7	-	0,3	-	-
Le Richanfour	3	26,9	2	13,3	-	30,1	1,6	300	-	74,3	25,6			*		
La Petite Briance	4	66	2	18,5	-	44,3	1,5	2289	2,4	84	13	6,5	-	82,4	-	-

Les lithologies sédimentaires ne sont pas présentées dans ce tableau

*Le bassin versant 3 est intégralement situé dans la partie sédimentaire du bassin de la Loire

CHAPITRE 2

MÉTHODES D'ÉCHANTILLONNAGE ET D'ANALYSE

Ce chapitre décrit les protocoles d'échantillonnage et d'analyse utilisés afin de mesurer les concentrations en ETM et les caractéristiques isotopiques des eaux de rivières, des sédiments et des roches prélevés.

2.1 Échantillonnage

Deux campagnes de prélèvement d'eaux de rivières ont été effectuées. La première a eu lieu en avril 2015, lors de la période supposée de hautes eaux des bassins versants sélectionnés. À cette occasion ont aussi été prélevés des échantillons de sédiments à la résurgence des sources. La seconde campagne s'est déroulée en juillet 2016, lors de la période supposée de basses eaux de ces mêmes bassins. Au début de cette même année, des échantillons des différentes lithologies drainées dans les zones d'étude ont été récupérés.

2.1.1 Eaux

Pour chacune des campagnes de prélèvement, deux prélèvements d'eau ont été faits par point d'échantillonnage. Un a été filtré avec un filtre en acétate ou nitrate de cellulose à 0.45 μm de seuil de rétention, l'autre a été récupéré tel quel (échantillon brut) afin de pouvoir étudier les différences entre phase dissoute et charge totale. Les échantillons ont été acidifiés à l'acide nitrique ($\text{pH} = 2$), puis récoltés dans des bouteilles en polyéthylène de haute densité (HDPE) préalablement nettoyées avec de l'acide chlorhydrique HCl ultrapur dilué pendant plusieurs semaines et rincées à l'eau

ultra-pure. C'est un total de 100 échantillons (50 filtrés, 50 non-filtrés) qui a été récupéré à chaque campagne. Des blancs de terrain ont été effectués pour s'assurer de la non-contamination des échantillons par le procédé de filtration.

Les paramètres physico-chimiques ont été obtenus soit sur le terrain au moyen de sondes, soit par dosage des échantillons le jour-même du prélèvement, soit par des analyses postérieures au laboratoire GéoHydroystèmes Continentaux de l'Université François Rabelais à Tours.

2.1.2 Roches et sédiments

Les sédiments ont été directement prélevés à la résurgence des sources à l'aide d'une pelle en plastique rincée avant chaque prélèvement et préalablement nettoyée. Ils ont été stockés dans des sacs ziplockTM. Huit échantillons de sédiments ont été récupérés en tout.

Les échantillons de roches ont été prélevés sur des affleurements appartenant aux bassins versants étudiés. Ces affleurements ont été, dans la mesure du possible, échantillonnés après s'être assuré du fait qu'ils soient en place et donc représentatifs de la lithologie locale. Il est à noter que les anomalies minéralisées n'ont pu être échantillonnées. Tout comme les sédiments, les roches ont été stockées dans des sacs ziplockTM. Trente-cinq échantillons de roches ont été récupérés.

2.2 Préparation des échantillons

2.2.1 Eaux

Les échantillons d'eau ont été préparés en condition de salle blanche de classe 100. Ils ont été tout d'abord acidifiés sur le terrain avec du HNO_3 pour obtenir un pH de 2. L'acidification permet de conserver l'eau échantillonnée dans son état de prélèvement et d'éviter que des processus chimiques et biochimiques affectent sa composition jusqu'au moment de la préparation et de l'analyse.

Pour les mesures des concentrations en ETM, 12 mL de chaque échantillon ont été prélevés dans des tubes en polypropylène de 15 mL préalablement nettoyés avec du HCl 6N suprapur et rincés au MQ avant d'être centrifugés pendant cinq minutes. Finalement, 8 mL de surnageant ont été transférés dans d'autres tubes de prélèvement afin d'être utilisés pour les analyses. Ce protocole a été suivi pour les échantillons filtrés et bruts.

Pour les mesures des rapports isotopiques du plomb, les échantillons d'eau ont été laissés au repos durant deux mois, laissant ainsi les particules résiduelles sédimenter dans le fond des bouteilles. Les eaux prélevées ont alors été versées avec précaution dans les tubes d'analyses préalablement rincés à l'HCl 6N suprapur. Ce protocole permet d'éviter toute contamination potentielle par transfert de contenant tout en éliminant les particules pouvant boucher le cathéter de l'instrument de mesure. Dans cette optique d'élimination des sources potentielles de contamination, les échantillons d'eau n'ont pas subi de chimie préalable de séparation/purification (Newman & Georg, 2012). En effet, un blanc typique obtenu après purification par colonne avec résine contient entre 5 et 30 pg. Il constitue la quantité absolue de matière ajoutée par la contamination liée aux réactifs et aux manipulations. Cette quantité ne serait pas

négligeable pour certains échantillons d'eau filtrée qui peuvent contenir moins de 200 pg de plomb.

2.2.2 Roches et sédiments

Chaque échantillon a préalablement été broyé au moyen d'une shatterbox de marque Spex. Pour éviter toute contamination, les instruments utilisés pour le broyage ont été nettoyés entre chaque échantillon en suivant un protocole précis :

- Nettoyage à l'eau
- Broyage d'un matériau propre en ETM (sable d'Ottawa, silice)
- Nettoyage à l'éthanol
- Séchage des instruments

Les poudres d'échantillons ont ensuite été séchées dans un four à 45 degrés avant d'être conservées dans des contenants préalablement nettoyés en HCl 6N suprapur. Pour préparer les échantillons aux analyses, la première étape consiste à réaliser une attaque acide des poudres d'échantillons obtenues :

- Prélèvement dans un bécher en téflon propre de 0.02 à 0.04 gramme de poudre, la masse prélevée est notée
- Attaque acide réalisée avec 50 gouttes de HF concentré et 5 à 10 gouttes de HNO₃ SB 15N, sous hôte chauffante à 110 degrés pendant 24 heures
- Évaporation à 90 degrés jusqu'à ce qu'il ne reste que les sels de l'échantillon digéré dans le bécher

Ces sels sont mélangés avec 1 gramme de HNO₃ 2%, la solution ainsi créée sera alors séparée en deux aliquotes. L'une permettra l'analyse des concentrations en ETM, l'autre sera réservée à l'étude isotopique du plomb. Voici le protocole utilisé pour l'étude des concentrations en ETM dans les roches et sédiments :

- Homogénéisation de la solution : 5 minutes dans un bain à ultrasons

- Transfert de la solution dans un tube à centrifuger de 15 mL. Dilution de l'échantillon jusqu'à atteindre 11 mL de solution avec du HNO_3 2%
- (Uniquement pour les sédiments) Étape de filtration via un filtre en PTFE élué avec du HNO_3 2%. Cette étape ne sera pas réutilisée pour les échantillons de roche compte-tenu de la contamination apportée par les filtres
- Centrifugation : 5 minutes. Prélèvement de 10 mL dans un nouveau tube à centrifuger sans prélever dans le culot

À partir des concentrations obtenues après analyse, des facteurs de dilution dus au protocole utilisé et de la masse d'échantillon initialement prélevée, il est alors possible de calculer la concentration en ETM de la roche ou du sédiment.

Pour l'analyse des ratios isotopiques du plomb, les échantillons de roches et de sédiments ont suivi un protocole de purification par colonne avec résine dont l'efficacité a déjà été démontrée (Manhes et al., 1978) après l'attaque acide décrite auparavant (voir annexe O).

2.2.3 Utilisation de la spectrométrie de masse

Trois types de spectromètres de masse ont été utilisés durant cette étude :

- Un Thermo Finnigan iCapQ ICP-MS du laboratoire du Geotop de l'Université McGill à Montréal. Il s'agit d'un spectromètre quadripolaire optimisé pour les analyses multi-élémentaires pouvant balayer une très large gamme de masse. Il a donc été utilisé pour l'analyse des concentrations en ETM (chrome, nickel, zinc, arsenic, cadmium, plomb, uranium) des échantillons d'eau, pour les deux périodes de prélèvement.

- Un Nu Attom HR-ICP-MS du laboratoire des isotopes stables non traditionnels et radiogéniques du Geotop à l'UQAM. La haute résolution de cet appareil et son faible bruit de fond permettent une analyse isotopique rapide d'échantillons très faiblement concentrés (de l'ordre du ppb) non purifiés. Il a donc été utilisé afin d'analyser les rapports isotopiques du plomb ($^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) des échantillons d'eau, pour les deux périodes de prélèvement.
- Un Nu Plasma IITM ICP-MS-MC accompagné d'un désolvateur CETAC Aridus IITM du laboratoire des isotopes stables non traditionnels et radiogéniques du Geotop à l'UQAM. Il s'agit du spectromètre de masse communément utilisé pour les échantillons de roche, sédiments et minéraux (donc fortement concentrés) au sein du laboratoire, ce qui entraîne un bruit de fond de l'appareil potentiellement plus élevé que pour le Nu Attom. C'est pourquoi ce sont les analyses isotopiques du plomb des roches et sédiments qui y ont été effectuées (même rapports que pour les eaux).

2.2.4 Analyse des concentrations en ETM

Des mesures de blancs ont été effectuées à la fois sur le terrain mais aussi en laboratoire, les valeurs maximales obtenues pour les différents métaux sont reportées en picogrammes (pg) au Tableau 2.1. La calibration des analyses a été faite par l'utilisation d'un standard multi-élémentaire à des concentrations respectives de 0.001, 0.01, 0.1, 1, 10 et 100 ppb (parties-par-milliard).

Tableau 2.1 Valeurs de blancs mesurées pour la mesure des concentrations en ETM dans les eaux échantillonnées (en pg)

Élément	Blanc	
	Labo	Terrain
Cr	100	130
Ni	10	30
Zn	50	150
As	30	33
Cd	2	5
Pb	5	20
U	0.2	0.5

Les blancs en chrome et en zinc présentent des valeurs élevées, que ce soit pour les blancs de laboratoire ou les blancs de terrain. Les données de concentration pour ces métaux devront donc être analysées avec le recul que cela implique. Le protocole utilisé sur le terrain amène définitivement une contamination polymétallique qui est acceptable dans le cas du plomb, hormis pour les échantillons très faiblement concentrés. Pour ces derniers, les résultats analytiques isotopiques devront donc être considérés avec prudence, étant donné que les caractéristiques isotopiques de la contamination induite par l'échantillonnage n'ont pas été étudiées avec précision. Il s'agit ici d'un travail qui devra être rajouté dans le protocole analytique futur, afin d'éliminer cette source potentielle d'incertitude quant à la détermination des réservoirs contribuant au budget métallique d'un cours d'eau très faiblement concentré en plomb.

2.2.5 Analyse des ratios isotopiques du plomb dans les eaux

L'instrument de mesure a été muni d'un système d'introduction d'échantillon haute efficacité Apex IR (un désolvateur) qui fournit un signal plus intense et donc une précision accrue de la mesure. Les échantillons, déjà acidifiés en HNO_3 2% et centrifugés (donc dénués de particules), y sont directement injectés (Newman et Georg, 2012). La précision et la justesse de ce protocole ont été vérifiées par la mesure de

standards de plomb : CGPB1 (sans matrice), BHVO-2 et BCR-1 (avec matrice d'éléments majeurs) avant les analyses. Les résultats obtenus pour le standard CGPB1 (concentration de 100 ppt) sont présentés à la Figure 2.1.

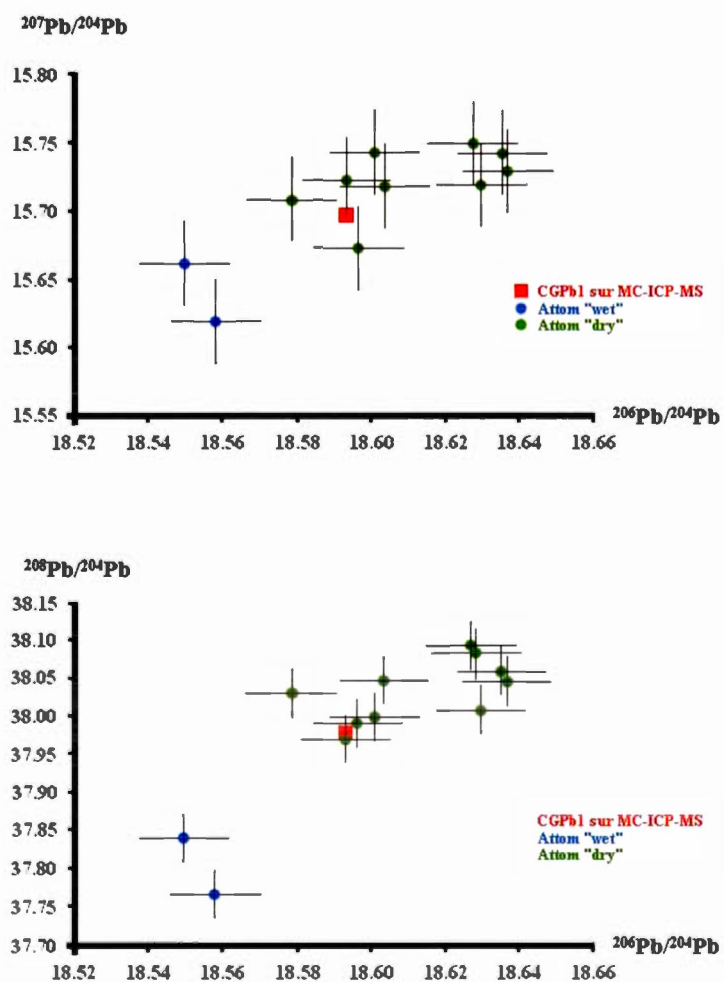


Figure 2.1 Rapports isotopiques en plomb obtenus sur le standard CGPB1 sur le Nu Atom pour les rapports $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$

Le point rouge représente la valeur certifiée obtenue par mesure en MC-ICP-MS. Les valeurs obtenues suivant les deux moyens d'introduction des échantillons sont en bleu et en vert :

- Vert : utilisation de l'Apex IR (« Attom Dry »)
- Bleu : introduction classique d'une chambre de nébulisation cyclonique thermostatée (« Attom Wet »).

Les résultats d'analyses observables en figure 2.1 montrent que seule l'utilisation du système Apex IR permet d'obtenir la précision, la justesse et la reproductibilité nécessaires à l'analyse des rapports isotopiques du plomb à faibles concentrations (jusqu'à quelques centaines de ppt) si aucune chimie préalable de purification n'est effectuée.

Les analyses s'étant déroulées sur plusieurs jours, des mesures de vérification ont été effectuées tous les matins sur le standard CGPB1 jusqu'à obtenir des conditions d'analyse fournissant une justesse et une précision suffisante. Les données devant en permanence être corrigées du biais induit par l'instrument, une procédure de mesure par standard bracketing a été utilisée. La concentration du standard NBS-981 a été adaptée à celle de chaque échantillon afin d'assurer une correction optimale. Les erreurs moyennes obtenues sur l'ensemble des mesures pour les rapports $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ sont présentées dans le tableau 2.2 pour les échantillons de hautes eaux, et dans le tableau 2.3 pour les échantillons de basses eaux.

Au final, les analyses isotopiques pour la campagne de basses eaux montrent des précisions analytiques légèrement moins bonnes. Cette précision est essentiellement liée à l'intensité du signal mesuré : plus celle-ci est élevée, meilleure la précision sera. Les basses eaux présentant de plus faibles débits, donc une dilution moindre et une concentration en ET et ETM plus élevée, il aurait été logique de voir les échantillons qui en proviennent avoir de meilleures précisions analytiques. L'explication à cette

observation peut provenir des conditions hydrologiques réelles dans lesquelles a été effectué le prélèvement de basses eaux. En effet, comme le montre l'annexe L, les cours d'eau n'étaient pas totalement en condition d'étiage suite à de nombreuses et importantes précipitations durant la période d'échantillonnage. Les concentrations en plomb obtenues se sont ainsi révélées similaires entre les échantillons de crue et ceux de basses eaux, contrairement aux attentes initiales.

Tableau 2.2 Écart-type moyen sur les mesures des ratios isotopiques du plomb dans les échantillons d'eau pour la campagne de hautes eaux

Type d'échantillon	Erreurs sur les ratios isotopiques				
	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
Filtré	0,07	0.03	0.04	0.0009	0.002
Brut	0.05	0.02	0.03	0.0006	0.001

Tableau 2.3 Écart-type moyen sur les mesures des ratios isotopiques du plomb dans les échantillons d'eau pour la campagne de basses eaux

Type d'échantillon	Erreurs sur les ratios isotopiques				
	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
Filtré	0.123	0.050	0.057	0.0013	0.003
Brut	0.066	0.029	0.034	0.0009	0.002

2.2.6 Analyse des ratios isotopiques du plomb des sédiments et des roches

Les mêmes ratios isotopiques que pour les eaux ont été mesurés. Une technique de dopage par Thallium (Tl) (Woodhead et al., 2006) a été utilisée pour corriger les biais de masse de l'instrument. Cet élément présente deux avantages : sa gamme de masse atomique est très proche de celle du plomb et ses concentrations dans les échantillons analysés sont négligeables. Ses rapports isotopiques étant connus et définis avec précision, il est alors possible d'en déduire le biais de masse de l'instrument utilisé et de le reporter sur les résultats isotopiques en plomb (Newman & Georg, 2012).

Les échantillons sont d'abord dilués d'un facteur 10 à 100 dans une matrice à Tl afin d'obtenir une intensité de signal optimale, soit entre 0.2 et 12V, avant d'être analysés.

Les erreurs moyennes obtenues sur l'ensemble des mesures pour les rapports $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ sont présentées dans le tableau 2.4. La précision obtenue est suffisante pour que les mesures obtenues soient considérés comme justes.

Tableau 2.4 Écart-type moyen sur les mesures des ratios isotopiques du plomb dans les échantillons de roches et de sédiments

Rapport isotopique	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
Écart-type	0,014	0,005	0,006	0,0001	0,0004

CHAPITRE 3

ÉTUDE DES PARAMÈTRES PHYSICO-CHIMIQUES, DES CONCENTRATIONS EN ETM ET DES CARACTÉRISTIQUES ISOTOPIQUES DU PLOMB DANS LES EAUX, SÉDIMENTS ET ROCHES ÉCHANTILLONNÉS

Dans ce chapitre sont présentés les résultats obtenus pour les paramètres physico-chimiques des eaux échantillonnées, ainsi que les concentrations en ETM et les caractéristiques isotopiques des eaux, roches et sédiments prélevés.

3.1 Présentation des données

3.1.1 Paramètres physico-chimiques des eaux

Les données brutes pour les paramètres physico-chimiques et les concentrations en anions et cations majeurs et mineurs des eaux échantillonnées sont présentés :

- Pour la campagne de hautes eaux : en annexe B
- Pour la campagne de basses eaux : en annexe C

La qualité des mesures peut être quantifiée avec la balance ionique des eaux, aussi notée NICB (Normalized Inorganic Charge Balance), qui correspond « au pourcentage de charges positives excédentaires ou manquantes pour avoir un bilan de charges nul » (Lions & Blum, 2015). Cette balance se calcule selon la formule suivante (Σ^+ étant la somme des charges positives, Σ^- la somme des charges négatives) :

$$NICB = \frac{\Sigma^+ - \Sigma^-}{\Sigma^+ + \Sigma^-}$$

L'eau prélevée doit être neutre électriquement (Karmegam et al., 2011), Lions et Blum (2015) estiment donc que les analyses peuvent être considérées comme correctes pour un NICB compris entre -5 et 5%, des valeurs trop éloignées de cette gamme remettant en question la validité des résultats de concentrations ioniques. Dans le cas de cette étude, la grande majorité des échantillons ont un NICB valide ou proche de la gamme d'acceptabilité, et ce pour les deux campagnes de prélèvement effectuées. Néanmoins, certains NICB présentent un déséquilibre trop important (exemple : l'échantillon 117-6 en basses eaux dont le NICB est de 17%). Ceci peut être dû à la faible minéralisation générale des eaux de rivières prélevées ainsi que par la présence de matière organique. Ces échantillons ne seront donc pas pris en compte dans le calcul des faciès hydro-chimiques des eaux prélevées.

3.1.2 Concentrations en ETM des eaux

L'ensemble des données des concentrations en ETM dans les échantillons filtrés est présenté :

- Pour la campagne de hautes eaux : en annexe D
- Pour la campagne de basses eaux : en annexe E

Les concentrations y sont en partie-par-milliard (ppb), unité équivalente du $\mu\text{g/L}$. Les différents ETM étudiés sont le chrome (Cr), le nickel (Ni), l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le plomb (Pb) et l'uranium (U).

3.1.3 Données isotopiques en plomb des eaux

L'ensemble des données isotopiques en plomb des eaux échantillonnées est présentée :

- Pour la campagne de hautes eaux : en annexe F
- Pour la campagne de basses eaux : en annexe G

3.1.4 Données isotopiques en plomb des sédiments et des roches

L'ensemble des données isotopiques en plomb des sédiments et des roches prélevés est présenté en annexe H. Un descriptif pétrologique et minéralogique de chacun de ces échantillons est disponible en annexe I.

3.2 Établissement de gammes de valeurs des fonds géochimiques naturels

3.2.1 Définition

L'ensemble des données acquises permet d'établir des gammes de valeurs qui serviront de référence quant à l'établissement du fond géochimique naturel des bassins versants échantillonnés. Le concept de gammes s'applique à la fois aux paramètres physico-chimiques et aux concentrations élémentaires des eaux. Bien qu'il existe différents moyens de calculer une gamme, Lions et Blum (2015) la définissent en fonction des valeurs statistiques suivantes :

- La médiane et/ou la moyenne permettent de comparer des groupes d'eau définis (ici, les différents bassins versants et leurs types de lithologies)
- Les bornes supérieures et inférieures représentent les limites de gammes des bassins versants. Les percentiles à 5% et 95% sont utilisés comme limite basse et limite haute. Il s'agit des valeurs séparant respectivement les 5%

inférieurs et les 5% supérieurs des données. À titre d'exemple, le percentile 50 correspond à la médiane.

3.2.2 Gammes de valeurs des concentrations en ETM : problèmes posés par les échantillons bruts

Malgré le prélèvement d'eau brute dans chacun des points d'échantillonnage, celle-ci ne sera traitée que superficiellement dans ce rapport pour plusieurs raisons. En effet, la phase particulaire présente dans les échantillons non filtrés n'a pas été totalement dissoute par l'étape d'acidification utilisée sur le terrain. À cette incertitude se rajoute deux problèmes de taille soulignés par Brenot *et al.* (2007) :

- La phase particulaire est la plus sensible aux contaminations anthropiques
- Les données qu'elle fournit ne sont pas comparables à celles définies dans le cadre légal européen, qui se base sur la phase dissoute

De plus, certains points d'échantillonnage présentent des concentrations supérieures pour l'échantillon filtré que pour l'échantillon non filtré, et ce pour plusieurs ETM (essentiellement chrome, nickel et zinc). Ces résultats peuvent être dus à la dissolution incomplète mentionnée précédemment, à une contamination des échantillons et/ou une erreur d'analyse.

Les différences entre phases particulaire et dissoute restent un sujet d'étude d'intérêt, chacune pouvant souligner des comportements géochimiques et isotopiques variant spatialement et temporellement, notamment dans le bassin de la Loire (Grosbois et al., 2000; Grosbois et al., 2001). L'échantillonnage précis des particules en suspension pourrait permettre d'établir l'influence qu'elles peuvent avoir sur la phase dissoute par notamment l'apport en particules « transporteuses d'ETM » telles que les oxy-hydroxydes de fer et de manganèse (Négrel et al., 2000).

3.2.3 Gammes de valeurs des concentrations en éléments majeurs, faciès hydrogéochimiques

Les gammes sont décrites pour chaque bassin en fonction des concentrations en éléments majeurs et du faciès hydrogéochimique qui en découle (Back, 1966). Deux échantillons d'eau présentant un même faciès ont toutes les chances de partager « un historique hydrologique commun » et leurs rivières drainent probablement des terrains possédant des caractéristiques minéralogiques proches (Güler et al., 2002).

Dans cette étude, les faciès hydrogéochimiques des eaux échantillonnées seront étudiés en utilisant des diagrammes de Piper. Ces derniers utilisent les concentrations relatives en cations et anions dissous qui sont affichées dans deux diagrammes ternaires. Les points ainsi représentés sont projetés sur un diagramme en losange qui représente l'ensemble des faciès possibles pour les eaux de surface (Back, 1961; Back & Hanshaw, 1965; Piper, 1944). Les diagrammes de Piper pour les deux phases d'échantillonnage sont présentés en figures 3.1 et 3.2. Au final, les faciès hydrogéologiques obtenus par les diagrammes de Piper des eaux échantillonnées sont présentés en annexe J, dans le tableau 14.1.

Au final, les différences de faciès pour un même type de lithologie peuvent être importantes. Les bassins gneissiques, par exemple, peuvent présenter des faciès tout aussi bien bicarbonatés que chlorurés. La seule et vague tendance générale peut s'observer dans le fait que les eaux drainant des bassins basaltiques (la Sioule – BV97) et/ou volcaniques (le Richaufour – BV03) présentent des faciès de type bicarbonaté calcique alors que les terrains granitiques (la Couze – BV58 ainsi que la Combade – BV96) ont un faciès plus orienté vers le type chloruré sodique. Mais malgré cela, il apparaît néanmoins difficile d'extrapoler de ces observations un lien direct et valable

sur l'ensemble du cycle hydrologique entre le faciès hydrogéologique des eaux et le type de lithologie drainée. D'autres paramètres d'étude sont probablement manquants.

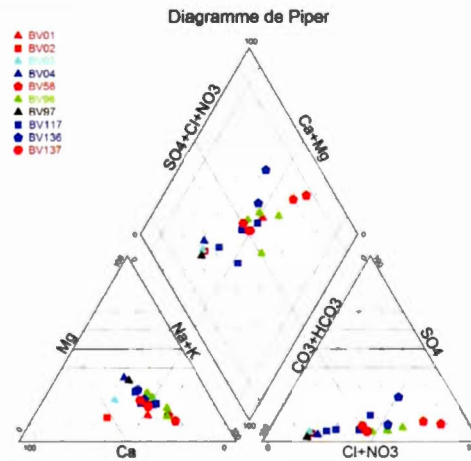


Figure 3.1 Diagramme de Piper pour les échantillons de hautes eaux (rouge : granite / bleu : gneiss / noir : basalte / vert : granite et micaschiste / bleu clair : rhyodacite et grès)

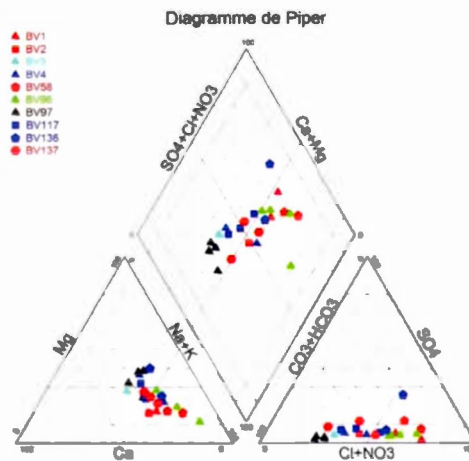


Figure 3.2 Diagramme de Piper pour les échantillons de basses eaux (rouge : granite / bleu : gneiss / noir : basalte / vert : granite et micaschiste / bleu clair : rhyodacite et grès)

3.2.4 Diagrammes de Pourbaix

Les diagrammes de Pourbaix, aussi appelés diagrammes Eh-pH, permettent de déterminer, pour un élément chimique donné, l'espèce chimique aqueuse ou la phase solide dominante en fonction des conditions d'oxydoréduction (Eh) et d'acidité (pH) du milieu étudié (Pourbaix, 1974; Takeno, 2005). Ces informations sont capitales afin d'étudier les phénomènes de transport des éléments chimiques dans les eaux profondes et de surface dans les phases colloïdales, dissoutes et particulières (Takeno, 2005). Dans les eaux, une espèce chimique prédominante ne signifie pas qu'elle est la seule existante, mais qu'elle est simplement la forme principalement rencontrée pour l'élément considéré.

Les diagrammes utilisés dans cette étude proviennent de la base de données SUPCRT (Johnson et al., 1992) qui est décrite par Takeno (2005) comme étant « générique et populaire en géochimie. » Ils présentent le domaine de stabilité de l'eau en pointillés. L'ensemble des conditions Eh et pH rencontrées sur le terrain est présenté dans des carrés de couleurs différentes selon la période de prélèvement.

Les espèces chimiques dominantes dans les eaux prélevées sont :

- Pour le Cr : CrO^+
- Pour le Ni : Ni^{2+}
- Pour le Zn : Zn^{2+}
- Pour l'As : en période de crue, la prédominance se divise entre HAsO_2 , H_2AsO_4^- et HAsO_4^{2-} . En étiage, la prédominance ne va qu'aux deux dernières espèces citées.
- Pour le Pb : en période de crue, la prédominance va à l'ion Pb^{2+} et à la forme PbOH^+ . Seule cette dernière prédomine en étiage.
- Pour l'U : UO_3

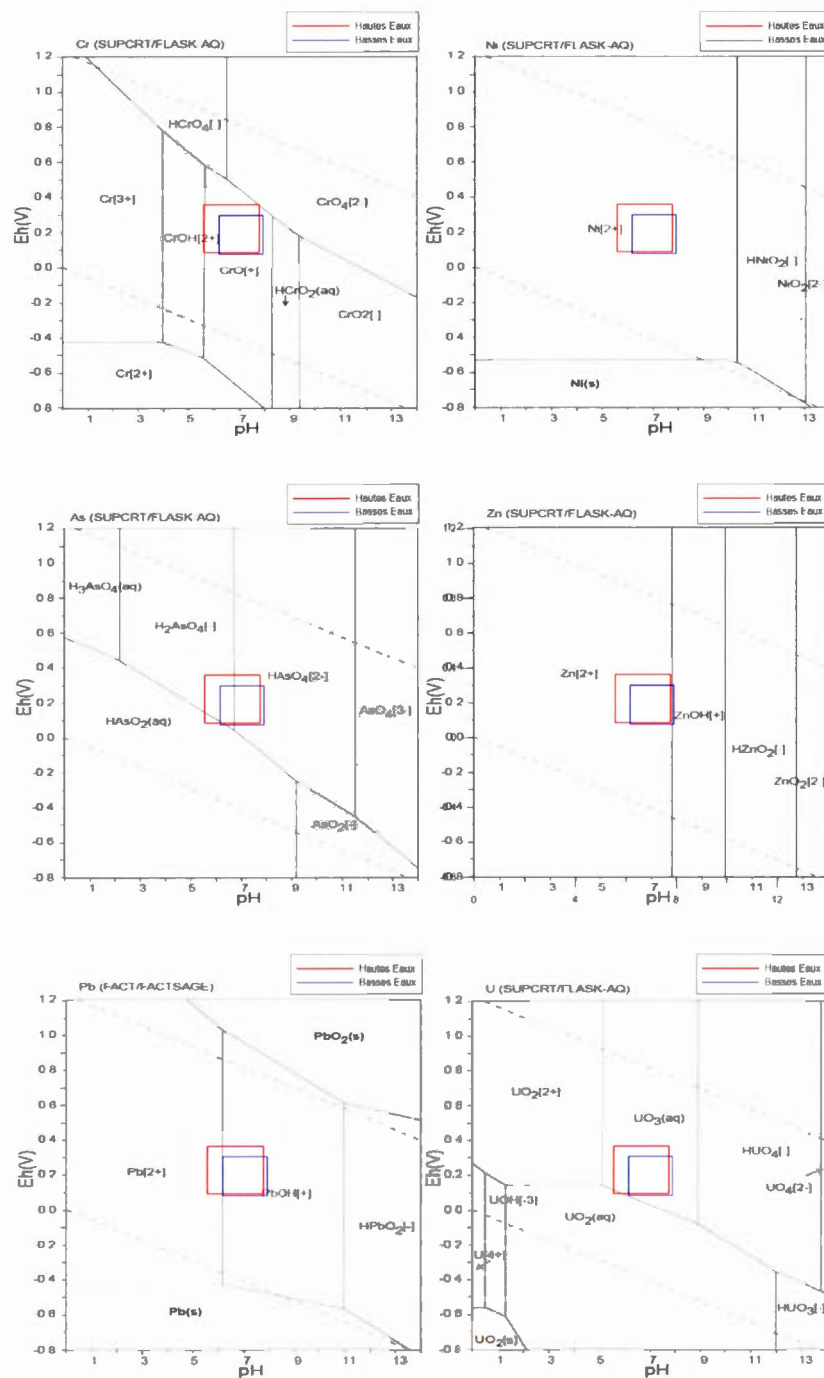


Figure 3.3 Diagrammes de Pourbaix des éléments chimiques étudiés

Néanmoins, cette base de données ne prend pas en compte certains composants qui peuvent influencer sur les concentrations en phase dissoute des éléments étudiés. En effet, les ETM peuvent se complexer avec des ligands (organiques ou non) dissous ou s'adsorber sur des particules en suspension au sein de la colonne d'eau. Un des exemples concerne le plomb, qui peut se complexer avec l'ion carbonate sous forme de cérusite (PbCO_3) en présence d'ions carbonate, et ce aux conditions Eh-pH rencontrées dans cette étude. Certains bassins présentent des concentrations en ions carbonate non négligeables, comme la Petite Briance, la Sioule ou le Doulon, ce qui peut affecter les flux et la spéciation des métaux dans la colonne d'eau en favorisant un transport par la phase dissoute. Du fait d'un échantillonnage non adapté, il n'est ici pas possible de comparer les concentrations métalliques de la phase dissoute avec celles du bulk associé (phase dissoute et particulaire conjuguées), ce qui pourrait être une solution pour étudier l'évolution des flux et la répartition des métaux dans les différentes phases.

3.2.5 Gammes de valeurs des concentrations en chrome et nickel

Le chrome géogénique contenu dans les sols et les eaux provient essentiellement de l'érosion des roches mafiques et ultramafiques (Fantoni et al., 2002; Oze et al., 2004) et à l'altération de minéraux les constituant tels que l'olivine ou les pyroxènes. La chromite, de par sa forte insolubilité et son abondance, peut aussi être une source naturelle diffuse de chrome dans les sols (Garnier et al., 2008). C'est dans ces mêmes contextes que les gisements en chrome et nickel sont observés, les deux métaux ayant un comportement similaire (BRGMA). De plus, les eaux d'aquifères contenus dans des roches mafiques, ultramafiques ou méta-ignées ont tendance à présenter des concentrations en chrome plus élevées que celles provenant d'aquifères carbonatés, sédimentaires, ignés felsiques ou ignés intermédiaires (Barnes & Langmuir, 1978).

Les concentrations en chrome sont décrites dans les figures 15.1 et 15.2, et les gammes dans le tableau 15.1 (annexe K). Elles sont assez faibles, aucune ne dépassant les NQE, pour des moyennes souvent inférieures aux 0.5 ppb en périodes de crue et 0.15 ppb en période d'étiage. Ces résultats démontrent une plus forte mobilisation du chrome en période de hautes eaux. Les concentrations en chrome les plus élevées sont observées dans le bassin de la Petite Briance (BV04) et ce pour l'ensemble du cycle hydrologique. En hautes eaux, la moyenne du bassin atteint 0.93 ppb pour une concentration maximale de 1.31 ppb. En basses eaux, la moyenne est de 0.24 ppb pour une concentration maximale de 0.29. Il n'est ainsi pas étonnant de voir que les concentrations en nickel les plus élevées sont elles aussi observées dans le bassin de la Petite Briance, une fois encore pour l'ensemble du cycle hydrologique (figures 15.3 et 15.4, tableau 15.2). En période de crue, la moyenne des concentrations atteint 6.36 ppb, pour 2.41 ppb en période d'étiage. Les concentrations observées sont faibles et ne dépassent pas les NQE. Hormis pour la Petite Briance, les moyennes des concentrations en nickel des bassins versants ne dépassent pas 1.5 ppb en hautes ou basses eaux. La différence de mobilisation du nickel entre ces deux périodes semble en revanche beaucoup moins prononcée que pour le chrome.

Les concentrations les plus élevées sont observées au point aval de la Petite Briance, les deux métaux semblant s'accumuler de l'amont vers l'aval. Cette rivière draine des gneiss situés en contexte granitique contenant plusieurs minéralisations en métaux (Pb, Zn, Ag...) (BRGMb) mais pas en chrome. L'origine géogénique de ces deux métaux dans le bassin est confirmée par le lien linéaire existant entre leurs concentrations respectives (Lilli et al., 2015) visible en figure 15-5.

Pour les deux métaux, les concentrations ne semblent pas varier en fonction du type de lithologie drainée. Au final, les bassins pressentis pour avoir les plus hautes teneurs dans leurs eaux (bassins basaltiques comme la Sioule – BV97) ne démontrent pas de mobilisation importante en chrome et en nickel tout au long du cycle

hydrologique bien qu'elle ait lieu (Cr et Ni sont les deux seuls métaux véritablement observables dans les eaux de ce bassin). Une explication peut se trouver dans les conditions alcalines observées dans les eaux des bassins basaltiques et volcaniques échantillonnées (figures 14-1 et 14-2, annexe J). Par exemple, le nickel dans les eaux naturelles est plus mobile dans les contextes acides (Heikkinen & Räsänen, 2008). De façon plus générale, le relargage des métaux est souvent associé à de faibles pH (Ashworth & Alloway, 2004; Martinez & Motto, 2000).

3.2.6 Gammes de valeurs des concentrations en plomb et zinc

Ces deux métaux se retrouvent très souvent associés dans les minéralisations du Massif Central (BRGMA). La plupart des gîtes et indices y sont de type filonien et sont contrôlés par des accidents tectoniques, essentiellement dans les lithologies granitiques et métamorphiques du socle varisque (Bril et al., 1991). Comme mentionné par Leduc *et al.* (1996), le plomb se retrouve dans des contextes granitiques sous forme sulfurée ou bien dans des silicates en se substituant à d'autres éléments chimiques. Le zinc est présent dans les mêmes contextes. Bien qu'ils soient associés dans les minéralisations, ces deux métaux possèdent des comportements dans les IER différents : quand le plomb et ses composés ont une faible solubilité, le zinc est bien plus soluble que les autres éléments chimiques étudiés ici (Lions & Blum, 2015).

Les concentrations (annexe K, figures 15.11 et 15.12) ainsi que les gammes de concentrations moyennes en plomb (tableau 15.6) sont assez faibles et ne dépassent pas les NQE. En hautes ou en basses eaux, les moyennes ne dépassent pas 0.60 ppb et sont souvent largement inférieures à ce seuil. Seul le Chapeauroux (BV137) fait exception, avec des moyennes de 1.20 et 1.62 ppb respectivement pour les périodes de crue et d'étiage. Ces moyennes « élevées » sont dues au point source, qui présente des concentrations en phase dissoute élevées (plus de 8 ppb en période de crue). On

distingue une nette différence selon le type de lithologie drainée, les bassins versants granitiques ayant les plus fortes concentrations dans la phase dissoute de leurs eaux de rivière. Les lithologies basaltiques ne permettent pas de mobiliser le plomb vers les eaux de surface, la Sioule ayant une concentration moyenne de 0.07 et 0.06 ppb, respectivement en hautes eaux et en basses eaux. Les résultats varient pour les terrains métamorphiques, allant d'une forte mobilisation du plomb dans le bassin de la Petite Briance (BV04) (moyenne de concentration à 0.50 ppb en hautes eaux) explicable par la présence de nombreuses minéralisations plombifères (BRG_{Ma}), à des concentrations beaucoup plus faibles (0.10 ppb de moyenne en hautes eaux pour l'Allier – BV136). Il est à noter que la période d'étiage présente, selon les bassins, des concentrations en plomb parfois plus importantes que durant la période de crue, bien qu'elles soient souvent similaires.

Le zinc présente des caractéristiques similaires au plomb. Ses concentrations les plus importantes se trouvent dans les terrains granitiques (moyennes dépassant les 7 et 10 ppb dans les bassins de la Gorgeoise (BV02) et de la Couze (BV58) en hautes eaux) mais restent assez faibles car sous les NQE (20 ppb) (annexe K, figure 15.6, tableau 15.3). Les autres types de lithologies sont bien discriminés. Tout d'abord, les terrains métamorphiques présentent des concentrations intermédiaires (moyennes aux alentours de 3 à 6 ppb en hautes eaux, entre 2 et 3 ppb en basses eaux) hormis la Petite Briance qui présente des concentrations similaires à celles observées en domaine granitique. Les terrains basaltiques sont ceux où la mobilisation en zinc est la moins importante (3 ppb de moyenne en hautes eaux, 0.9 ppb en basses eaux). Les concentrations sont généralement largement supérieures en période de hautes eaux, les différences pouvant aller du simple au triple (exemples de la Gorgeoise, du Richaudeau (BV03) ou encore de la Couze).

3.2.7 Gammes de valeurs des concentrations en arsenic

L'arsenic est essentiellement concentré dans les sulfures du fait de son comportement chimique qui est proche de celui du soufre (Smedley & Kinniburgh, 2002). Il est généralement peu concentré dans les roches ignées, mais les lithologies volcaniques ont tendance à fournir aux eaux naturelles qui les drainent des concentrations importantes en arsenic (Nicolli et al., 1989; Smedley et al., 2002). Les plus hautes concentrations s'observent généralement dans les zones sédimentaires, que ce soit dans les sols, les roches (Smedley & Kinniburgh, 2002) ou les eaux de rivières qui les drainent (Lions & Blum, 2015). Malgré sa solubilité importante aux conditions observables en surface, l'arsenic ne présente pas des concentrations aussi élevées en eaux de rivière qu'en eaux souterraines du fait de son oxydation et de son adsorption aux sédiments (Smedley & Kinniburgh, 2002).

Les concentrations observées sont faibles et inférieures aux NQE (Annexe K, figures 15.7 et 15.8, tableau 15.4), sauf pour le Doulon (BV117) dont les concentrations en période de basses eaux dépassent cette norme dans la moitié aval du bassin. Cet enrichissement peut être expliqué par les hautes concentrations observées dans les sols du bassin qui peuvent être supérieures à 1000 mg.kg⁻¹ (BRGMb). Les moyennes de bassins les plus élevées se trouvent en domaine métamorphique (bassins versants de la Petite Briance (BV04) et du Doulon), avec des valeurs autour de 2.25 ppb en période de crue et 3 à 3.40 ppb en période d'étiage. Viennent ensuite les bassins granitiques, dont les moyennes de concentrations vont de 0.42 à 1.08 ppb en Hautes Eaux puis de 0.91 à 1.87 ppb en basses eaux. Enfin, le bassin basaltique de la Sioule (BV97) est celui dont les concentrations en arsenic sont les plus faibles, contrairement à ce que pouvait laisser supposer la littérature.

L'arsenic est le seul élément chimique parmi ceux étudiés qui, systématiquement, présente des concentrations plus élevées en basses eaux plutôt qu'en

hautes eaux. Ce résultat est concordant avec des études menées en République Tchèque où cet enrichissement en période chaude serait expliqué par des processus biogéochimiques tels que la photosynthèse ou bien encore l'activité microbienne qui modifieraient les conditions d'acidité et d'oxydation au cours du cycle hydrologique (Drahota et al., 2011). Ces modifications peuvent amener à une désorption de l'arsenic en période chaude, ce qui expliquerait la hausse des concentrations durant la période d'été (Casiot et al., 2005).

3.2.8 Gammes de valeurs des concentrations en cadmium

Les gammes de concentration en cadmium sont présentées en annexe K, tableau 15.5 et figures 15.9 et 15.10. Il est néanmoins difficile de les interpréter tant les niveaux de concentration en Cd sont faibles et le pourcentage d'erreur associé aux mesures est grand (écart-type souvent supérieur à 15 %). Ce résultat, démontrant un très faible fond géochimique en cadmium pour des sous-bassins du Massif Central, est en accord avec les travaux précédents ayant travaillé à la définition de ces mêmes fonds géochimiques (Brenot et al., 2007; Chandèsris et al., 2013; Leduc et al., 1996).

3.2.9 Gammes de valeurs des concentrations en uranium

En France, l'uranium naturel se retrouve essentiellement lié aux terrains granitiques provenant de la zone axiale de l'orogène hercynienne (BRGMb). Les schistes métamorphiques et les sédiments de bassins d'effondrement associés à ces granites uranifères sont eux aussi des sources potentielles en uranium.

Les valeurs maximales sont obtenues dans les eaux du bassin de la Couze (BV58), avec une moyenne de 0.93 ppb en hautes eaux et de 0.73 ppb en basses eaux

(annexe K, figures 15.13 et 154, tableau 15.7). Drainant des lithologies granitiques sur l'ensemble de sa surface, il contient de nombreuses minéralisations uranifères se distribuant le long de failles d'orientation Sud-Ouest – Nord-Est dans des filons ou des veines discordantes (voir figure 5.1 annexe A). On dénombre cinq mines d'uranium inactives, dont une a un tonnage de près de 30000 tonnes de minerai (BRGMA). Dans les zones minéralisées, la concentration en uranium dissous dépasse les 1.30 ppb. À titre de comparaison, les autres moyennes les plus élevées proviennent des bassins granitiques, avec des moyennes situées entre 0.18 et 0.19 ppb en période de crue, et entre 0.12 et 0.15 ppb en étiage. Pour tous les autres bassins, les concentrations sont généralement inférieures à 0.10 ppb, avec une tendance pour les terrains métamorphiques à montrer des concentrations supérieures à celles obtenues en domaines volcaniques.

3.2.10 Interprétations des gammes de fonds géochimiques

Malgré le grand nombre de gîtes et d'indices minéraux ou de mines observables sur les bassins versants échantillonnés, les fonds géochimiques mesurés sont faibles. L'immense majorité des échantillons présente des concentrations en ETM inférieures aux NQE (déterminées par l'arrêté du 25 janvier 2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface, et dont les valeurs actuelles sont mises en pratique depuis le 22 décembre 2015). À titre informatif, il n'y a aucune NQE pour l'uranium, seulement une Valeur Guide Environnementale (VGE) ici présentée qui a été déterminée par l'Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire (IRSN, 2015).

Tableau 3.1 Liste des NQE actuellement en vigueur en France métropolitaine

Élément chimique	Moyenne annuelle (ppb)	Concentration maximale admissible (ppb)
Chrome	3.4	-
Nickel	4	34
Zinc	7.8	-
Arsenic	0.83	-
Plomb	1.2	14
Cadmium (selon dureté de l'eau)	0.08 – 0.25	0.45 – 1.5
Uranium	0.3	-

La double période d'échantillonnage permet de prendre en compte l'ensemble du cycle hydrologique dans l'établissement des fonds géochimiques naturels en ETM des eaux de rivière. Une des attentes était de voir les différences de concentrations en ETM entre périodes de hautes eaux et d'étiage. En période de crue, l'apport en eau dans un bassin versant provient autant, si ce n'est plus, des affluents que du cours d'eau principal, avec un faible temps de parcours de l'eau. Le paramètre étudié sera alors la signature des sources géogéniques en métaux dissous, moyennée sur l'ensemble du bassin versant. Du fait des augmentations d'amont en aval de la surface drainée et du rapport eau/roche, les concentrations devraient elles aussi varier de la même façon. La période de basses eaux, de par les débits plus faibles qu'elle engendre, voit les apports des affluents devenir plus faibles que ceux du cours d'eau principal. Les ETM étant relativement peu solubles en conditions oxydantes et le temps de parcours de l'eau plus long, les échantillons d'étiage devraient montrer, d'amont en aval, des variations de concentrations en ETM dissous provenant du développement de réactions chimiques et de l'assimilation et/ou excrétion par des organismes au sein de la masse d'eau. La signature lithologique ne serait alors observable qu'aux échantillons de sources.

Il apparaît clairement que ces hypothèses initiales ne se vérifient pas toujours. Tout d'abord, on observe une variation des concentrations en ETM dissous très similaire entre les périodes de hautes eaux et de basses eaux. De plus, l'augmentation des concentrations amont-aval en crue ainsi que variation particulière de ces mêmes concentrations en étiage ne sont pas observables. Plusieurs raisons peuvent expliquer cela.

Premièrement, les conditions hydrologiques de la campagne dite « de basses eaux » ne correspondaient pas totalement à des conditions d'étiage. La figure 16.1 en annexe L démontre que la phase hydrologique des rivières échantillonnées lors de la période de prélèvement en Juillet 2016 n'était pas une phase de basses eaux réelle, bien qu'approchante. Plusieurs épisodes pluvieux importants peu avant et pendant le prélèvement ont provoqué ces débits importants pour la période, amenant à un état hydrologique à cheval entre crue et étiage. Cela peut en partie expliquer la similarité des variations entre les deux campagnes d'échantillonnage.

Il faut également prendre en compte les particularités géologiques et les contextes minéralogiques locaux des bassins versants. Certains bassins, comme ceux de la Couze (BV58) ou du Doulon (BV117), possèdent des enrichissements importants et très localisés. Il est alors possible de retrouver un enrichissement soudain dans les eaux de ces zones, puis une baisse des concentrations vers l'aval quand la ou les minéralisations sources ne sont plus drainées. Les paramètres géographiques du bassin sont aussi à prendre en compte, comme par exemple avec le lac de Saint-Pardoux dans le bassin versant de la Couze qui modifie le temps de parcours de l'eau ainsi que, potentiellement, son transport et la spéciation des métaux.

Enfin, les conditions d'acidité et d'oxydation ne permettent pas toujours la mise en solution des ETM lors du lessivage des sols et roches drainés. Ces conditions, particulières à chaque bassin et chaque masse d'eau, doivent être prises en compte dans la détermination des fonds géochimiques naturels. Le meilleur exemple est celui du bassin de la Sioule (BV97) qui malgré ses lithologies mafiques à ultramafiques ne

contient pas d'enrichissement significatif en chrome et nickel dans ses eaux, et ce probablement à cause d'un pH alcalin peu propice à la solubilisation de ces éléments.

3.3 L'apport des isotopes du plomb dans la détermination des fonds géochimiques naturels

L'étude des concentrations permet d'établir des gammes de valeurs précises pour chaque bassin versant et de vérifier leur conformité avec les NQE, mais n'est pas suffisante pour déterminer les sources des ETM dissous des eaux échantillonnées. L'outil isotopique permet d'apporter ce niveau d'information manquant, c'est l'approche dite « couplée » entre géochimie classique et géochimie isotopique qui est utilisée dans cette étude.

Le plomb est un ETM qui possède quatre isotopes stables : ^{204}Pb (1.48%), ^{206}Pb (23.6%), ^{207}Pb (22.6%) et ^{208}Pb (52.3%), en moyenne. Le ^{204}Pb étant le seul non radiogénique, la quantité absolue et naturelle de cet isotope est restée constante au fil du temps, au contraire de sa teneur relative diminuant par la production d'origine radioactive des autres isotopes. Cette particularité justifie qu'il soit généralement utilisé pour normaliser les rapports isotopiques du plomb ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) dans les sciences de la Terre (Négre et al., 2004). Du fait de la faible abondance naturelle du ^{204}Pb , la normalisation au ^{206}Pb ou au ^{207}Pb est aussi utilisée dans la littérature, particulièrement avec les appareils de type ICP-MS quadripolaire, moins sensibles et plus propices au problème d'interférence isobarique lié au ^{204}Hg . La géochimie isotopique permet entre autres de discriminer les sources du Pb mesuré, incluant éventuellement l'origine naturelle ou anthropique (Chow, 1975; Shirahata et al., 1980), notamment dans les rivières et estuaires français (Elbaz-Poulichet et al., 1986).

Les isotopes ^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb proviennent respectivement de la désintégration radioactive des éléments parents ^{238}U , ^{235}U et ^{232}Th . Les concentrations et données isotopiques d'une source de plomb dépendent donc de ses concentrations initiales en uranium, thorium et plomb ainsi que de l'âge des échantillons étudiés. Ces caractéristiques fournissent à chaque source naturelle de plomb une signature isotopique unique, la gamme de variation étant de plusieurs unités sur les rapports normalisés au ^{204}Pb . De plus, cette signature n'est pas affectée significativement par les processus de fractionnement naturels ou anthropiques (incinération, combustion, etc.). Les isotopes du plomb peuvent donc être directement utilisés pour discriminer ses sources dans différents types de milieux comme l'eau, l'air ou les sols (Veysseyre et al., 2001) et ce qu'elles soient anthropiques ou naturelles (Komárek et al., 2007). Les signatures rencontrées pour chaque source potentielle, incluant les sources anthropiques, reflètent celles des minerais d'origine. La connaissance de ces signatures, bien que parfois difficiles à obtenir, est donc fondamentale dans le traçage isotopique des sources plombifères (Bollhöfer & Rosman, 2000; Bollhöfer & Rosman, 2001).

3.3.1 Étude de l'origine géogénique du plomb dans les bassins versants échantillonnés

Dans la deuxième moitié du XX^{ème} siècle, la plus importante des sources anthropiques était la combustion d'essence contenant des additifs plombés (Nriagu, 1990). Ce constat est également valable en France jusqu'à ce que ces additifs soient interdits le 1^{er} Janvier 2000 (CITEPA, 2016). En Europe, le plomb était essentiellement importé de minerais étrangers, comme ceux de Broken Hill ou de Mount Isa en Australie (Elbaz-Poulichet et al., 1986; Komárek et al., 2007; Véron et al., 1999). Tous les minerais de Pb ont la particularité d'être isotopiquement invariables dans le temps

car l'uranium y est extrêmement faible face au Pb, et leurs signatures sont donc figées suite à leur mise en place. Les rapports $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ainsi que ceux normalisés au ^{204}Pb des gisements précambriens sont extrêmement bas. Pour les minerais australiens datant de 1700 à 1500 Ma (Doe & Stacey, 1974; Richards, 1963), les rapports $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ varient de 1.03 à 1.042, ces valeurs allant quant à elles de 1.077 à 1.104 pour les minerais canadiens (Elbaz-Poulichet et al., 1986; Monna et al., 1995) datant de 1300 à 1000 Ma (Fletcher & Farquhar, 1982). La composition isotopique des additifs plombés en Europe occidentale était fortement influencée par la signature provenant des minerais de Broken Hill (Komárek et al., 2007). Ce constat est également valable en France, où de 1980 à 1995 le plomb australien prédominait avec des rapports $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ moyens des additifs plombés allant 1.06 à 1.10 (Véron et al., 1999).

Les rejets d'activités industrielles peuvent aussi être une source importante en plomb dans l'environnement. Dans le bassin Loire-Bretagne, ces rejets proviennent notamment des collectivités de plus de 100 000 habitants, de la métallurgie et des activités de blanchisserie (Millot & Desaulty, 2014). Ces apports restent faibles et sont surtout localisés en aval des bassins versants échantillonnés, qui eux ne contiennent pas ou très peu d'activités industrielles sur leurs territoires.

Les rapports isotopiques en plomb de ces sources anthropiques sont différenciables de celles des sources plombifères géogéniques du bassin de la Loire, que ce soit les différents sols, sédiments et lithologies drainées (Downes et al., 1997; Négrel et al., 2004; Négrel et al., 2015) ou les minéralisations présentes (Bril et al., 1991; Marcoux & Bril, 1986). En effet, les rapports isotopiques du plomb y sont plus radiogéniques, avec, par exemple, des valeurs allant de 1.16 à 1.205 pour le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (Downes et al., 1997; Elbaz-Poulichet et al., 1986; Vitrac et al., 1981). Les roches basaltiques ont quant à elles une signature isotopique différente, le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ allant de 1.22 à 1.27 (Négrel & Roy, 2002). Ce constat est similaire pour les rapports normalisés au ^{204}Pb . Quant aux dépôts atmosphériques de particules

sahariennes et plus généralement africaines, ceux-ci ne présentent pas de différences isotopiques significatives avec les rapports observés naturellement en France (Grousset et al., 1995; Grousset et al., 1994; Monna et al., 1997).

La figure 3.4 présente le rapport $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ en fonction du rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de l'ensemble des échantillons d'eaux filtrés en fonction de la période de prélèvement. Ce graphique permet de comparer les données obtenues aux sources de plomb potentielles identifiées dans la littérature. Les échantillons présentent un rapport $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ compris entre 37.914 et 38.702, les valeurs pour le $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ allant quant à elles de 1.16 à 1.212. Ces données sont cohérentes, pour la grande majorité, avec celles correspondant au plomb géogénique du Massif Central. Elles se distribuent entre quatre pôles distincts : les granitoïdes (Downes et al., 1997), les basaltes (Négrel et al., 2004; Négrel et al., 2015) et les minéralisations (Bril et al., 1991; Marcoux & Bril, 1986) du Massif Central, ainsi que les sédiments du bassin versant de la Couze (BV58). Ces derniers sont représentatifs de l'influence de certaines lithologies drainées contenant des minéralisations uranifères et expliquent la dispersion des stations du dit bassin vers des valeurs élevées en $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$.

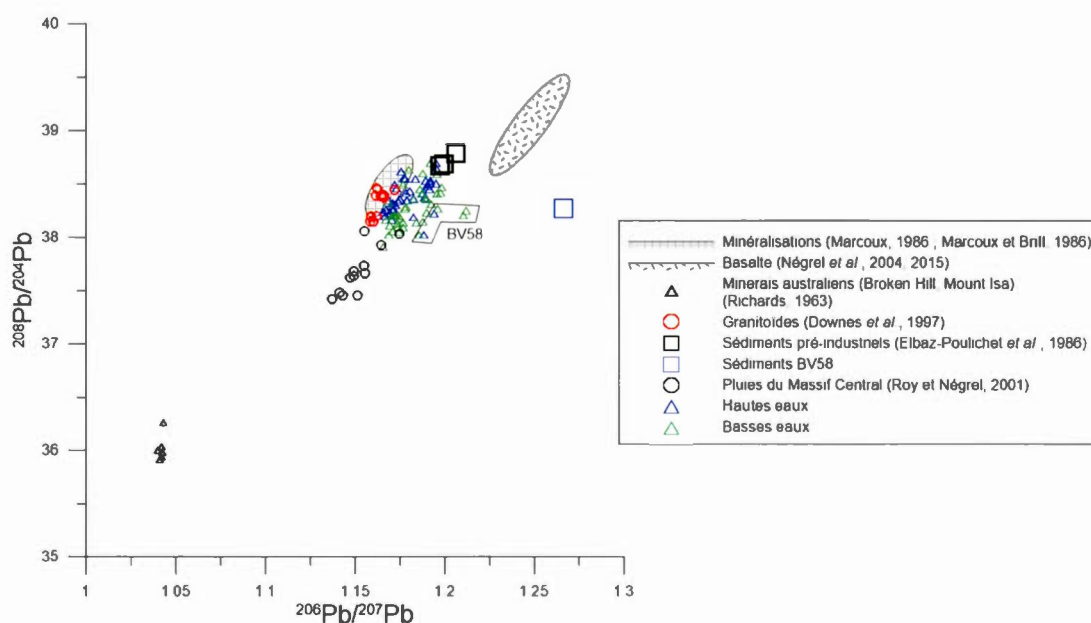


Figure 3.4 Étude du rapport $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ des eaux filtrées en fonction du rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$

Néanmoins, certains échantillons en période d'été présentent des rapports isotopiques trop faibles pour être expliqués par un mélange de sources naturelles. Un cinquième pôle, contenant probablement du plomb d'origine anthropique, est nécessaire pour expliquer cette dispersion. Les concentrations en chlore dissous, assez élevées pour des échantillons d'eaux de rivières, sont un indice de cette origine non naturelle. Deux candidats sont ici avancés :

- les précipitations qui ont eu lieu durant la période de prélèvement dont les signatures isotopiques peuvent correspondre à la source recherchée (Roy & Négrel, 2001). Une limite de cette hypothèse se trouve dans les faibles concentrations observées dans les pluies.
- le plomb dans les sédiments et sol drainés, qui peuvent dans le Massif Central être affectés par une contamination et/ou pollution anthropique

jusque dans des zones peu ou pas anthropisées, dont l'origine et les caractéristiques géochimiques ont varié au cours du temps (Grosbois et al., 2012). Les additifs plombés des essences, représentés dans la figure 3.4 et directement dérivés du plomb des minerais australiens, forment un bon exemple.

Dans les deux cas, cet apport ainsi que l'historique industriel et minier du Massif Central remettent en question la définition de FGN des eaux de rivières initialement utilisée dans cette étude. En effet, le plomb dispersé dans l'environnement est naturellement amené dans le budget global de l'eau, mais sa provenance est, au moins en partie, anthropique. Un problème de définition de ce qu'est un FGN s'impose donc pour les eaux de surface, comme cela a pu être le cas pour les sols et sédiments (Matschullat et al., 2000). Les apports atmosphériques, tout comme ceux provenant du drainage des sols et sédiments anthropisés, ne peuvent être négligés et doivent être estimés comme une source potentielle de métaux dans les eaux de rivière, y compris dans des zones où les activités anthropiques sont nulles ou faibles.

3.3.2 Différences isotopiques en fonction de la lithologie des bassins

Les figures 17.1 et 17.2 en annexe M présentent les rapports $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ en fonction du $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Elles permettent de voir les paramètres isotopiques du plomb des eaux échantillonnées et de les lier aux catégories de lithologies sélectionnées au début de cette étude. Que ce soit en crue ou en basses eaux, les rapports isotopiques les plus radiogéniques sont généralement observables dans les bassins granitiques, ce qui est contraire à la littérature (Milot & Desaulty, 2014). Le plomb dissous des eaux du bassin basaltique de la Sioule (BV97) a un rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ compris entre 1.16 et 1.17 et un rapport $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ allant de 37.5 à 38.6. Les bassins versants métamorphiques fournissent le plus souvent des valeurs intermédiaires entre celles du basalte et du granite. Néanmoins, certains échantillons de la Couze (BV58) présentent des rapports isotopiques différents bien que seules des lithologies granitiques y sont drainées, allant jusqu'à présenter les rapports les moins radiogéniques de l'ensemble des bassins étudiés.

En outre, malgré le fait que certains bassins versants échantillonnés ne contiennent qu'un seul type de lithologie, une variation des rapports isotopiques est observée, et ce pour plusieurs bassins sur l'ensemble du cycle hydrologique. Ce résultat tend à démontrer l'apport de plusieurs sources distinctes de plomb au sein des dits bassins.

Toutes ces observations rendent difficile l'attribution d'une gamme de rapports isotopiques particulière à un type de lithologie global (granites, basaltes, etc.). Chaque bassin doit être étudié au cas par cas afin d'en déterminer, via l'outil isotopique, les sources et réservoirs de métaux, leurs contributions au budget total en plomb dissous dans les eaux de rivière et les processus contrôlant le relargage des ETM. La démarche scientifique utilisée initialement dans cette étude paraît donc incomplète dans le nombre de facteurs et de paramètres à prendre en considération. Les minéralisations

présentes dans les bassins, leurs morphologies, métamorphismes géologiques, régimes hydriques et contaminations/pollutions antérieures peuvent impacter de façon non négligeable le budget en plomb dissous des rivières et leurs caractéristiques géochimiques. De même, comme le démontrent les analyses isotopiques des roches échantillonnées, deux lithologies similaires, affleurant dans le même bassin mais présentant de légères différences dans leurs minéralogies et/ou granulométrie, peuvent présenter des rapports isotopiques différents. Leur contribution au budget métallique des eaux peut aussi dépendre d'autres facteurs, comme l'état d'altération des minéraux sources ou bien l'état chimique des eaux drainantes.

En revanche, le protocole d'échantillonnage utilisé fournissant une résolution spatiale très précise d'amont en aval, l'outil isotopique permet le traçage du plomb échantillonné et donc la caractérisation des apports, des sources et de leurs variations éventuelles tout au long du cours d'eau pour chaque bassin versant. Les données isotopiques de certaines lithologies étant connues, elles peuvent être comparées aux valeurs obtenues dans des eaux pour déterminer les sources locales agissantes sur le budget en plomb des rivières.

3.3.3 Caractérisation des sources de plomb dans les eaux de rivière par l'outil isotopique

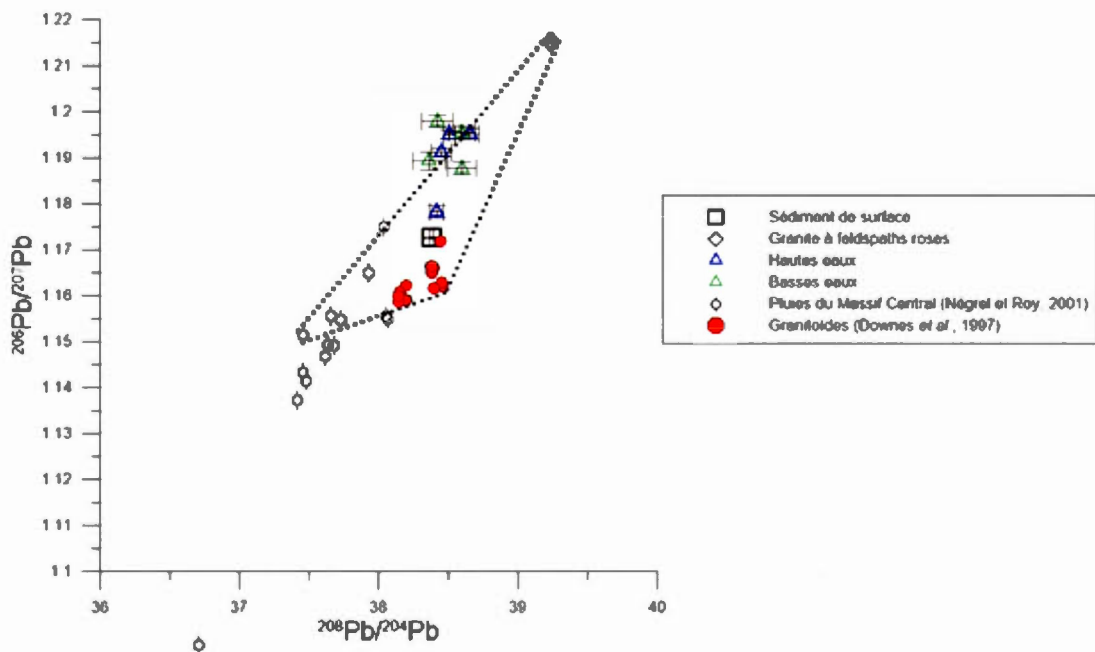


Figure 3.5 Rapport isotopique $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ par rapport au rapport $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ dans les échantillons d'eaux filtrés de la Durolle (BV01)

Les figures 3.5 ainsi que 18.1 (annexe N) représentent les données isotopiques de la Durolle. Malgré le fait que ce bassin ne draine que des lithologies granitiques, des variations isotopiques sont observées, bien qu'elles soient faibles ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ compris entre 18.40 et 18.70, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ allant de 1.178 à 1.195) et présentes uniquement sur certains rapports. Ces différences proviennent tout d'abord du point source en période de hautes eaux, dont les ratios diffèrent grandement de tous les autres : un $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ moins radiogénique et des rapports normalisés au ^{206}Pb plus élevés que dans le reste du bassin. C'est aussi le point le plus concentré en plomb, avec 0.32 ppb en période de

crue contre des valeurs en-deçà de 0.24 ppb dans le reste du bassin. La signature unique de ce point-source est bien démontrée dans le fait où elle est la seule s'approchant des valeurs isotopiques des sédiments de source. Quant au reste des échantillons situés en aval, ils se dispersent autour de trois pôles : les granitoïdes du Massif Central (Downes et al., 1997), dont les sédiments échantillonnés ont une signature très proche de ce pôle, le granite à feldspaths roses du bassin, et une troisième source non échantillonnée, hypothétiquement anthropique. Quant au monzogranite, il présente des rapports isotopiques totalement différents de ceux retrouvés dans les eaux et n'est donc pas à considérer comme une source potentielle. Pour ce qui est de la troisième source, il est impossible de la déterminer avec exactitude. Il se peut que celle-ci soit d'origine anthropique, ce qui est représenté ici et ce sera aussi le cas pour les bassins suivants, par les signatures des eaux de pluie du Massif Central. D'une part car elle semble affecter essentiellement les échantillons prélevés en période d'étiage, et également du fait que sa signature isotopique doit être moins radiogénique que celles des sources naturelles du Massif Central pour expliquer la dispersion des rapports obtenus dans les eaux du bassin de la Durolle.

Il est à noter que les différences isotopiques mesurées entre les « sources » granitiques ici étudiées proviennent de l'échantillonnage. Dans le travail de Downes et al. (1997), seuls les feldspaths alcalins ont été analysés tandis que les échantillons de cette étude sont des roches totales. Ces différences de signatures granitiques remettent en question le protocole d'échantillonnage de cette étude. Le prélèvement et l'analyse de roches totales ne permet pas la distinction précise des différents réservoirs de plomb naturels, qui peuvent varier, au sein d'une même lithologie, selon les différences de minéralogie et/ou de métamorphisme présentes. Ainsi, dans le cas de la Durolle, le plomb des feldspaths alcalins semble être à l'origine de celui retrouvé à la source dans les sédiments et en hautes eaux, mais ne suffit pas à expliquer l'ensemble des valeurs isotopiques observées dans les eaux du bassin. Il faut pour cela considérer une deuxième source, pouvant provenir des lithologies granitiques locales. Il est ici

impossible d'éliminer définitivement la possibilité que ce soit bien le plomb contenu dans le granite à feldspaths roses qui contribue au budget des eaux. Finalement, à défaut de pouvoir déterminer l'origine exacte du plomb des eaux avec un échantillonnage de type « roche totale, » il est néanmoins possible d'éliminer certaines lithologies de la liste des candidats potentiels, comme c'est le cas ici avec le monzogranite.

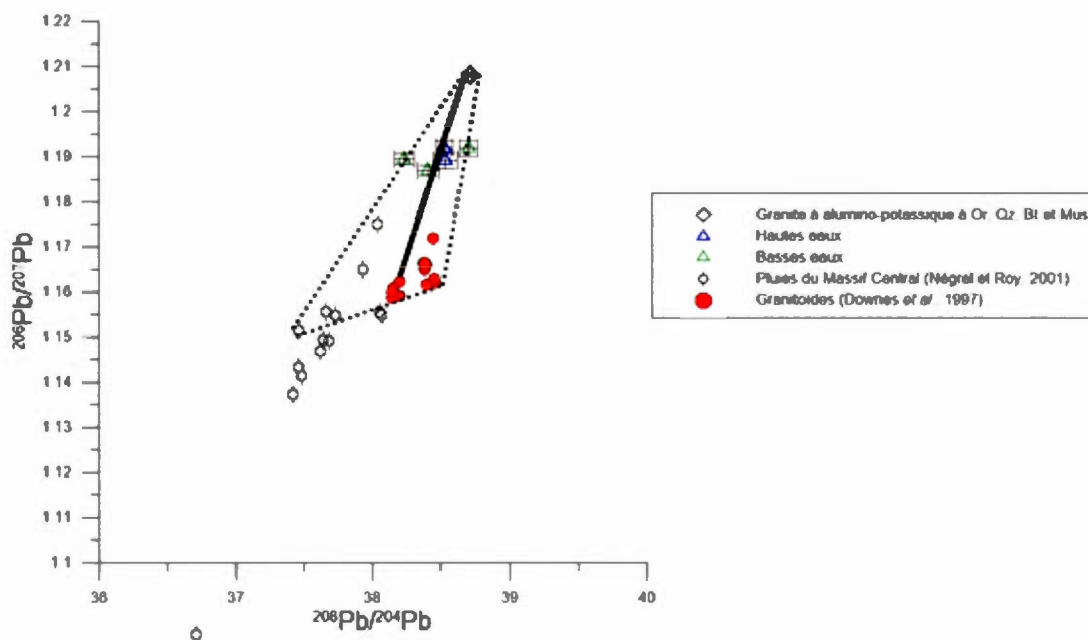


Figure 3.6 Rapport isotopique $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ par rapport au rapport $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ dans les échantillons d'eaux filtrés de la Gourgeoise (BV02)

Les caractéristiques isotopiques des eaux filtrées de la Gourgeoise sont décrites dans les figures 3.6 et 18.2 (annexe N). La similarité des rapports obtenue en période de crue tend à démontrer un signal stable, et donc des apports similaires tout au long du cours d'eau. Hormis deux échantillons d'étiage, les rapports isotopiques obtenus se dispersent sur une droite de mélange entre deux pôles : les granites aluminopotassiques du bassin et les granitoïdes typiques du Massif Central. Le plomb retrouvé

dans les eaux de la Gourgeoise semble donc avoir une origine essentiellement granitique. La période d'étiage présente quant à elle des variations isotopiques non négligeables pour les rapports isotopiques normalisés au ^{204}Pb . Celles-ci pourraient résulter d'un mélange entre le plomb naturellement présent dans le bassin et la source anthropisée citée au chapitre 3.3.1. Les sédiments n'ayant pas été prélevés dans ce bassin, ils pourraient aussi être cet élément manquant.

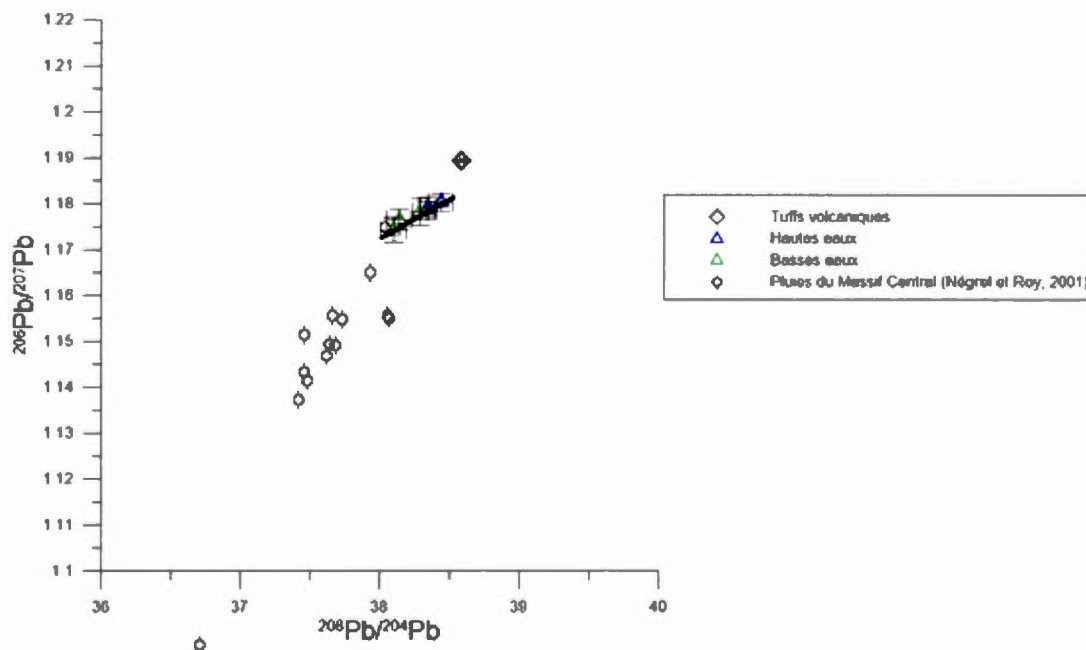


Figure 3.7 Rapport isotopique $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ par rapport au rapport $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ dans les échantillons d'eaux filtrés du Richaufour (BV03)

Les figures 3.7 et 18.3 (annexe N) décrivent les données isotopiques des eaux du Richaufour. Les signatures de l'eau sont très stables en crue tout au long du bassin et sont proches de ceux des tufs volcaniques, la lithologie de loin la plus largement drainée dans le bassin. Ces valeurs peuvent donc être considérées comme étant

représentative d'une seule et même source lithologique (les tufs et unités volcaniques du bassin) fournissant une signature isotopique unique à l'eau. En revanche, de faibles variations sont observées sur les rapports normalisés au ^{204}Pb provenant de la période de basses eaux où le plomb échantillonné est moins radiogénique. Une deuxième source semble nécessaire pour expliquer cette dispersion, ce qui expliquerait la formation d'une droite de mélange entre les échantillons de basses eaux et ceux de crue. Tout comme pour la Gourgeoise (BV02), les sédiments non échantillonnés ainsi qu'une source anthropisée pourraient figurer comme des candidats potentiels.

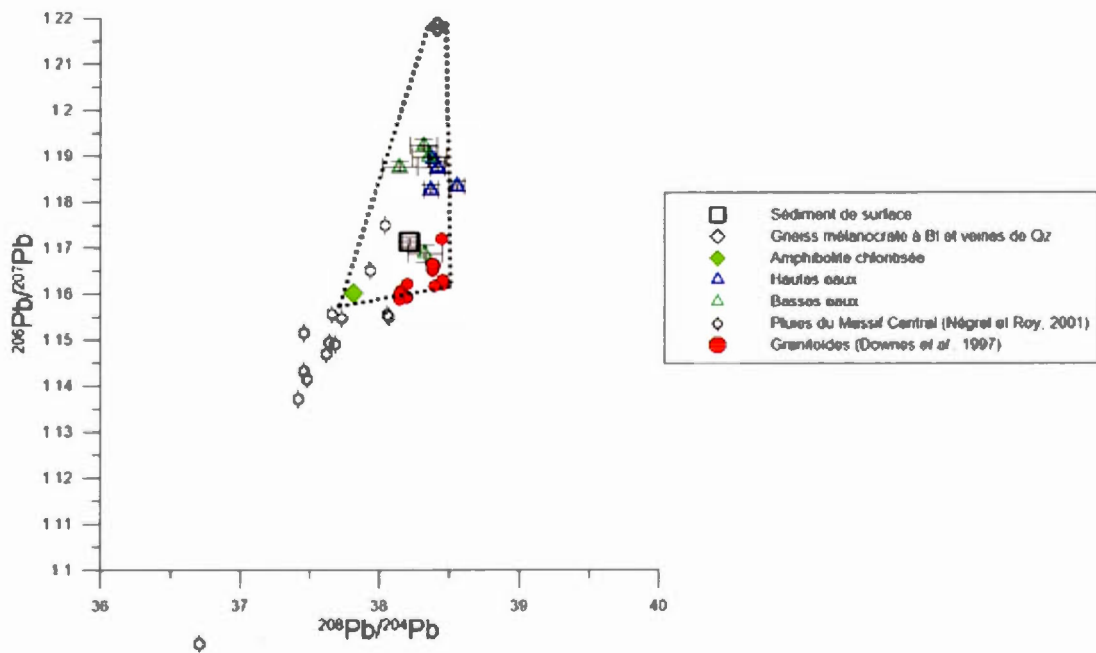


Figure 3.8 Rapport isotopique $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ par rapport au rapport $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ dans les échantillons d'eaux filtrés de la Petite Briance (BV04)

Des variations isotopiques internes au bassin versant de la Petite Briance sont observées dans la phase dissoute des eaux de rivière (figures 3.8 et 18.4). Un point en

particulier se distingue : le point source en période de Basses Eaux. Celui-ci a un rapport $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ nettement moins radiogéniques que ceux des autres points d'échantillonnage (18.3 pour un minimum de 18.45 dans le reste du bassin) et des rapports normalisés au ^{206}Pb plus élevés (0.856 et 2.099 pour le $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ et le $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ respectivement, contre des maximums de 0.845 et 2.075 pour le reste du bassin versant). L'ensemble des rapports isotopiques mesurés suggère qu'il y ait, au moins, trois sources contribuant au budget de plomb des eaux de rivière. Deux d'entre elles sont représentées par les lithologies principales échantillonnées sur le terrain, à savoir les gneiss et les amphibolites. Les gneiss représentent 82.4% de la surface du bassin et semblent dominer le budget en plomb contenu dans la phase dissoute des eaux de rivière. L'influence des amphibolites sur les ratios isotopiques est moindre mais présente, et ce uniquement durant la période d'étiage. Le troisième pôle de mélange est représenté par les granitoïdes du Massif Central, dont les sédiments de sources sont proches d'un point de vue isotopique. Cette observation est cohérente avec la géologie du bassin, sa partie amont drainant une unité de leucogranite calco-alcalin (BRGMb). Le FGN en plomb des eaux de la Petite Briance est donc dominé par trois sources locales dont les influences varient au cours du cycle hydrologique.

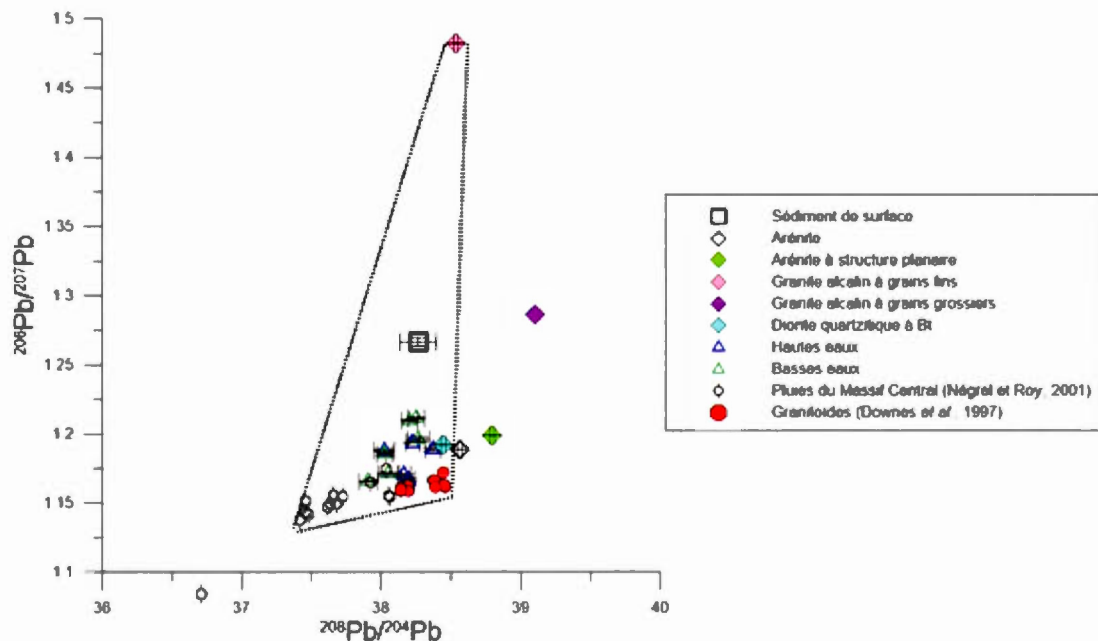


Figure 3.9 Rapport isotopique $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ par rapport au rapport $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ dans les échantillons d'eaux filtrés de la Couze (BV58)

Les figures pour la Couze (3.9 et 18.5) montrent de larges variations isotopiques. On distingue deux ensembles de points :

- Les points source, 58-5 et 58-1 en période de basses eaux ont des rapports similaires entre eux mais très différents du reste. Le point 58-3 en phase de crue appartient aussi à cette catégorie de points ayant des rapports isotopiques moins radiogéniques.
- Le reste des échantillons se distribue entre deux pôles : les granitoïdes du Massif Central, regroupant aussi certaines lithologies granitiques du bassin, et le granite alcalin à grains fins qui a été échantillonné dans la zone contenant des minéralisations uranifères.

Cette catégorisation laisse supposer un mélange entre le plomb provenant des lithologies granitiques du bassin (granite alcalin du bassin et granitoïdes du Massif Central) et celui provenant des minéralisations. Celles-ci proviennent de failles traversant le bassin du Sud-Ouest au Nord-Est. La Couze traverse la zone de minéralisation entre ses points 58-5 et 58-4. Ainsi, les points source et 58-5 ne récupérant pas les produits du lessivage des minéralisations, leurs ratios isotopiques sont donc logiquement les moins radiogéniques du bassin. Ils ont une signature propre à l'unité de granite non minéralisé. Les points 58-4 et 58-3 sont les lieux d'échantillonnages situés dans la zone de minéralisation. La concentration en uranium dissous augmente fortement (voir annexe N figure 18.6) et la signature isotopique du plomb contenu dans les eaux devient alors plus radiogénique, ce qui se distingue surtout par une hausse du rapport $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. De fait, les points sources et 58-5 se distinguent nettement du reste des échantillons sur la figure 18.5, où le rapport $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ est présenté en abscisse.

Les points les plus en aval du bassin témoignent d'une atténuation par le lac de Saint-Pardoux du signal induit par les minéralisations. En effet, les ratios isotopiques y sont intermédiaires entre le granite non minéralisé et le champ de minéralisations et les concentrations diminuent, atteignant un minimum en sortie de lac. La signature isotopique au point aval de la Couze correspond d'ailleurs à celui des lithologies granitiques et non plus des minéralisations, dont l'apport en plomb a été tamponné par le lac plus en amont. Il est à noter l'influence d'une source potentiellement anthropique sur certains échantillons présentant les signatures les moins radiogéniques, notamment au point source en étiage.

L'étude de ce bassin démontre encore une fois l'intérêt d'un échantillonnage le long du cours d'eau afin d'avoir une résolution spatiale suffisamment précise pour comprendre l'évolution des apports en plomb d'amont en aval. Elle met également en valeur certains paramètres qui ont été, à tort, négligés au début de cette étude en ce qui

concerne la sélection des bassins versants : la présence de minéralisations et la morphologie des bassins versants.

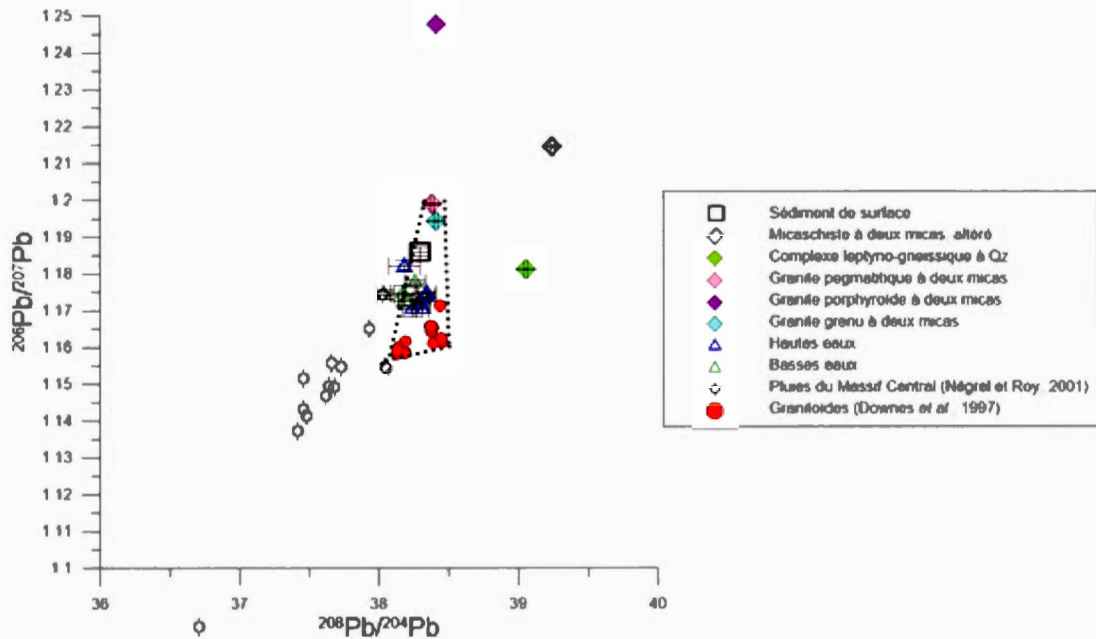


Figure 3.10 Rapport isotopique $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ par rapport au rapport $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ dans les échantillons d'eaux filtrés de la Combade (BV96)

Les figures 3.10 et 18.7 décrivent les signatures isotopiques des eaux de la Combade. Les variations isotopiques au sein du bassin sont assez faibles et correspondent globalement à un signal unique tout au long du cours d'eau. Ce signal est cohérent avec des signatures isotopiques granitiques, entre les feldspaths des granitoïdes du Massif Central et les granites à deux micas du bassin. Le plomb présent dans les sédiments de source semble aussi provenir de ces granites. Les autres lithologies drainées par la Combade (majoritairement des terrains métamorphiques) ont des rapports isotopiques différents et ne semblent pas contribuer au budget en plomb des eaux échantillonnées. Les sources de plomb ne semblent pas varier au cours du

cycle hydrologique de la rivière, les signatures isotopiques des eaux restant stables dans le temps.

La Sioule (BV97) ne peut pas être traitée de façon aussi poussée que les autres bassins. Les concentrations en plomb de ses eaux sont très faibles, ce qui rend l'interprétation des ratios isotopiques difficiles (écart-types trop importants). De plus, les lithologies basaltiques qui constituent la majeure partie des terrains du bassin versant n'ont pu être analysées.

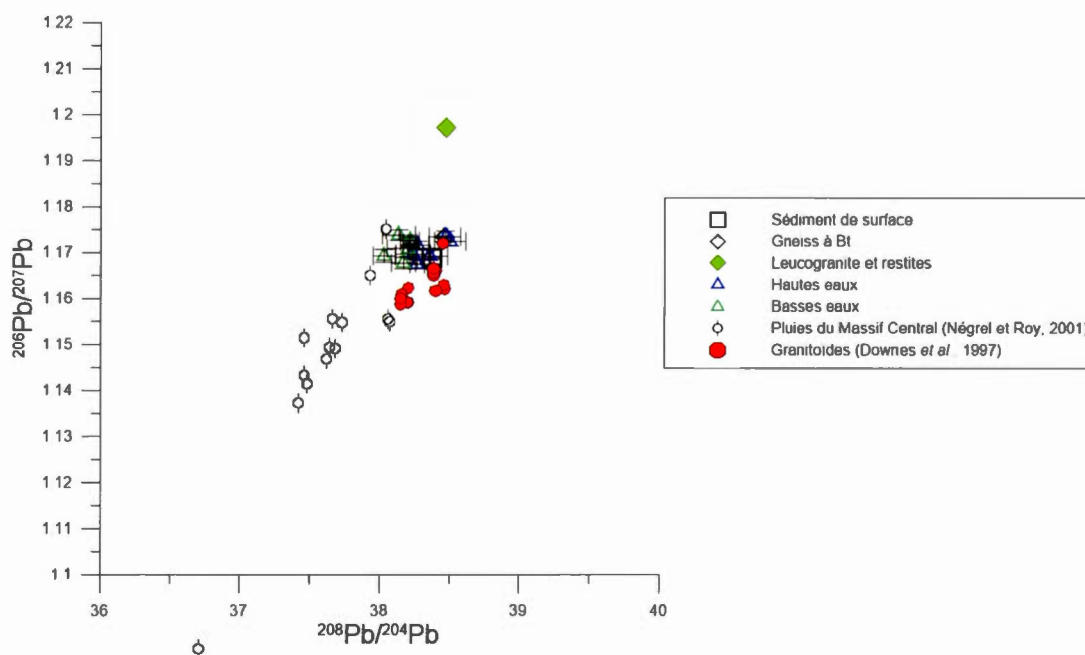


Figure 3.11 Rapport isotopique $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ par rapport au rapport $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ dans les échantillons d'eaux filtrés du Doulon (BV117)

Les rapports isotopiques des eaux échantillonnées du Doulon sont similaires d'amont en aval, et ce tout au long du cycle hydrologique (figures 3.11 et 18.8). L'ensemble des données forment une gamme de valeurs isotopiques restreinte très

proches de celles observables pour les gneiss qui affleurent sur près de 90% de la surface du bassin. Les sédiments de source possèdent eux aussi une signature proche de celle des gneiss. Néanmoins, il est impossible de différencier le gneiss échantillonné de la gamme de valeurs isotopiques du plomb des granitoïdes du Massif Central. Les très faibles variations isotopiques en plomb observées ne témoignent donc pas forcément d'une source unique de plomb, mais uniquement d'apports stables tout au long du cours d'eau. L'étude d'autres systèmes isotopiques pourrait résoudre ce problème en permettant la différenciation des deux sources potentielles.

Il semble néanmoins y avoir une variation de la contribution des sources durant le cycle hydrologique du Doulon. En période de basses eaux, les rapports normalisés au ^{204}Pb sont effectivement moins radiogéniques qu'en situation de crue. L'ensemble des échantillons forme alors une droite de mélange, visible dans la figure 18.8. La précision des mesures ne permet pas de définir clairement la provenance de cette variation. Il peut s'agir d'une source granitique ou gneissique dont la signature est différente de celle contribuant au budget de l'eau en hautes eaux. Une autre possibilité serait une source de plomb d'origine anthropique qui, par une dilution moindre du fait d'un moins grand volume d'eau, influence la signature isotopique des échantillons.

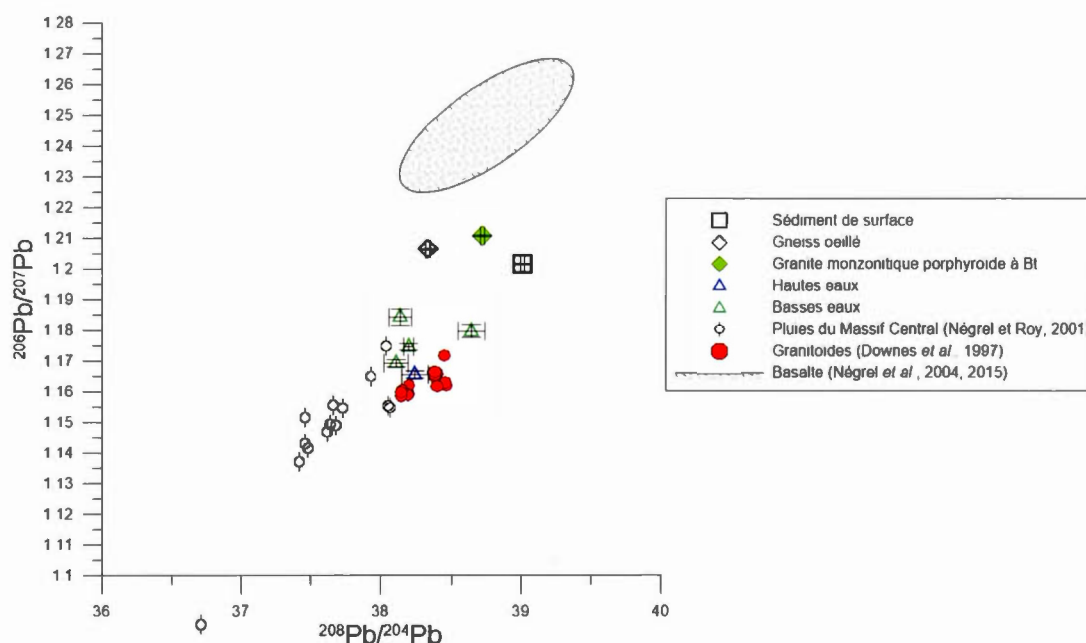


Figure 3.12 Rapport isotopique $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ par rapport au rapport $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ dans les échantillons d'eaux filtrés de l'Allier (BV136)

Même si le bassin versant de l'Allier présente une lithologie de surface à 90% gneissique, sa variété géologique importante rend la caractérisation des FGN difficile. Il existe en effet plusieurs types de gneiss, et le bassin draine également des basaltes, des micaschistes, des leptynites, le tout sur une grande surface. Les figures 3.12 et 18.9 témoignent de cette variété lithologique en présentant de larges variations isotopiques au sein du bassin versant, que l'on ne peut expliquer que par un mélange d'au moins trois sources de plomb. Les données disponibles ne permettent pas de différencier avec précision les sources en plomb dans la phase dissoute des eaux de rivière. L'analyse isotopique permet ici simplement de confirmer l'origine géogénique du plomb dans le bassin versant de l'Allier.

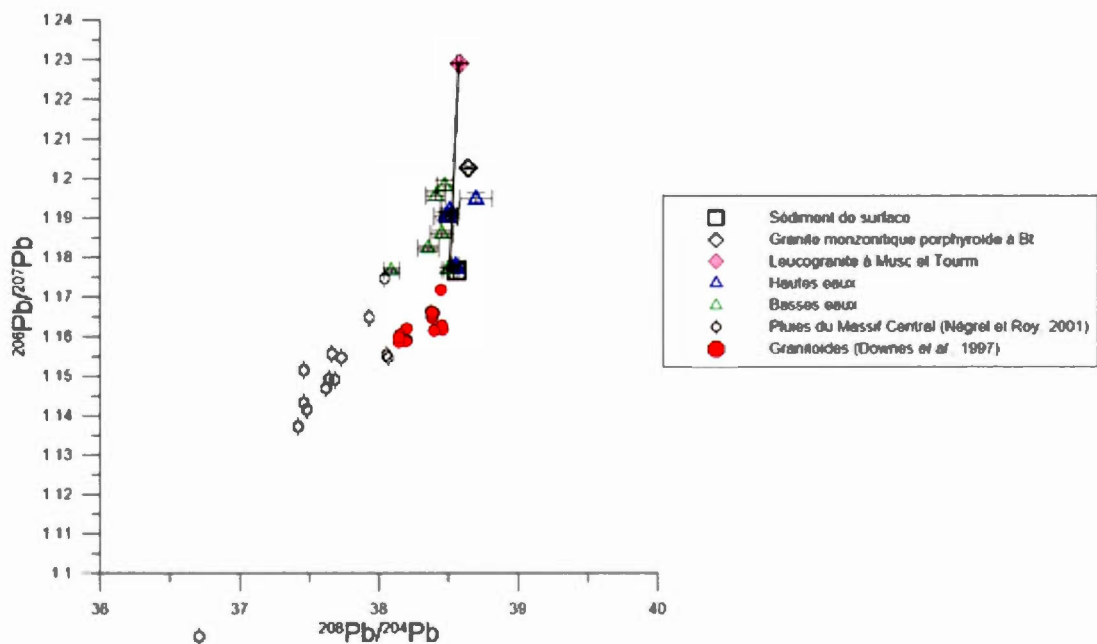


Figure 3.13 Rapport isotopique $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ par rapport au rapport $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ dans les échantillons d'eaux filtrés du Chapeauroux (BV137)

Une variation des signatures isotopiques est observée dans les eaux du Chapeauroux, les rapports des eaux échantillonnées se distribuant selon une droite de mélange tout au long du cours d'eau (Figures 3.13 et 18.10). Il semble donc y avoir mélange entre deux sources de plomb. La première provient des granitoïdes du Massif Central, dont la signature est très proche de celle des sédiments en résurgence de source. La seconde semble avoir comme origine les produits du lessivage des sols et des roches granitiques et leucogranitiques vers l'aval. Les sédiments fournissent au point-source une signature particulière et différente de celle des lithologies leucogranitiques, qui sont la seconde source de plomb dissous dans les eaux du Chapeauroux et qui occupent 93.2% de la surface du bassin. Il apparaît clairement que ce sont les flux d'aval qui permettent l'apport de la signature isotopique granitique dans le cours d'eau principal. Les variations isotopiques observées proviennent donc bien d'un mélange binaire de sources, malgré la monolithologie supposée au début de cette

étude. Une influence anthropique n'est pas à exclure pour expliquer la signature isotopique de l'échantillon 137-3 de basses eaux, qui est bien moins radiogénique que les autres.

CONCLUSION

Les concentrations en ETM et les rapports isotopiques en plomb ont été analysés dans les eaux de rivières, les sols et les roches échantillonnés dans dix sous-bassins versants de la zone Amont du bassin de la Loire. Ces zones d'étude appartiennent au Massif Central et ont été sélectionnées afin d'être, dans la mesure du possible, monolithologiques et sans influence anthropique. Deux campagnes de prélèvement ont permis d'acquérir des données sur l'ensemble du cycle hydrologique.

Dans l'immense majorité des cas, et ce malgré des contextes minéralogiques parfois riches, ces concentrations sont faibles voire inférieures aux limites de détection et respectent les NQE. L'outil isotopique apporte un niveau d'information supplémentaire dans le traçage des sources naturelles contribuant au budget de plomb dans les eaux de rivières. Grâce à une résolution spatiale précise, le nombre, la nature et la variation des contributions des sources de plomb ont parfois pu être déterminés malgré les faibles teneurs obtenues et la relative petite taille des bassins étudiés. Cette approche d'échantillonnage amont-aval est recommandée dans le cadre d'une gestion de la qualité des eaux de rivières adaptée à la réalité du terrain. En effet, elle permet de pouvoir prendre en considération les variations naturelles potentielles de situations au sein d'un même sous-bassin versant.

Néanmoins, l'aspect monolithologique des bassins est largement remis en question par les signatures isotopiques obtenues dans les eaux échantillonnées. À cela s'ajoute une influence anthropique qui ne peut être mise de côté en période de basses eaux, ainsi que d'autres paramètres ayant été négligés en début d'étude alors que leurs influences sur le budget en plomb des eaux ont été démontrées.

Au final, il est clair que l'intérêt de l'outil isotopique dans la définition des FGN est réel. L'étude des concentrations métalliques ne permet pas à elle seule de déterminer

les sources et ne peut avoir qu'une valeur informative et/ou réglementaire. Mais les protocoles d'échantillonnage de sources doivent être plus précis que ceux utilisés dans cette étude afin de pouvoir les déterminer avec précision, et ce à la fois dans les phases dissoutes et particulières. Une approche multi-isotopique serait aussi intéressante et doit être préconisée dans le cas de sources dont les signatures pour un élément chimique donné sont très proches et non différenciables.

ANNEXE A

CARTES GÉOLOGIQUES SIMPLIFIÉES DES BASSINS VERSANTS PRÉ-SÉLECTIONNÉS

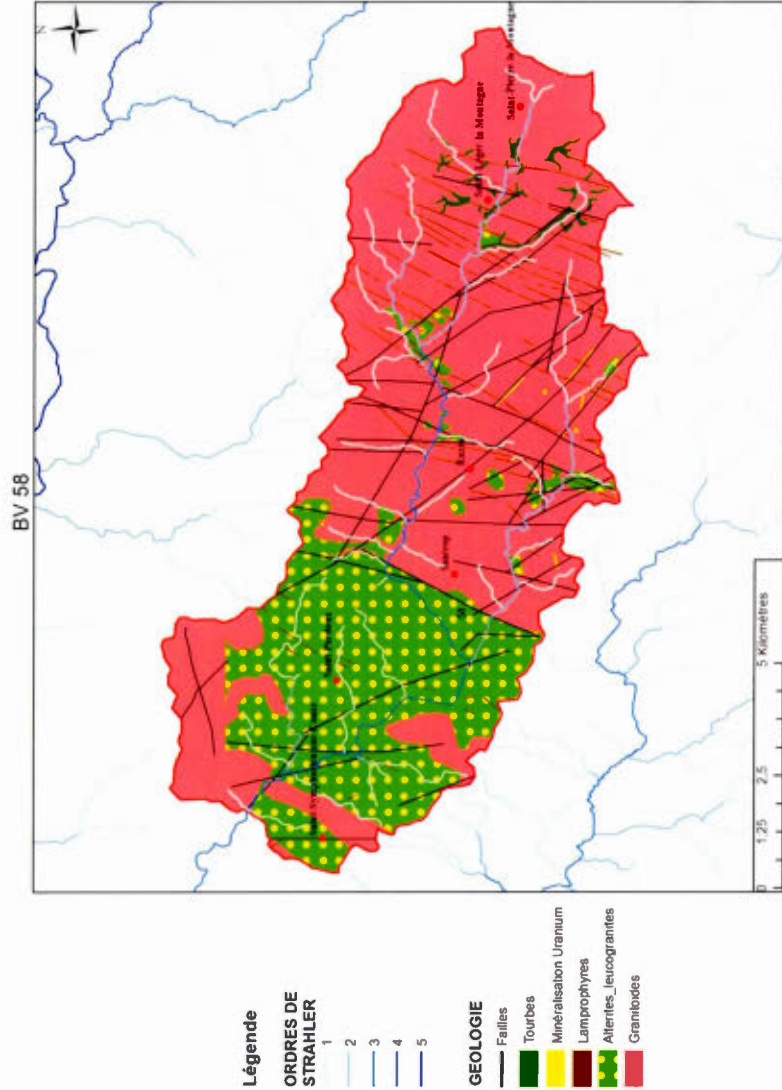


Figure 5.1 Carte géologique simplifiée du bassin versant de la Couze (BV58)

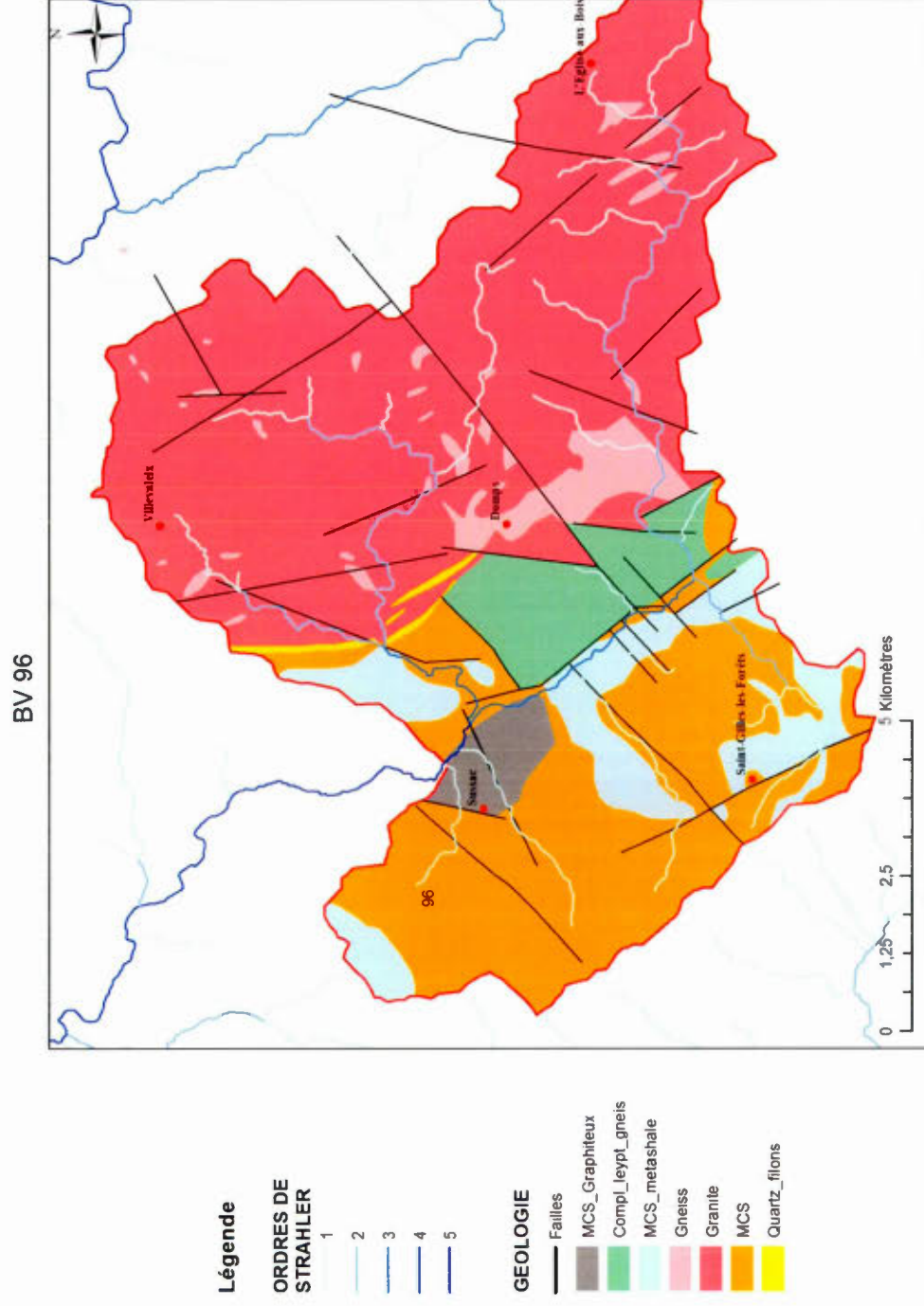


Figure 5.2 Carte géologique simplifiée du bassin versant de la Combadé (BV96)

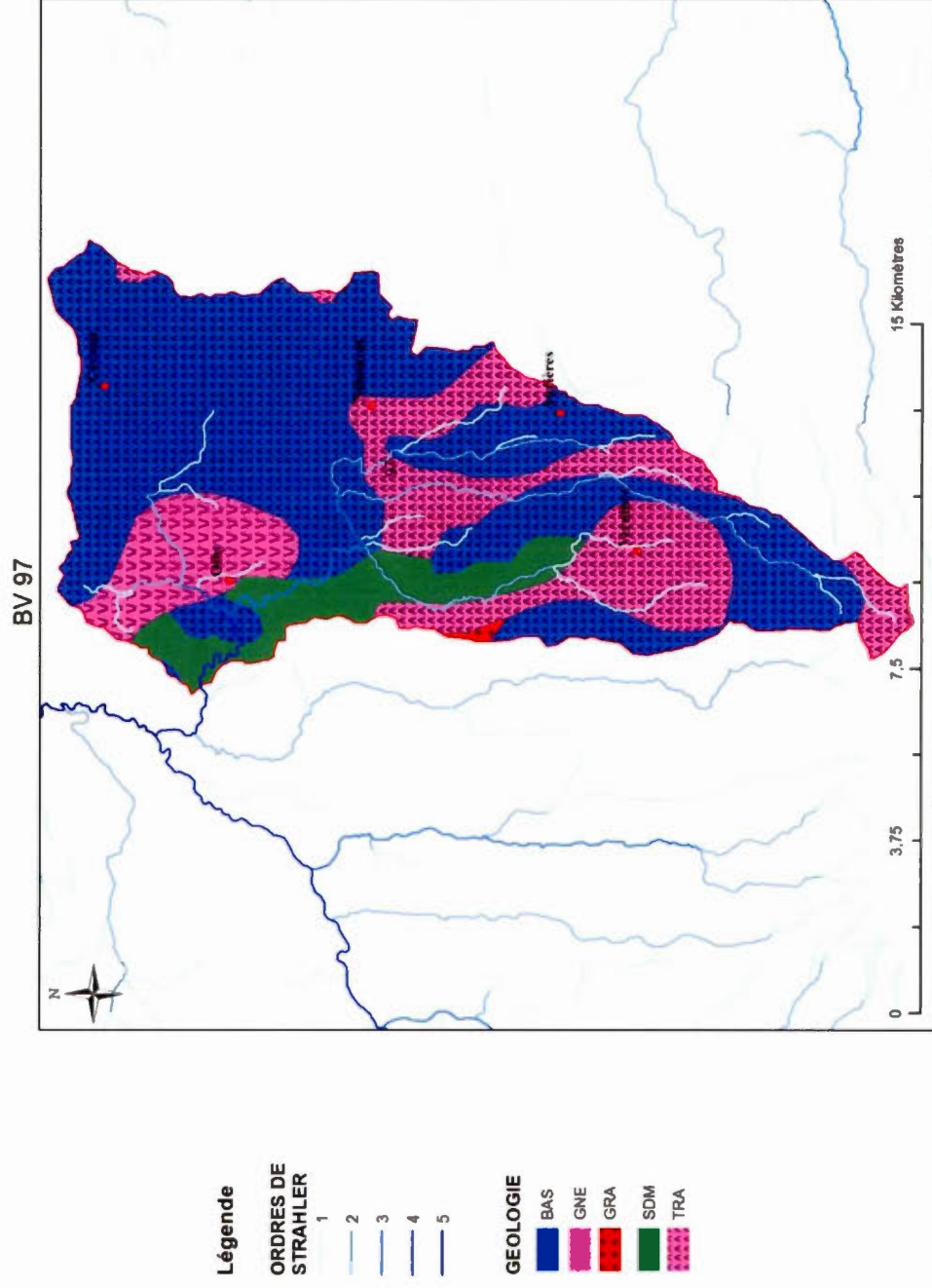


Figure 5.3 Carte géologique simplifiée du bassin versant de la Sioule (BV97)

BV 117

Légende

ORDRES DE STRAHLER

- 1
- 2
- 3
- 4
- 5

GEOLOGIE

- Failles
- Schistes_dinantiens
- Matériel_soliflue
- Lentilles_basiques
- Alterite_diatexite
- Alluvions_colluvions
- Granitoides

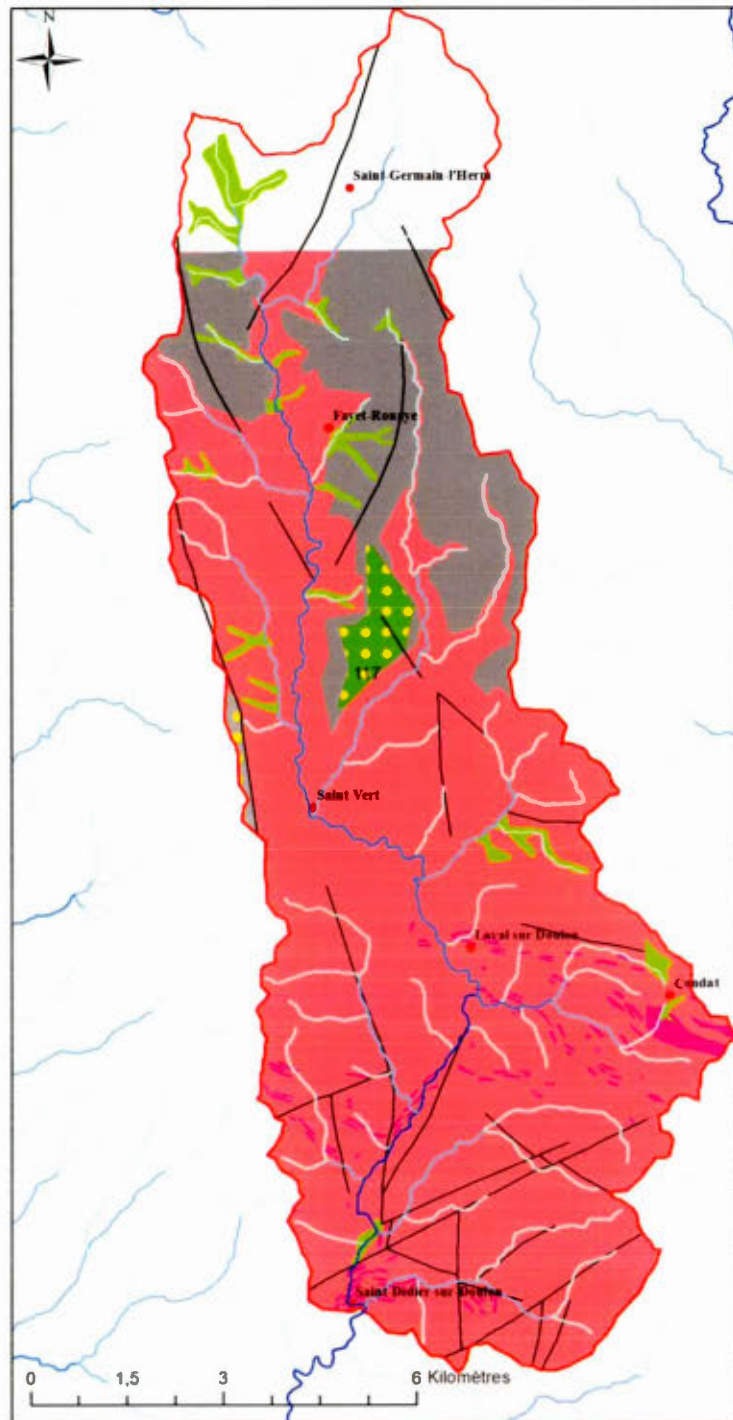


Figure 5.4 Carte géologique simplifiée du bassin versant du Doulon (BV117)

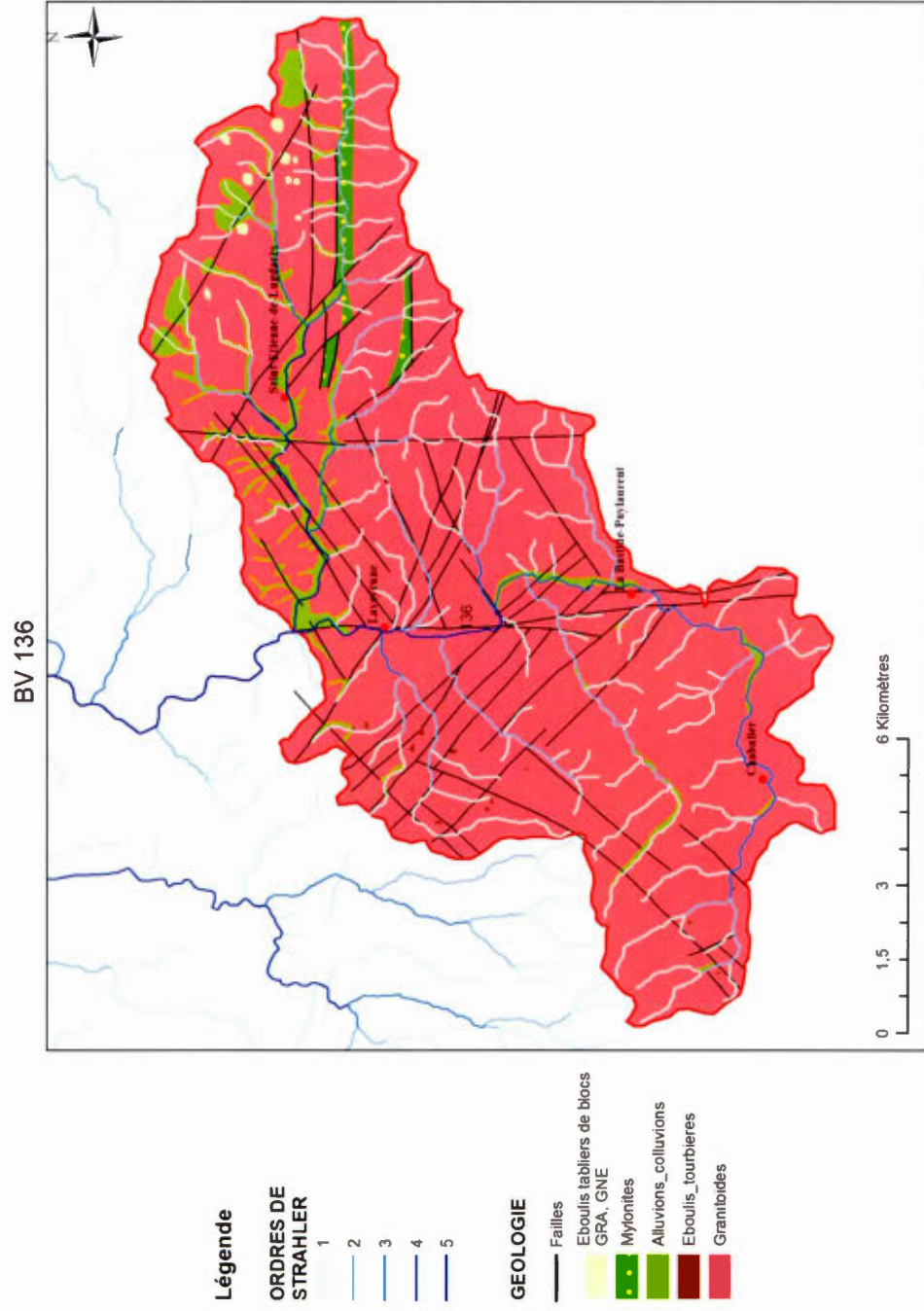


Figure 5.5 Carte géologique simplifiée du bassin versant de l'Allier (BV136)

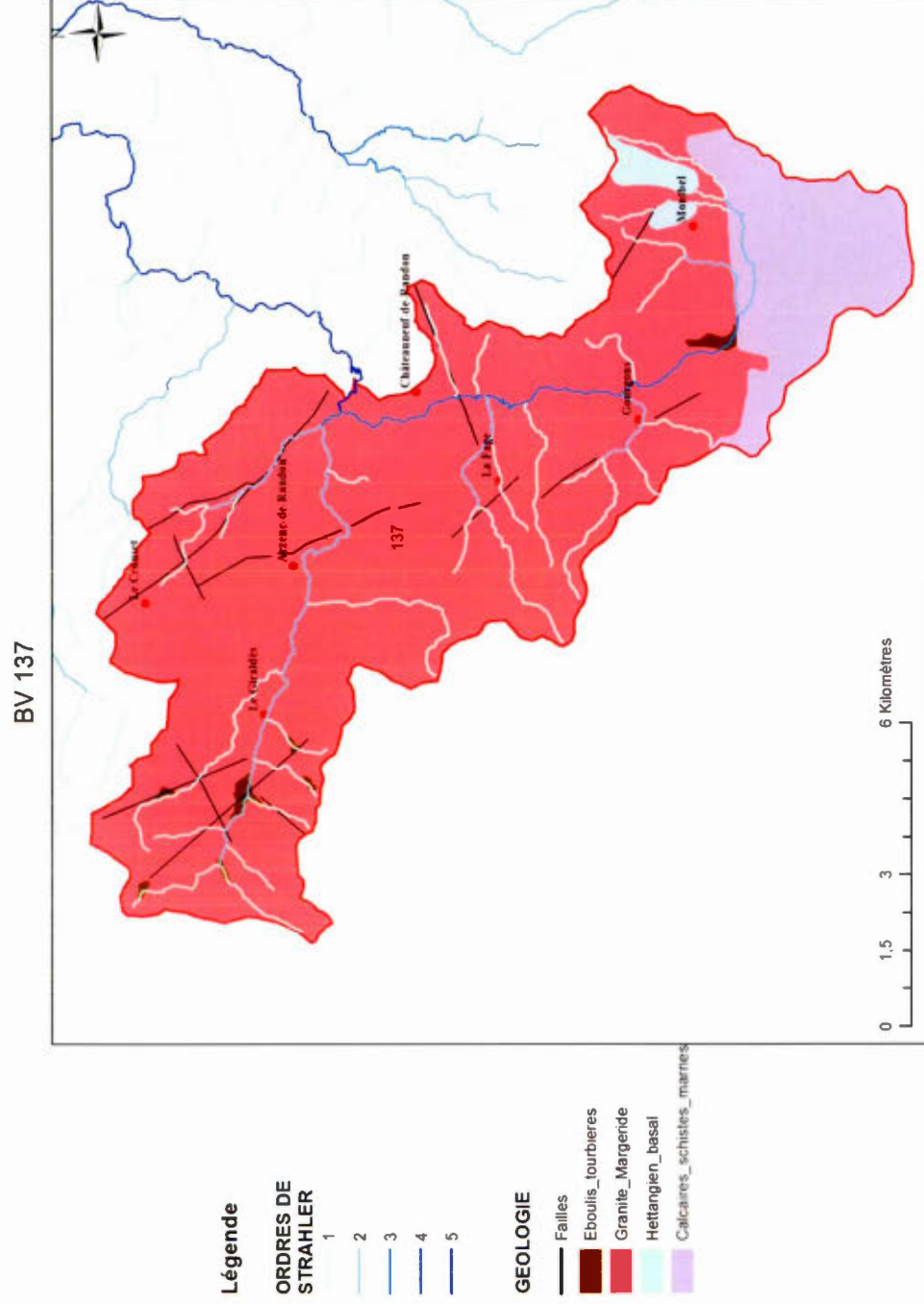


Figure 5.6 Carte géologique simplifiée du bassin versant du Chapeauroux (BV137)

ANNEXE B

PARAMÈTRES PHYSICO-CHIMIQUES, ANIONS ET CATIONS MAJEURS ET MINEURS (ÉCHANTILLONS
DE HAUTES EAUX)

Tableau 6.1 Analyses physico-chimiques des eaux filtrées échantillonnées (µS signifiant micro-siemens)

Cours d'eau	Echantillon	T °C	pH	conductivité µS/cm	O ₂ %	Alcalinité mol/l	HCO ₃ ⁻ mol/l	CO ₃ ²⁻ mol/l
La Durolle	BV01-1A	7.5	7.01	77.0	40	2.01E-04	2.01E-04	9.61E-08
	BV01-2A	7.7	7.21	98.0	100			
	BV01-3A	7.6	6.90	125.0	91			
	BV01-4A					3.89E-04		
La Gourgeoise	BV02-1A	7.8	7.47	96.0	78	6.08E-04	6.06E-04	8.37E-07
	BV02-2A							
	BV02-3A	7.7	7.18	68.0	78			
Le Richaudeau	BV03-1A	6.0	7.30	62.0	73	4.17E-04	4.16E-04	3.88E-07
	BV03-2A	5.8	7.35	61.0	75			
	BV03-3A	6.4	7.26	47.0	74			
La Petite Briance	BV04-1A	11.7	7.48	109.0	100	6.93E-04	6.91E-04	9.76E-07
	BV04-2A							
	BV04-3A							
	BV04-4A			173.0				

Tableau 6.2 Analyses physico-chimiques des eaux filtrées échantillonnées (suite 2/3)

Cours d'eau	Echantillon	T °C	pH	conductivité μS/cm	O ₂ %	Alcalinité mol/l	HCO ₃ ⁻ mol/l	CO ₃ ²⁻ mol/l
La Couze	BV58-1A	12.3	6.47	59.0	115	1.08E-04	1.08E-04	1.49E-08
	BV58-2A	8.5	7.10	57.0	63	1.03E-04	1.03E-04	6.06E-08
	BV58-3A							
	BV58-4A	7.5	6.35	35.0	175	4.61E-05	4.61E-05	4.83E-09
	BV58-5A							
	BV58-6A	10.3	5.58	27.0	80	3.49E-05	3.49E-05	6.21E-10
La Combade	BV96-1A	9.6	7.00	53.0	90	1.78E-04	1.78E-04	8.32E-08
	BV96-2A	10.0	6.95	44.0	57	1.18E-04	1.18E-04	4.93E-08
	BV96-3A	10.1	6.70	42.0	57			
	BV96-4A	9.9	6.95	32.0	55	7.49E-05	7.49E-05	3.12E-08
	BV96-5A	9.2	6.67	31.0	47			
	BV96-6A	10.7	6.44	44.0	45	1.42E-04	1.42E-04	1.83E-08
La Sioule	BV97-1A	6.0	7.65	141.0	39	9.68E-04	9.64E-04	2.01E-06
	BV97-2A	5.3	7.34	136.0	30	1.07E-03	1.07E-03	1.09E-06
	BV97-3A	5.3	7.43	129.0	33			
	BV97-4A	6.8	7.71	127.0	9	7.96E-04	7.92E-04	1.90E-06
	BV97-5A	7.6	7.55	96.0	38			
	BV97-6A	7.2	7.50	73.0	29	4.73E-04	4.71E-04	6.97E-07

Tableau 6.3 Analyses physico-chimiques des eaux filtrées échantillonnées (suite 3/3)

Cours d'eau	Echantillon	T °C	pH	conductivité µS/cm	O ₂ %	Alcalinité mol/l	HCO ₃ ⁻ mol/l	CO ₃ ²⁻ mol/l
Le Doulon	BV117-1A	8.3	7.69	80.0	53	4.67E-04	4.65E-04	1.07E-06
	BV117-2A	7.6	7.61	66.0	48	3.69E-04	3.68E-04	7.01E-07
	BV117-3A	7.6	7.30	63.0	53			
	BV117-4A	8.3	7.43	72.0	48	3.50E-04	3.50E-04	4.40E-07
	BV117-5A	7.8	7.23	79.0	42			
	BV117-6A	5.3	6.69	31.0	33	9.17E-05	9.16E-05	2.10E-08
L'Allier	BV136-1A	6.9	7.57	43.0	37	1.14E-04	1.14E-04	1.97E-07
	BV136-2A	8.0	7.26	34.0	32			
	BV136-3A	7.7	7.23	30.0	50			
	BV136-4A	5.5	6.98	29.0	29			
	BV136-5A	5.7	7.17	31.0	38			
	BV136-6A	5.2	6.43	17.0	30	3.35E-05	3.35E-05	4.22E-09
Le Chapeauroux	BV137-1A	6.5	7.75	58.0	39	2.54E-04	2.53E-04	6.65E-07
	BV137-2A	5.8	7.42	54.0	37	2.29E-04	2.28E-04	2.81E-07
	BV137-3A	5.1	7.51	57.0	37			
	BV137-4A	3.4	7.22	59.0	27	2.03E-04	2.02E-04	1.57E-07
	BV137-5A	3.2	7.02	32.0	27			
	BV137-6A	2.1	6.30	24.0	30	2.08E-04	2.08E-04	1.94E-08

Tableau 6.5 Analyses ioniques des eaux filtrées échantillonnées (suite 2/3)

Cours d'eau	Echantillon	Na+	K+	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl-	SO ₄ ²⁻	NO ₃ -	Balance ionique
	BV58-1A	2.03E-04	3.81E-05	7.67E-05	2.91E-05	1.84E-04	4.49E-05	3.88E-05	7%
	BV58-2A	1.39E-04	2.95E-05	7.01E-05	2.36E-05	1.12E-04	3.73E-05	1.77E-05	15%
La Couze	BV58-3A								
	BV58-4A	9.60E-05	2.28E-05	3.29E-05	1.40E-05	7.42E-05	1.85E-05	2.23E-05	17%
	BV58-5A								
	BV58-6A	9.50E-05	1.90E-05	3.15E-05	9.91E-06	9.25E-05	1.86E-05	2.91E-05	2%
	BV96-1A	1.08E-04	3.09E-05	6.66E-05	3.85E-05	7.20E-05	1.67E-05	6.17E-05	1%
	BV96-2A	1.01E-04	2.80E-05	5.53E-05	3.02E-05	6.78E-05	1.52E-05	5.57E-05	10%
	BV96-3A								
La Combade	BV96-4A	8.59E-05	2.29E-05	3.35E-05	1.64E-05	5.89E-05	1.36E-05	3.59E-05	6%
	BV96-5A								
	BV96-6A	8.16E-05	8.48E-05	4.68E-05	1.58E-05	5.75E-05	2.07E-05	2.60E-05	9%
	BV97-1A	2.24E-04	7.91E-05	2.27E-04	1.40E-04	1.19E-04	2.67E-05	4.43E-05	-13%
	BV97-2A	1.88E-04	5.83E-05	2.38E-04	1.34E-04	9.92E-05	2.73E-05	3.74E-05	-24%
	BV97-3A								
La Sioule	BV97-4A	1.51E-04	4.88E-05	2.27E-04	9.79E-05	9.01E-05	2.12E-05	4.90E-05	-13%
	BV97-5A								
	BV97-6A	1.32E-04	4.37E-05	1.32E-04	4.60E-05	7.46E-05	1.16E-05	2.84E-05	-12%

Tableau 6.6 Analyses ioniques des eaux filtrées échantillonnées (suite 3/3)

Cours d'eau	Echantillon	Na+	K+	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl-	SO ₄ ²⁻	NO ₃ -	Balance ionique
	BV117-1A	1.63E-04	3.13E-05	1.29E-04	6.48E-05	9.37E-05	3.29E-05	2.64E-05	-11%
	BV117-2A	2.00E-04	2.66E-05	9.46E-05	4.50E-05	8.79E-05	3.07E-05	2.81E-05	-7%
	BV117-3A								
Le Doulon	BV117-4A	1.53E-04	2.77E-05	1.08E-04	4.12E-05	1.17E-04	2.83E-05	3.36E-05	-15%
	BV117-5A								
	BV117-6A	7.62E-05	8.81E-06	3.89E-05	1.72E-05	3.86E-05	2.37E-05	2.43E-05	-2%
	BV136-1A	8.84E-05	1.16E-05	5.54E-05	2.53E-05	8.19E-05	2.32E-05	2.53E-05	-2%
	BV136-2A								
L'Allier	BV136-3A								
	BV136-4A								
	BV136-5A								
	BV136-6A	3.18E-05	7.27E-06	2.42E-05	1.32E-05	2.71E-05	2.23E-05	1.33E-05	-4%
	BV137-1A	1.45E-04	2.49E-05	1.03E-04	4.28E-05	1.00E-04	3.30E-05	3.35E-05	2%
	BV137-2A	1.56E-04	2.10E-05	9.10E-05	3.48E-05	1.08E-04	2.12E-05	3.05E-05	5%
	BV137-3A								
Le Chapeauroux	BV137-4A	1.42E-04	2.03E-05	8.32E-05	3.28E-05	1.03E-04	1.99E-05	2.91E-05	5%
	BV137-5A								
	BV137-6A	5.71E-05	1.04E-05	3.18E-05	1.45E-05	3.15E-05	1.78E-05	1.52E-05	-58%

ANNEXE C

PARAMÈTRES PHYSICO-CHIMIQUES, ANIONS ET CATIONS MAJEURS ET MINEURS (ÉCHANTILLONS
DE BASSES EAUX)

Tableau 7.1 Analyses physico-chimiques des eaux filtrées échantillonnées (μS signifiant micro-siemens)

Cours d'eau	Echantillon	T °C	pH	conductivité $\mu\text{S}/\text{cm}$	O ₂ %	Alcalinité mol/l	HCO ₃ ⁻ mol/l	CO ₃ ²⁻ mol/l
La Durolle	BV01-1B	12.2	7.67	86.2	98	3.02E-04	3.01E-04	6.58E-07
	BV01-2B	11.5	7.35	110.9	99			
	BV01-3B	11.1	7.53	142.6	96			
	BV01-4B	11.2	7.50	164.3	97	4.79E-04	4.78E-04	7.06E-07
La Gourgeoise	BV02-1B	15.6	7.24	96.4	98	4.99E-04	4.98E-04	4.05E-07
	BV02-2B	15.8	7.09	76.1	99			
	BV02-3B	15.1	7.08	77.0	97			
Le Richaudeau	BV03-1B	14.4	7.29	110.0	96	6.75E-04	6.74E-04	6.14E-07
	BV03-2B	12.8	7.57	81.4	99			
	BV03-3B	11.9	7.33	69.6	99			
La Petite Briance	BV04-1B	18.4	7.80	143.3	99	8.40E-04	8.35E-04	2.46E-06
	BV04-2B	18.2	7.79	135.1	98			
	BV04-3B	15.3	7.50	128.0	98.0			
	BV04-4B	15.7	7.29	82.9	94.0	4.01E-04	4.00E-04	3.65E-07

Tableau 7.2 Analyses physico-chimiques des eaux filtrées échantillonnées (suite 2/3)

Cours d'eau	Echantillon	T °C	pH	conductivité µS/cm	O ₂ %	Alcalinité mol/l	HCO ₃ ⁻ mol/l	CO ₃ ²⁻ mol/l
La Couze	BV58-1B	18.3	7.05	56.1	98	9.57E-05	9.56E-05	5.02E-08
	BV58-2B	19.8	6.94	53.5	95	1.31E-04	1.31E-04	5.33E-08
	BV58-3B	17.0	7.00	50.0	98			
	BV58-4B	16.5	6.78	42.3	97	8.74E-05	8.74E-05	2.46E-08
	BV58-5B	15.5	6.32	33.5	96			
	BV58-6B					4.91E-05	4.91E-05	2.30E-15
La Combade	BV96-1B	16.2	7.68	62.0	99	2.33E-04	2.32E-04	5.19E-07
	BV96-2B	17.0	7.79	53.0	100	1.76E-04	1.75E-04	5.05E-07
	BV96-3B	16.8	7.01	45.7	99			
	BV96-4B	18.7	6.98	35.4	99	8.86E-05	8.85E-05	3.95E-08
	BV96-5B	21.8	6.54	30.7	112			
	BV96-6B	10.0	5.99	24.8	100	1.10E-04	1.10E-04	5.03E-09
La Sioule	BV97-1B	13.3	7.90	179.2	102	1.31E-03	1.30E-03	4.83E-06
	BV97-2B	13.4	7.34	180.3	100	1.32E-03	1.32E-03	1.35E-06
	BV97-3B	13.5	7.61	155.2	98			
	BV97-4B	13.7	7.77	112.2	99	8.04E-04	8.00E-04	2.20E-06
	BV97-5B	13.8	7.77	91.8	99			
	BV97-6B	8.3	7.65	66.0	100	5.06E-04	5.04E-04	1.05E-06

Tableau 7.3 Analyses physico-chimiques des eaux filtrées échantillonnées (suite 3/3)

Cours d'eau	Echantillon	T °C	pH	conductivité µS/cm	O ₂ %	Alcalinité mol/l	HCO ₃ ⁻ mol/l	CO ₃ ²⁻ mol/l
Le Doulon	BV117-1B	13.1	7.5	90.1	99	5.32E-04	5.30E-04	8.03E-07
	BV117-2B	12.3	7.6	81.1	99	4.01E-04	4.00E-04	7.11E-07
	BV117-3B	12.1	7.6	77.3	100			
	BV117-4B	11.3	7.4	85.6	101	3.71E-04	3.70E-04	4.45E-07
	BV117-5B	12.2	7.4	91.9	99			
	BV117-6B	11.9	6.2	33.2	65	1.65E-04	1.65E-04	1.17E-08
L'Allier	BV136-1B	17.5	7.4	54.2	100	2.03E-04	2.03E-04	2.33E-07
	BV136-2B	16.9	6.9	41.3	96			
	BV136-3B	16.4	6.8	38.6	96			
	BV136-4B	15.4	7.4	44.3	98			
	BV136-5B	15.1	7.8	37.2	97			
	BV136-6B	10.8	6.3	17.7	98	3.19E-05	3.19E-05	3.19E-09
Le Chapeauroux	BV137-1B	20.4	7.7	85.2	100	3.90E-04	3.88E-04	9.75E-07
	BV137-2B	20.9	7.7	74.8	101	3.60E-04	3.58E-04	8.40E-07
	BV137-3B	19.3	7.4	65.5	109			
	BV137-4B	16.3	7.3	69.9	100			
	BV137-5B	13.8	7.6	37.6	99			
	BV137-6B	9.4	6.9	27.6	98	1.75E-04	1.75E-04	5.93E-08

Tableau 7.4 Analyses ioniques des eaux filtrées échantillonnées

Cours d'eau	Echantillon	Na+	K+	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl-	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Balance ionique
	BV01-1B	3.00E-04	2.94E-05	1.31E-04	5.03E-05	2.60E-04	3.58E-05	9.03E-05	-4%
	BV01-2B								
La Durolle	BV01-3B								
	BV01-4B	5.57E-04	4.25E-05	2.91E-04	9.42E-05	7.89E-04	2.63E-05	1.11E-04	-4%
	BV02-1B	3.16E-04	4.76E-05	1.72E-04	5.51E-05	2.00E-04	3.72E-05	8.68E-05	-5%
La Gourgeoise	BV02-2B								
	BV02-3B								
	BV03-1B	2.19E-04	8.39E-05	2.16E-04	1.05E-04	1.81E-04	3.75E-05	4.67E-05	-3%
Le Richaudeau	BV03-2B								
	BV03-3B								
	BV04-1B	3.94E-04	3.78E-05	2.31E-04	2.06E-04	2.38E-04	6.24E-05	1.32E-04	-2%
	BV04-2B								
La Petite Briance	BV04-3B								
	BV04-4B	2.73E-04	8.78E-05	1.03E-04	6.66E-05	1.71E-04	3.06E-05	1.11E-04	-0.06

Tableau 7.5 Analyses ioniques des eaux filtrées échantillonnées (suite 2/3)

Cours d'eau	Echantillon	Na+	K+	Ca2+	Mg2+	Cl-	SO42-	NO3-	Balance ionique
		mol/l	mol/l	mol/l	mol/l	mol/l	mol/l	mol/l	
La Couze	BV58-1B	2.15E-04	3.24E-05	7.21E-05	3.90E-05	1.91E-04	4.31E-05	3.39E-05	14%
	BV58-2B	2.00E-04	2.80E-05	6.64E-05	3.23E-05	1.69E-04	4.55E-05	8.40E-06	6%
	BV58-3B								
	BV58-4B	1.71E-04	2.30E-05	3.58E-05	2.33E-05	1.48E-04	2.36E-05	3.64E-05	-2%
	BV58-5B								
La Combade	BV58-6B	9.04E-05	4.63E-06	4.94E-05	1.80E-05	1.01E-04	2.91E-05	4.92E-06	7%
	BV96-1B	2.04E-04	3.71E-05	8.14E-05	6.60E-05	1.45E-04	1.96E-05	1.31E-04	-2%
	BV96-2B	1.89E-04	3.31E-05	6.50E-05	5.26E-05	1.34E-04	1.74E-05	1.14E-04	0%
	BV96-3B								
	BV96-4B	1.53E-04	2.30E-05	3.67E-05	2.65E-05	1.08E-04	1.32E-05	6.99E-05	3%
La Sioule	BV96-5B								
	BV96-6B	1.51E-04	8.99E-06	1.67E-05	1.22E-05	9.17E-05	8.18E-06	1.07E-05	-5%
	BV97-1B	4.55E-04	1.41E-04	2.60E-04	2.77E-04	2.69E-04	5.11E-05	1.01E-04	-6%
	BV97-2B	4.32E-04	9.87E-05	2.81E-04	2.65E-04	2.14E-04	5.19E-05	9.32E-05	-6%
	BV97-3B								
La Sioule	BV97-4B	2.35E-04	7.04E-05	2.14E-04	1.32E-04	1.46E-04	2.21E-05	9.40E-05	-8%
	BV97-5B								
	BV97-6B	1.90E-04	4.78E-05	1.19E-04	6.09E-05	7.45E-05	1.10E-05	4.72E-05	-8%

Tableau 7.6 Analyses ioniques des eaux filtrées échantillonnées (suite 3/3)

Cours d'eau	Echantillon	Na+	K+	Ca2+	Mg2+	Cl-	SO42-	NO3-	Balance ionique
	BV117-1B	2.48E-04	3.81E-05	1.50E-04	1.09E-04	1.58E-04	5.09E-05	4.62E-05	-4%
	BV117-2B	2.35E-04	3.36E-05	1.33E-04	8.01E-05	1.60E-04	4.66E-05	4.98E-05	-1%
Le Doulon	BV117-3B								
	BV117-4B	2.58E-04	3.89E-05	1.44E-04	7.37E-05	2.43E-04	4.05E-05	6.32E-05	-3%
	BV117-5B								
	BV117-6B	1.63E-04	1.69E-05	4.37E-05	2.60E-05	7.43E-05	1.69E-05	4.73E-06	14%
	BV136-1B	1.93E-04	1.96E-05	6.75E-05	4.93E-05	1.53E-04	2.92E-05	3.59E-05	-1%
	BV136-2B								
L'Allier	BV136-3B								
	BV136-4B								
	BV136-5B								
	BV136-6B	3.97E-05	1.06E-05	1.73E-05	2.30E-05	4.25E-05	3.14E-05	1.06E-05	-0.121234359
	BV137-1B	2.44E-04	3.48E-05	1.37E-04	8.49E-05	1.71E-04	7.54E-05	4.05E-05	-4%
	BV137-2B	2.72E-04	3.19E-05	1.10E-04	5.99E-05	2.35E-04	2.84E-05	2.40E-05	-5%
Le Chapeauroux	BV137-3B								
	BV137-4B								
	BV137-5B								
	BV137-6B	1.00E-04	9.22E-06	4.73E-05	2.79E-05	3.66E-05	1.86E-05	1.40E-05	-1%

ANNEXE D

DONNÉES DE CONCENTRATIONS EN ETM DES EAUX DE RIVIÈRES ÉCHANTILLONNÉES EN PÉRIODE DE HAUTES EAUX

Tableau 8.1 Concentrations en ETM des eaux filtrées échantillonnées

Cours d'eau	Échantillon	Cr	Ni	Zn	As	Cd	Pb	U
		filtré µg/L	filtré µg/L	filtré µg/L	filtré µg/L	filtré µg/L	filtré µg/L	filtré µg/L
La Durolle	BV01-1A	0.310	1.103	9.633	0.741	0.202	0.240	0.264
	BV01-2A	-	0.881	6.275	0.616	0.199	0.208	0.240
	BV01-3A	-	1.021	5.802	0.408	0.197	0.230	0.186
	BV01-4A	-	1.331	9.598	0.590	0.076	0.322	0.069
Les Echets/La Gourgeoise	BV02-1A	0.632	3.680	9.134	1.512	0.191	0.752	0.175
	BV02-2A	-	-	-	-	-	-	-
	BV02-3A	0.400	1.736	14.223	0.656	0.322	0.449	0.177
Le Richaudeau	BV03-1A	0.475	2.034	5.918	1.717	0.137	0.520	0.046
	BV03-2A	0.347	1.393	10.529	1.564	0.310	0.417	0.025
	BV03-3A	0.322	0.958	6.730	1.588	0.260	0.317	0.023
La Petite Briance	BV04-1A	1.307	8.617	11.581	2.486	0.242	0.754	0.120
	BV04-2A	1.062	7.878	7.725	2.654	0.160	0.670	0.116
	BV04-3A	0.889	6.600	5.585	2.678	0.111	0.297	0.107
	BV04-4A	0.480	2.353	9.113	1.300	0.621	0.281	0.123

Tableau 8.2 Concentrations en ETM des eaux filtrées échantillonnées (suite 2/3)

Cours d'eau	Échantillon	Cr		Ni		Zn		As		Cd		Pb		U	
		filtré	µg/L	filtré	µg/L	filtré	µg/L	filtré	µg/L	filtré	µg/L	filtré	µg/L	filtré	µg/L
La Couze	BV58-1A	-	-	-	-	-	-	0.485	0.106	0.374	0.964	0.374	0.964	0.374	0.964
	BV58-2A	0.255	0.896	4.650	0.224	0.041	0.103	1.283	0.041	0.103	1.283	0.103	1.283	0.103	1.283
	BV58-3A	0.312	1.250	19.816	0.503	0.194	0.335	1.390	0.194	0.335	1.390	0.335	1.390	0.335	1.390
	BV58-4A	0.717	2.066	9.006	0.363	0.142	0.320	1.258	0.142	0.320	1.258	0.320	1.258	0.320	1.258
	BV58-5A	0.283	0.874	9.125	0.385	0.226	0.450	0.319	0.226	0.450	0.319	0.450	0.319	0.450	0.319
	BV58-6A	0.374	1.040	10.226	0.617	0.242	0.694	0.396	0.242	0.694	0.396	0.694	0.396	0.694	0.396
La Combade	BV96-1A	0.386	1.581	5.924	1.472	0.133	0.257	0.054	0.133	0.257	0.054	0.257	0.054	0.257	0.054
	BV96-2A	0.314	1.159	4.621	1.099	0.124	0.201	0.063	0.124	0.201	0.063	0.201	0.063	0.201	0.063
	BV96-3A	0.278	0.974	5.884	0.997	0.120	0.257	0.065	0.120	0.257	0.065	0.257	0.065	0.257	0.065
	BV96-4A	0.222	0.757	5.739	0.720	0.121	0.274	0.081	0.121	0.274	0.081	0.274	0.081	0.274	0.081
	BV96-5A	0.238	0.721	4.191	0.574	0.081	0.220	0.068	0.081	0.220	0.068	0.220	0.068	0.220	0.068
	BV96-6A	0.228	0.722	7.756	0.535	0.121	0.158	0.108	0.121	0.158	0.108	0.158	0.108	0.158	0.108
La Sioule	BV97-1A	0.225	1.762	3.735	1.478	0.045	0.129	0.053	0.045	0.129	0.053	0.129	0.053	0.129	0.053
	BV97-2A	0.212	1.630	4.669	0.521	0.029	0.055	0.037	0.029	0.055	0.037	0.055	0.037	0.055	0.037
	BV97-3A	0.201	1.527	4.746	0.169	0.031	0.083	0.037	0.169	0.031	0.083	0.083	0.037	0.083	0.037
	BV97-4A	0.204	1.410	3.909	0.070	0.020	0.058	0.016	0.070	0.020	0.058	0.058	0.016	0.058	0.016
	BV97-5A	0.235	1.135	1.690	0.010	0.019	0.121	0.010	0.010	0.019	0.121	0.121	0.010	0.121	0.010
	BV97-6A	0.180	0.467	0.651	0.024	0.010	0.010	0.005	0.024	0.010	0.010	0.010	0.005	0.010	0.005

Tableau 8.3 Concentrations en ETM des eaux filtrées échantillonnées (suite 3/3)

Cours d'eau	Échantillon	Cr		Ni		Zn		As		Cd		Pb		U	
		filtré	µg/L	filtré	µg/L	filtré	µg/L	filtré	µg/L	filtré	µg/L	filtré	µg/L	filtré	µg/L
Le Doulon	BV117-1A	0.386	2.260	3.989	3.913	0.061	0.303	0.072							
	BV117-2A	0.325	1.711	1.776	4.047	0.048	0.117	0.067							
	BV117-3A	0.371	1.903	5.476	3.505	0.070	0.211	0.081							
	BV117-4A	0.332	1.637	2.856	2.134	0.056	0.149	0.074							
	BV117-5A	0.367	1.696	4.279	0.903	0.067	0.167	0.082							
	BV117-6A	0.436	1.396	4.947	0.652	0.135	0.395	0.175							
L'Allier	BV136-1A	-	-	-	-	-	-	-							
	BV136-2A	0.159	0.589	3.243	0.314	0.093	0.126	0.050							
	BV136-3A	0.157	0.517	2.483	0.291	0.077	0.104	0.044							
	BV136-4A	0.154	0.615	4.024	0.282	0.084	0.108	0.042							
	BV136-5A	0.167	0.662	4.086	0.341	0.087	0.088	0.035							
	BV136-6A	0.144	0.890	4.798	0.593	0.092	0.054	0.007							
Le Chapeauroux	BV137-1A	0.386	3.028	5.003	0.976	0.147	0.226	1.165							
	BV137-2A	0.383	1.087	3.044	0.842	0.139	0.187	0.252							
	BV137-3A	0.357	1.098	4.658	0.948	0.193	0.224	0.266							
	BV137-4A	0.411	1.100	5.482	0.839	0.226	0.231	0.269							
	BV137-5A	0.370	0.725	4.790	0.866	0.244	0.328	0.112							
	BV137-6A	0.267	0.466	5.011	0.519	0.351	5.030	0.046							

ANNEXE E

DONNÉES DE CONCENTRATIONS EN ETM DES EAUX DE RIVIÈRES ÉCHANTILLONNÉES EN PÉRIODE DE BASSES EAUX

Tableau 9.1 Concentrations en ETM des eaux filtrées échantillonnées

Cours d'eau	Échantillon	Cr	Ni	Zn	As	Cd	Pb	U
		filtré µg/L	filtré µg/L	filtré µg/L	filtré µg/L	filtré µg/L	filtré µg/L	filtré µg/L
La Durolle	BV01-1B	0.183	0.842	3.862	1.387	0.097	0.190	0.165
	BV01-2B	0.120	0.641	3.673	0.956	0.115	0.162	0.156
	BV01-3B	0.095	0.644	2.976	0.562	0.113	0.150	0.121
	BV01-4B	0.115	0.919	2.223	0.741	0.068	0.138	0.140
Les Echets/La Gourgeoise	BV02-1B	0.321	1.987	4.635	2.499	0.100	0.888	0.123
	BV02-2B	0.120	1.076	3.569	1.936	0.077	0.473	0.116
	BV02-3B	0.098	0.720	3.552	0.853	0.098	0.280	0.112
Le Richaudeau	BV03-1B	0.188	1.920	1.864	3.666	0.066	0.660	0.044
	BV03-2B	0.133	1.330	3.263	3.055	0.107	0.418	0.028
	BV03-3B	0.123	0.803	3.334	2.866	0.181	0.295	0.018
La Petite Briance	BV04-1B	0.294	2.624	1.692	2.681	0.241	0.237	0.070
	BV04-2B	0.279	2.754	1.600	2.893	0.077	0.168	0.046
	BV04-3B	0.271	3.029	1.483	3.313	0.062	0.128	0.040
	BV04-4B	0.129	1.228	4.047	3.004	0.061	0.136	0.015

Tableau 9.2 Concentrations en ETM des eaux filtrées échantillonnées (suite 2/3)

Cours d'eau	Échantillon	Cr		Ni		Zn		As		Cd		Pb		U	
		filtré	µg/L	filtré	µg/L	filtré	µg/L	filtré	µg/L	filtré	µg/L	filtré	µg/L	filtré	µg/L
La Combade	BV58-1B	0.080	0.793	3.643	1.001	0.073	0.273	0.823							
	BV58-2B	0.065	0.662	1.798	0.989	0.042	0.165	1.263							
	BV58-3B	0.080	0.675	2.262	1.531	0.063	0.643	1.016							
	BV58-4B	0.070	0.572	1.557	2.027	0.039	0.689	0.956							
	BV58-5B	0.061	0.520	3.592	0.766	0.145	0.211	0.237							
	BV58-6B	0.077	1.068	7.555	1.386	0.185	0.429	0.107							
La Combade	BV96-1B	0.125	0.882	1.951	2.293	0.079	0.199	0.033							
	BV96-2B	0.112	0.732	1.561	1.935	0.047	0.167	0.039							
	BV96-3B	0.113	0.717	3.376	2.114	0.074	0.551	0.067							
	BV96-4B	0.039	0.509	3.133	1.584	0.065	0.236	0.065							
	BV96-5B	0.063	0.560	2.899	1.484	0.044	0.223	0.061							
	BV96-6B	-	0.031	0.840	2.122	0.031	0.015	0.251							
La Sioule	BV97-1B	0.095	1.115	2.095	2.533	0.019	0.226	0.080							
	BV97-2B	0.070	1.108	1.090	1.447	0.023	0.021	0.059							
	BV97-3B	0.068	0.845	1.227	0.512	0.019	0.043	0.053							
	BV97-4B	0.038	0.746	0.781	0.242	0.008	0.030	0.016							
	BV97-5B	0.033	0.437	0.194	0.149	0.005	0.016	0.008							
	BV97-6B	0.030	0.169	0.044	0.116	0.002	0.009	0.005							

Tableau 9.3 Concentrations en ETM des eaux filtrées échantillonnées (suite 3/3)

Cours d'eau	Échantillon	Cr		Ni		Zn		As		Cd		Pb		U	
		filtré	µg/L	filtré	µg/L	filtré	µg/L	filtré	µg/L	filtré	µg/L	filtré	µg/L	filtré	µg/L
Le Doulon	BV117-1B	0.087	1.784	2.028	5.138	0.039	0.128	0.033							
	BV117-2B	0.109	1.629	2.189	5.268	0.048	0.148	0.045							
	BV117-3B	0.157	1.633	3.837	4.742	0.061	0.294	0.062							
	BV117-4B	0.178	1.449	2.701	1.713	0.045	0.229	0.064							
	BV117-5B	0.209	1.424	4.268	1.409	0.071	0.378	0.066							
	BV117-6B	0.269	1.386	5.642	2.146	0.090	0.997	0.126							
L'Allier	BV136-1B	0.023	0.667	1.731	0.518	0.061	0.072	0.030							
	BV136-2B	-	0.500	1.674	0.659	0.082	0.090	0.029							
	BV136-3B	-	0.511	2.542	0.614	0.072	0.132	0.028							
	BV136-4B	0.005	0.821	5.395	0.622	0.092	0.291	0.036							
	BV136-5B	0.011	0.703	4.248	0.580	0.065	0.201	0.030							
	BV136-6B	0.002	1.302	3.106	0.650	0.101	0.042	0.005							
Le Chapeauroux	BV137-1B	0.173	2.587	2.898	2.506	0.124	0.241	0.735							
	BV137-2B	0.150	0.726	1.472	2.388	0.077	0.285	0.149							
	BV137-3B	0.159	0.766	2.315	2.039	0.101	0.334	0.144							
	BV137-4B	0.130	0.703	3.013	1.722	0.133	0.277	0.110							
	BV137-5B	0.134	0.417	2.768	1.611	0.190	0.221	0.065							
	BV137-6B	0.143	0.433	2.913	0.926	0.335	8.359	0.043							

ANNEXE F

DONNÉES ISOTOPIQUES EN PLOMB DES EAUX DE RIVIÈRES ÉCHANTILLONNÉES EN PÉRIODE DE HAUTES EAUX

Tableau 10.1 Données isotopiques en plomb des échantillons d'eau filtrée

Cours d'eau	Échantillons	206/204	$\sigma(6/4)$	207/204	$\sigma(7/4)$	208/204	$\sigma(8/4)$	207/206	$\sigma(7/6)$	208/206	$\sigma(8/6)$	206/207	$\sigma(6/7)$
La Durolle	BV01-1A	18.633	0.037	15.642	0.033	38.451	0.072	0.839	0.001	2.064	0.002	1.191	0.001
	BV01-2A	18.702	0.030	15.648	0.028	38.653	0.067	0.837	0.001	2.066	0.001	1.195	0.001
	BV01-3A	18.632	0.033	15.596	0.022	38.508	0.041	0.837	0.001	2.067	0.002	1.195	0.001
	BV01-4A	18.396	0.031	15.612	0.020	38.417	0.047	0.849	0.001	2.087	0.002	1.178	0.001
La Gourgeoise	BV02-1A	18.631	0.020	15.617	0.026	38.529	0.058	0.839	0.001	2.070	0.002	1.192	0.002
	BV02-2A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	BV02-3A	18.664	0.029	15.681	0.035	38.536	0.084	0.841	0.001	2.065	0.003	1.189	0.002
Le Richaudeau	BV03-1A	18.457	0.045	15.641	0.023	38.438	0.086	0.847	0.001	2.083	0.002	1.180	0.002
	BV03-2A	18.422	0.029	15.642	0.033	38.346	0.046	0.848	0.001	2.080	0.003	1.179	0.002
	BV03-3A	18.434	0.037	15.633	0.024	38.346	0.058	0.848	0.002	2.082	0.003	1.179	0.002
	BV04-1A	18.583	0.016	15.629	0.014	38.380	0.032	0.841	0.000	2.066	0.001	1.189	0.000
La Petite Briance	BV04-2A	18.503	0.023	15.634	0.018	38.370	0.049	0.845	0.001	2.075	0.001	1.183	0.001
	BV04-3A	18.632	0.023	15.651	0.015	38.416	0.047	0.842	0.001	2.064	0.001	1.188	0.001
	BV04-4A	18.494	0.025	15.620	0.029	38.550	0.051	0.845	0.001	2.085	0.002	1.184	0.001

Tableau 10.3 Données isotopiques en plomb des échantillons d'eau filtrée (suite 3/3)

Cours d'eau	Échantillons	206/204	$\sigma(6/4)$	207/204	$\sigma(7/4)$	208/204	$\sigma(8/4)$	207/206	$\sigma(7/6)$	208/206	$\sigma(8/6)$	206/207	$\sigma(6/7)$
Le Doulon	BV117-1A	18.272	0.029	15.645	0.025	38.266	0.053	0.857	0.001	2.095	0.001	1.167	0.001
	BV117-2A	18.413	0.048	15.676	0.047	38.464	0.111	0.852	0.001	2.089	0.003	1.173	0.001
	BV117-3A	18.254	0.042	15.601	0.026	38.238	0.124	0.855	0.001	2.092	0.003	1.170	0.001
	BV117-4A	18.365	0.044	15.690	0.043	38.353	0.125	0.855	0.001	2.091	0.003	1.169	0.002
	BV117-5A	18.433	0.056	15.731	0.045	38.500	0.113	0.853	0.001	2.088	0.002	1.172	0.001
	BV117-6A	18.325	0.033	15.659	0.035	38.272	0.078	0.854	0.001	2.085	0.001	1.171	0.001
L'Allier	BV136-1A	18.484	0.082	15.675	0.054	38.363	0.147	0.848	0.002	2.076	0.003	1.179	0.002
	BV136-2A	18.245	0.047	15.657	0.042	38.245	0.095	0.858	0.001	2.096	0.002	1.166	0.001
	BV136-3A	18.375	0.062	15.657	0.053	38.318	0.141	0.853	0.001	2.087	0.003	1.172	0.002
	BV136-4A	18.384	0.062	15.663	0.053	38.465	0.121	0.853	0.001	2.089	0.001	1.172	0.001
	BV136-5A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	BV136-6A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Le Chapeauroux	BV137-1A	18.633	0.036	15.653	0.028	38.482	0.084	0.840	0.001	2.065	0.002	1.190	0.001
	BV137-2A	18.798	0.059	15.719	0.044	38.696	0.114	0.837	0.001	2.057	0.003	1.195	0.001
	BV137-3A	18.663	0.039	15.660	0.031	38.508	0.064	0.839	0.001	2.062	0.001	1.192	0.001
	BV137-4A	18.629	0.030	15.648	0.029	38.501	0.058	0.840	0.001	2.068	0.001	1.190	0.001
	BV137-5A	18.468	0.038	15.692	0.033	38.560	0.056	0.849	0.001	2.086	0.002	1.177	0.001
	BV137-6A	18.439	0.014	15.654	0.013	38.546	0.027	0.849	0.000	2.091	0.001	1.178	0.001

ANNEXE G

DONNÉES ISOTOPIQUES EN PLOMB DES EAUX DE RIVIÈRES ÉCHANTILLONNÉES EN PÉRIODE DE
BASSES EAUX

Tableau 11.1 Données isotopiques en plomb des échantillons d'eau filtrée

Cours d'eau	Échantillons												
	206/204	$\sigma(6/4)$	207/204	$\sigma(7/4)$	208/204	$\sigma(8/4)$	207/206	$\sigma(7/6)$	208/206	$\sigma(8/6)$	206/207	$\sigma(6/7)$	
La Durolle	BV01-1B	18.669	0.030	15.644	0.042	38.597	0.095	0.836	0.001	2.062	0.002	1.195	0.001
	BV01-2B	18.585	0.050	15.501	0.039	38.423	0.110	0.835	0.001	2.064	0.003	1.198	0.001
	BV01-3B	18.508	0.057	15.572	0.047	38.365	0.116	0.841	0.001	2.075	0.004	1.189	0.002
	BV01-4B	18.539	0.036	15.623	0.039	38.598	0.101	0.842	0.001	2.080	0.002	1.188	0.001
La Gourgeoise	BV02-1B	18.720	0.040	15.697	0.026	38.702	0.067	0.839	0.001	2.070	0.002	1.192	0.002
	BV02-2B	18.583	0.025	15.634	0.027	38.414	0.079	0.842	0.001	2.071	0.002	1.187	0.001
	BV02-3B	18.565	0.045	15.584	0.030	38.237	0.074	0.841	0.001	2.062	0.002	1.190	0.001
Le Richaudeau	BV03-1B	18.384	0.044	15.582	0.035	38.293	0.052	0.849	0.002	2.081	0.006	1.178	0.003
	BV03-2B	18.350	0.032	15.583	0.044	38.143	0.087	0.850	0.002	2.082	0.003	1.177	0.002
	BV03-3B	18.303	0.041	15.563	0.047	38.103	0.093	0.852	0.002	2.081	0.004	1.174	0.003
La Petite Briance	BV04-1B	18.449	0.064	15.533	0.044	38.149	0.126	0.842	0.001	2.066	0.002	1.188	0.001
	BV04-2B	18.629	0.061	15.630	0.050	38.357	0.118	0.841	0.002	2.062	0.004	1.190	0.002
	BV04-3B	18.555	0.037	15.559	0.034	38.319	0.095	0.839	0.001	2.066	0.004	1.192	0.001
	BV04-4B	18.296	0.062	15.632	0.050	38.330	0.121	0.856	0.001	2.099	0.002	1.169	0.002

Tableau 11.2 Données isotopiques en plomb des échantillons d'eau filtrée (suite 2/3)

Cours d'eau	Échantillons	206/204										206/207									
		$\sigma(6/4)$	$\sigma(7/4)$	$\sigma(8/4)$	$\sigma(7/6)$	$\sigma(8/6)$	$\sigma(6/7)$	$\sigma(7/7)$	$\sigma(8/7)$	$\sigma(6/8)$	$\sigma(7/8)$	$\sigma(6/9)$	$\sigma(7/9)$	$\sigma(8/9)$	$\sigma(6/10)$	$\sigma(7/10)$	$\sigma(8/10)$	$\sigma(6/11)$	$\sigma(7/11)$	$\sigma(8/11)$	$\sigma(6/12)$
La Couze	BV58-1B	18.502	0.035	15.607	0.029	38.032	0.056	0.843	0.001	2.056	0.002	1.186	0.001								
	BV58-2B	18.737	0.048	15.681	0.037	38.273	0.077	0.836	0.001	2.043	0.004	1.196	0.002								
	BV58-3B	18.960	0.033	15.657	0.024	38.210	0.058	0.826	0.001	2.019	0.001	1.210	0.001								
	BV58-4B	19.000	0.028	15.661	0.023	38.258	0.058	0.825	0.000	2.016	0.001	1.212	0.001								
	BV58-5B	18.304	0.036	15.636	0.034	38.060	0.073	0.854	0.001	2.079	0.001	1.171	0.001								
	BV58-6B	18.130	0.027	15.547	0.024	37.914	0.066	0.858	0.000	2.092	0.002	1.166	0.001								
La Combade	BV96-1B	18.356	0.023	15.620	0.031	38.200	0.052	0.852	0.001	2.085	0.003	1.173	0.002								
	BV96-2B	18.379	0.036	15.627	0.045	38.185	0.088	0.851	0.002	2.081	0.003	1.175	0.002								
	BV96-3B	18.407	0.031	15.612	0.028	38.272	0.072	0.849	0.001	2.080	0.001	1.178	0.001								
	BV96-4B	18.299	0.030	15.557	0.037	38.057	0.063	0.851	0.001	2.080	0.002	1.175	0.001								
	BV96-5B	18.307	0.056	15.630	0.048	38.204	0.115	0.854	0.001	2.086	0.001	1.171	0.001								
	BV96-6B	18.293	0.135	15.524	0.104	37.790	0.291	0.846	0.003	2.073	0.005	1.182	0.004								
La Sioule	BV97-1B	18.265	0.059	15.658	0.054	38.157	0.166	0.856	0.004	2.091	0.007	1.168	0.005								
	BV97-2B	18.107	0.268	15.557	0.170	38.096	0.641	0.860	0.004	2.091	0.008	1.162	0.006								
	BV97-3B	18.156	0.107	15.591	0.107	38.007	0.183	0.860	0.003	2.093	0.004	1.163	0.004								
	BV97-4B	18.001	0.101	15.346	0.078	37.531	0.233	0.854	0.002	2.098	0.011	1.171	0.003								
	BV97-5B	18.022	0.222	15.502	0.198	38.266	0.582	0.861	0.004	2.106	0.015	1.162	0.005								
	BV97-6B	18.051	0.203	15.583	0.206	37.984	0.442	0.862	0.003	2.103	0.007	1.160	0.004								

Tableau 11.3 Données isotopiques en plomb des échantillons d'eau filtrée (suite 3/3)

Cours d'eau	Échantillons	206/204	$\sigma(6/4)$	207/204	$\sigma(7/4)$	208/204	$\sigma(8/4)$	207/206	$\sigma(7/6)$	208/206	$\sigma(8/6)$	206/207	$\sigma(6/7)$
Le Doulon	BV117-1B	18.275	0.063	15.615	0.060	38.202	0.153	0.854	0.001	2.090	0.004	1.171	0.002
	BV117-2B	18.267	0.046	15.586	0.041	38.135	0.118	0.852	0.001	2.086	0.002	1.174	0.001
	BV117-3B	18.279	0.035	15.620	0.033	38.167	0.087	0.856	0.001	2.093	0.002	1.168	0.001
	BV117-4B	18.201	0.035	15.577	0.029	38.029	0.078	0.855	0.001	2.091	0.002	1.169	0.001
	BV117-5B	18.280	0.028	15.606	0.019	38.213	0.068	0.853	0.001	2.092	0.001	1.172	0.001
	BV117-6B	18.352	0.029	15.636	0.018	38.213	0.052	0.853	0.001	2.085	0.001	1.172	0.001
L'Allier	BV136-1B	18.408	0.060	15.620	0.061	38.640	0.095	0.848	0.001	2.073	0.003	1.180	0.002
	BV136-2B	18.477	0.064	15.604	0.046	38.142	0.080	0.844	0.002	2.069	0.003	1.184	0.003
	BV136-3B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	BV136-4B	18.325	0.031	15.625	0.024	38.200	0.036	0.851	0.001	2.084	0.002	1.175	0.001
	BV136-5B	18.242	0.035	15.592	0.034	38.113	0.084	0.855	0.001	2.090	0.003	1.169	0.001
	BV136-6B	18.227	0.082	15.607	0.079	38.086	0.151	0.856	0.002	2.096	0.003	1.168	0.002
Le Chapeauroux	BV137-1B	18.702	0.035	15.644	0.027	38.408	0.068	0.836	0.001	2.054	0.003	1.196	0.001
	BV137-2B	18.748	0.028	15.666	0.029	38.474	0.057	0.835	0.001	2.051	0.001	1.198	0.001
	BV137-3B	18.327	0.039	15.598	0.030	38.095	0.057	0.850	0.000	2.083	0.001	1.177	0.001
	BV137-4B	18.536	0.039	15.632	0.032	38.454	0.082	0.843	0.001	2.075	0.002	1.186	0.001
	BV137-5B	18.450	0.033	15.612	0.029	38.357	0.075	0.846	0.000	2.080	0.001	1.182	0.001
	BV137-6B	18.414	0.012	15.635	0.012	38.497	0.039	0.850	0.000	2.091	0.001	1.177	0.001

ANNEXE H

DONNÉES ISOTOPIQUES EN PLOMB DES ROCHES ET SÉDIMENTS ÉCHANTILLONNÉS

Tableau 12.1 Données isotopiques en Plomb des roches et sédiments échantillonnés

Cours d'eau	Échantillons												
	206/204	$\sigma(6/4)$	207/204	$\sigma(7/4)$	208/204	$\sigma(8/4)$	207/206	$\sigma(7/6)$	208/206	$\sigma(8/6)$	206/207	$\sigma(6/7)$	
La Durolle	01-A1	21.105	0.006	15.797	0.005	40.118	0.015	0.749	0.0001	1.901	0.0004	1.336	0.0002
	01-B	19.041	0.006	15.667	0.005	39.234	0.013	0.823	0.0001	2.061	0.0004	1.215	0.0002
	01-4SED	18.334	0.006	15.634	0.005	38.383	0.013	0.853	0.0001	2.094	0.0004	1.173	0.0002
La Gourgeoise	02-A	18.989	0.006	15.717	0.005	38.716	0.013	0.828	0.0001	2.039	0.0004	1.208	0.0002
	03-A	22.393	0.006	15.839	0.005	42.154	0.013	0.707	0.0001	1.883	0.0004	1.414	0.0003
	03-B	18.595	0.006	15.635	0.005	38.587	0.013	0.841	0.0001	2.075	0.0004	1.189	0.0002
La Petite Briance	04-A1	21.105	0.006	15.797	0.005	40.118	0.015	0.749	0.0001	1.901	0.0004	1.336	0.0002
	04-A2	18.994	0.006	15.592	0.005	38.416	0.015	0.821	0.0001	2.022	0.0004	1.218	0.0002
	04-B1	18.003	0.006	15.520	0.005	37.815	0.015	0.862	0.0001	2.101	0.0004	1.160	0.0002
	04-4SED	18.278	0.043	15.591	0.041	38.218	0.075	0.854	0.001	2.094	0.002	1.171	0.0009
La Couze	58-B1	18.645	0.006	15.682	0.005	38.563	0.015	0.841	0.0001	2.068	0.0004	1.189	0.0002
	58-B2	18.831	0.006	15.700	0.005	38.796	0.015	0.834	0.0001	2.060	0.0004	1.199	0.0002
	58-C1	23.392	0.006	15.777	0.005	38.536	0.015	0.674	0.0001	1.647	0.0004	1.483	0.0003
	58-C2	20.276	0.006	15.754	0.005	39.098	0.015	0.777	0.0001	1.928	0.0004	1.287	0.0002
	58-C3	18.655	0.006	15.644	0.005	38.447	0.015	0.839	0.0001	2.061	0.0004	1.192	0.0002
	58-6SED	19.811	0.085	15.614	0.056	38.270	0.129	0.790	0.002	1.930	0.003	1.267	0.0032

Tableau 12.2 Données isotopiques en Plomb des roches et sédiments échantillonnés (suite)

Cours d'eau	Échantillons	206/204	$\sigma(6/4)$	207/204	$\sigma(7/4)$	208/204	$\sigma(8/4)$	207/206	$\sigma(7/6)$	208/206	$\sigma(8/6)$	206/207	$\sigma(6/7)$
La Combade	96-A1	19.031	0.006	15.668	0.005	39.240	0.013	0.823	0.0001	2.062	0.0004	1.215	0.0002
	96-B1	18.516	0.006	15.668	0.005	39.061	0.013	0.846	0.0001	2.110	0.0004	1.182	0.0002
	96-C1	18.828	0.006	15.697	0.005	38.387	0.013	0.834	0.0001	2.039	0.0004	1.199	0.0002
	96-D2	19.660	0.006	15.749	0.005	38.417	0.013	0.801	0.0001	1.954	0.0004	1.248	0.0002
	96-C2	18.755	0.006	15.696	0.005	38.417	0.013	0.837	0.0001	2.048	0.0004	1.195	0.0002
	96-6SED	18.545	0.030	15.623	0.027	38.306	0.077	0.843	0.001	2.066	0.002	1.186	0.0012
La Sioule	97-A	18.001	0.006	15.583	0.005	38.380	0.015	0.866	0.0001	2.132	0.0004	1.155	0.0002
	97-D	18.398	0.006	15.633	0.005	38.459	0.015	0.850	0.0001	2.090	0.0004	1.177	0.0002
	97-6SED	18.579	0.006	15.636	0.005	38.649	0.013	0.842	0.0001	2.080	0.0004	1.188	0.0002
Le Doulon	117-E	18.356	0.006	15.645	0.005	38.462	0.015	0.852	0.0001	2.095	0.0004	1.173	0.0002
	117-F	18.729	0.006	15.642	0.005	38.477	0.015	0.835	0.0001	2.054	0.0004	1.197	0.0002
	117-6SED	18.279	0.006	15.640	0.005	38.368	0.013	0.856	0.0001	2.099	0.0001	1.169	0.0002
L'Allier	136-B	18.950	0.006	15.708	0.005	38.336	0.015	0.829	0.0001	2.023	0.0004	1.206	0.0002
	136-C	19.035	0.006	15.720	0.005	38.716	0.015	0.826	0.0001	2.034	0.0004	1.211	0.0002
	136-6SED	18.880	0.006	15.714	0.005	39.008	0.013	0.832	0.000	2.066	0.000	1.201	0.0002
Le Chapeauroux	137-A1	18.879	0.006	15.699	0.005	38.642	0.015	0.832	0.0001	2.047	0.0004	1.203	0.0002
	137-B	18.704	0.006	15.687	0.005	38.723	0.015	0.839	0.0001	2.070	0.0004	1.192	0.0002
	137-C	19.312	0.006	15.711	0.005	38.581	0.015	0.814	0.0001	1.998	0.0004	1.229	0.0002
	137-6SED	18.441	0.006	15.671	0.005	38.555	0.013	0.850	0.0001	2.091	0.0004	1.177	0.0002

ANNEXE I DESCRIPTION DES ÉCHANTILLONS DE ROCHES ANALYSÉS

Tableau 13.1 Liste des échantillons de roches analysés (BRGMb)

Bassin versant	Échantillon	Description
La Durolle	01-A1	Monzogranite à feldspath et biotite
	01-B	Granite à feldspath rose
Les Echets / La Gourgeoise	02-A	Granite aluminé-potassique à orthose, quartz, biotite et muscovite
Le Richaudeau	03-A	Dacite-Andésite
	03-B	Tuffs
La Petite Briançonnais	04-A1	Leptynite légèrement altérée
	04-A2	Gneiss mélanocrate à biotite et veines de quartz
	04-B1	Amphibolite chloritisée
La Couze	58-B1	Arénite
	58-B2	Arénite à structure planaire
	58-C1	Granite alcalin à grains fins
	58-C2	Granite alcalin à grains grossiers
	58-C3	Diorite quartzitique à biotite (épisynite)
La Combade	96-A1	Micaschiste à deux micas, fortement altéré
	96-B1	Complexe leptyno-gneissique à quartz
	96-C1	Granite pegmatitique à deux micas
	96-D2	Granite porphyroïde à deux micas
	96-C2	Granite grenu (grains moyens) à deux micas
La Sioule		Gneiss à biotite et sillimanite légèrement altéré
	97-D	Granite à deux micas (dit "de la Bourboule")
Le Doulon	117-E	Gneiss à biotite
	117-F	Leucogranite et restites
L'Allier	136-B	Gneiss ocellé
	136-C	Granite monzonitique porphyroïde à biotite
Le Chapeauroux	137-A1	Granite monzonitique porphyroïde à biotite altéré (dit "à dents de cheval")
	137-B	Calcaire dolomitique
	137-C	Leucogranite à muscovite et tourmaline

ANNEXE J

PARAMÈTRES PHYSICO-CHIMIQUES MOYENS DES BASSINS
VERSANTS ÉCHANTILLONNÉS ET FACIÈS HYDROGÉOCHIMIQUES
DES EAUX

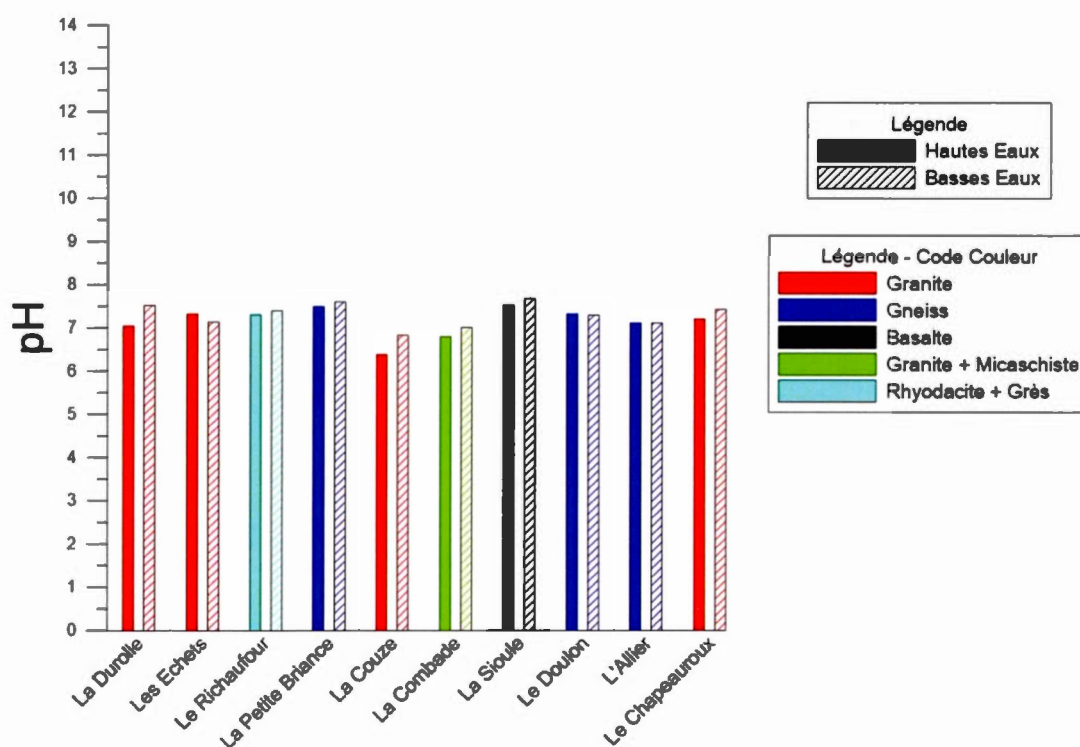


Figure 14.1 Acidités moyennes des bassins versants échantillonnés

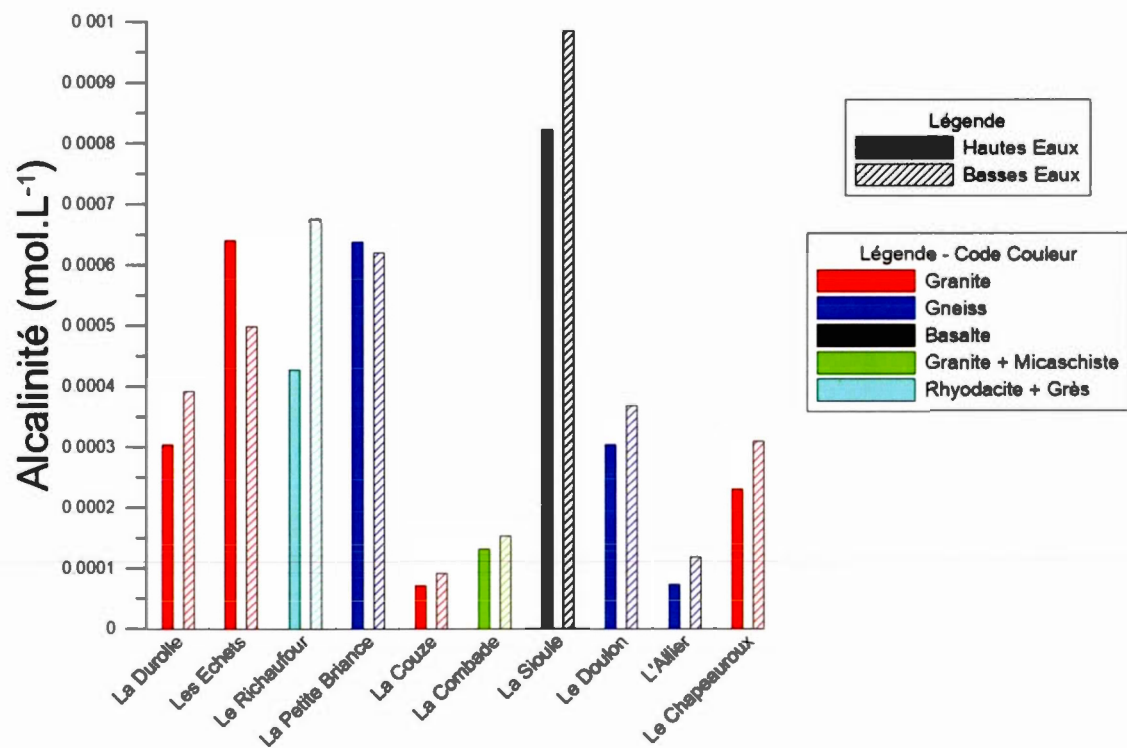


Figure 14.2 Alcalinités moyennes des bassins versants échantillonnés

Tableau 14.1 Faciès hydrogéochimiques des eaux des bassins versants échantillonnés

Bassin versant	Faciès en Hautes Eaux	Faciès en Basses Eaux
BV01 – La Durolle	Chloruré sodique et potassique	Chloruré sodique et potassique
BV02 – La Gourgeoise	Bicarbonaté calcique	Bicarbonaté sodique et potassique
BV03 – Le Richaudeau	Bicarbonaté	Bicarbonaté
BV04 – La Petite Briance	Bicarbonaté	Mélange entre bicarbonaté et chloruré
BV58 – La Couze	Chloruré sodique et potassique	Chloruré sodique et potassique
BV96 – La Combade	Chloruré sodique et potassique	Chloruré sodique et potassique
BV97 – La Sioule	Bicarbonaté	Bicarbonaté
BV117 – Le Doulon	Mélange entre bicarbonaté et chloruré	Mélange entre Bicarbonaté et Chloruré
BV136 – L'Allier	Chloruré	Chloruré
BV137 – Le Chapeauroux	Chloruré	Mélange entre bicarbonaté et chloruré

ANNEXE K

CONCENTRATIONS EN ÉLÉMENTS TRACES DES BASSINS
VERSANTS EN FONCTION DE LEURS LITHOLOGIES ET
STATISTIQUES DESCRIPTIVES

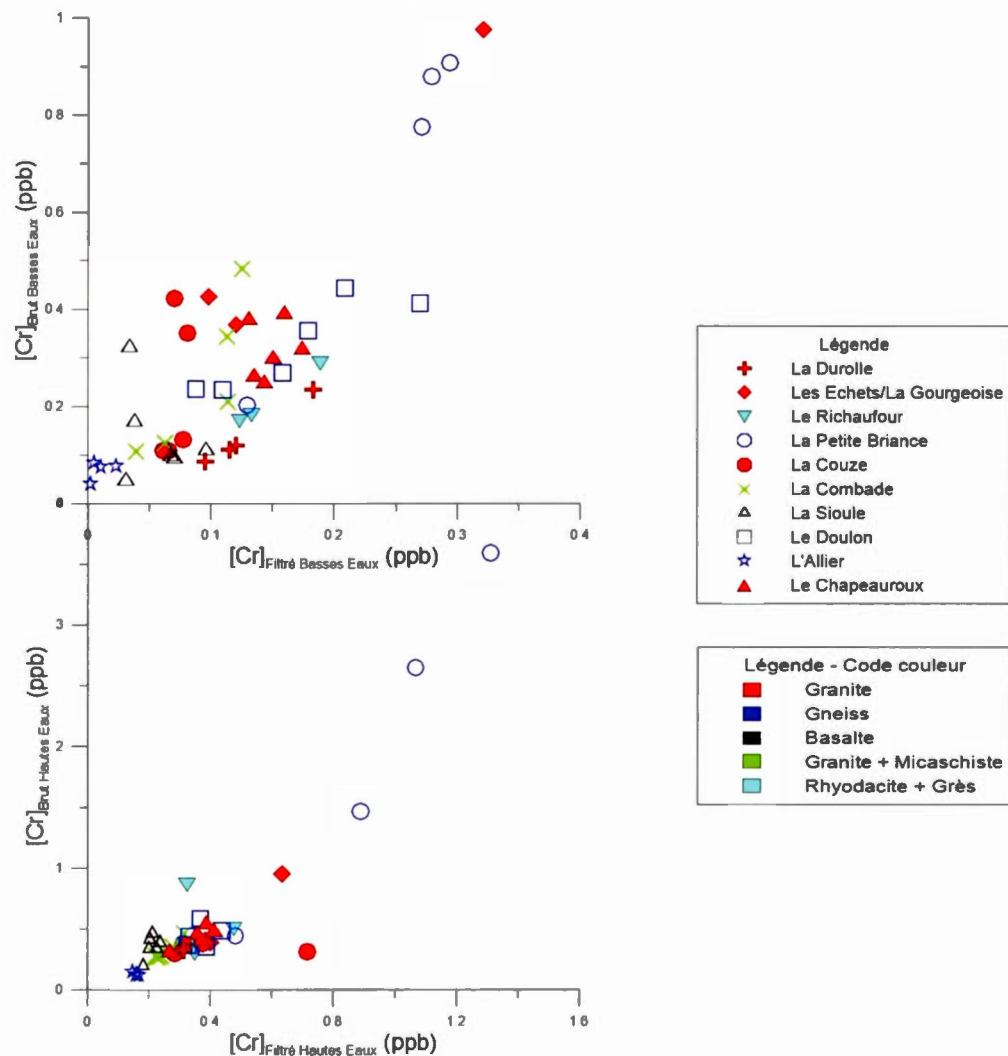


Figure 15.1 Concentrations en chrome (Cr) des bassins versants, différences entre les lithologies drainées

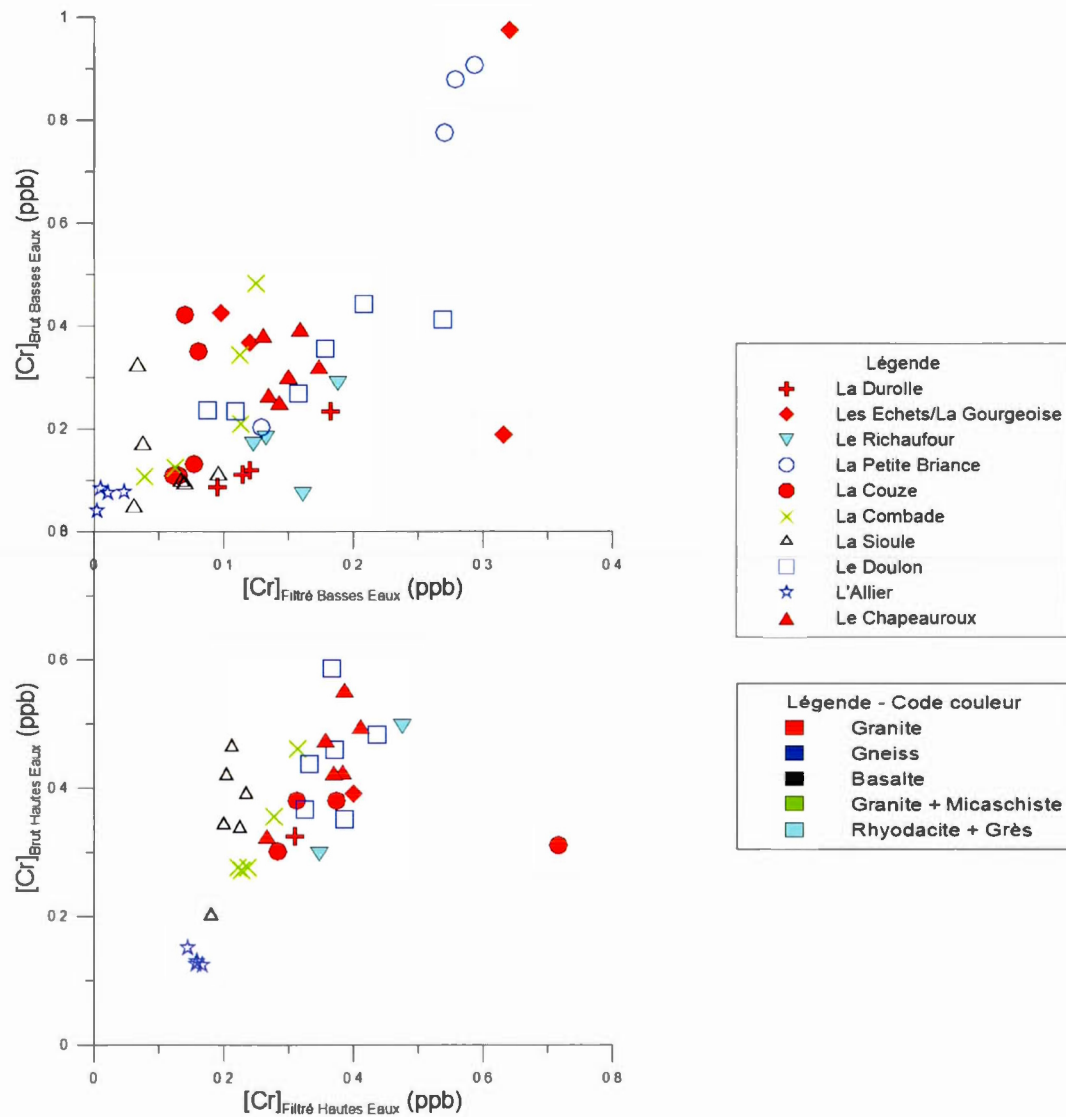


Figure 15.2 Concentrations en chrome (Cr) des bassins versants, différences entre les lithologies drainées. Zoom sur les échantillons les moins concentré

Tableau 15.1 Statistiques descriptives des analyses en chrome selon la lithologie des bassins versants et la période de prélèvement, concentrations en ppb (HE : hautes eaux / BE : basses eaux / rouge : granite / bleu foncé : gneiss / noir : basalte / vert : granite + micaschiste / bleu clair : rhyodacite + grès)

	BV01		BV02		BV03		BV04		BV58	
	HE	BE	HE	BE	HE	BE	HE	BE	HE	BE
Minimum	0.31	0.10	0.40	0.10	0.32	0.12	0.48	0.13	0.26	0.06
Maximum	0.39	0.18	0.63	0.32	0.48	0.19	1.31	0.29	0.72	0.08
Moyenne	0.33	0.13	0.52	0.18	0.38	0.15	0.93	0.24	0.39	0.07
Médiane	0.31	0.12	0.52	0.12	0.35	0.13	0.98	0.28	0.31	0.07
Écart-Type	0.04	0.04	0.16	0.12	0.08	0.04	0.35	0.08	0.19	0.01
Pourcentile 5%	0.31	0.10	0.41	0.10	0.32	0.12	0.54	0.15	0.26	0.06
Pourcentile 95%	0.38	0.17	0.62	0.30	0.45	0.18	1.27	0.29	0.65	0.08
	BV96		BV97		BV117		BV136		BV137	
	HE	BE	HE	BE	HE	BE	HE	BE	HE	BE
Minimum	0.22	0.04	0.18	0.03	0.32	0.09	0.14	0.00	0.27	0.13
Maximum	0.31	0.13	0.23	0.10	0.44	0.27	0.17	0.02	0.41	0.17
Moyenne	0.26	0.09	0.21	0.06	0.37	0.17	0.16	0.01	0.36	0.15
Médiane	0.24	0.11	0.20	0.05	0.37	0.17	0.16	0.01	0.37	0.15
Écart-Type	0.04	0.04	0.02	0.03	0.04	0.07	0.01	0.01	0.05	0.02
Pourcentile 5%	0.22	0.04	0.18	0.03	0.33	0.09	0.15	0.00	0.28	0.13
Pourcentile 95%	0.31	0.12	0.23	0.09	0.42	0.25	0.17	0.02	0.41	0.17

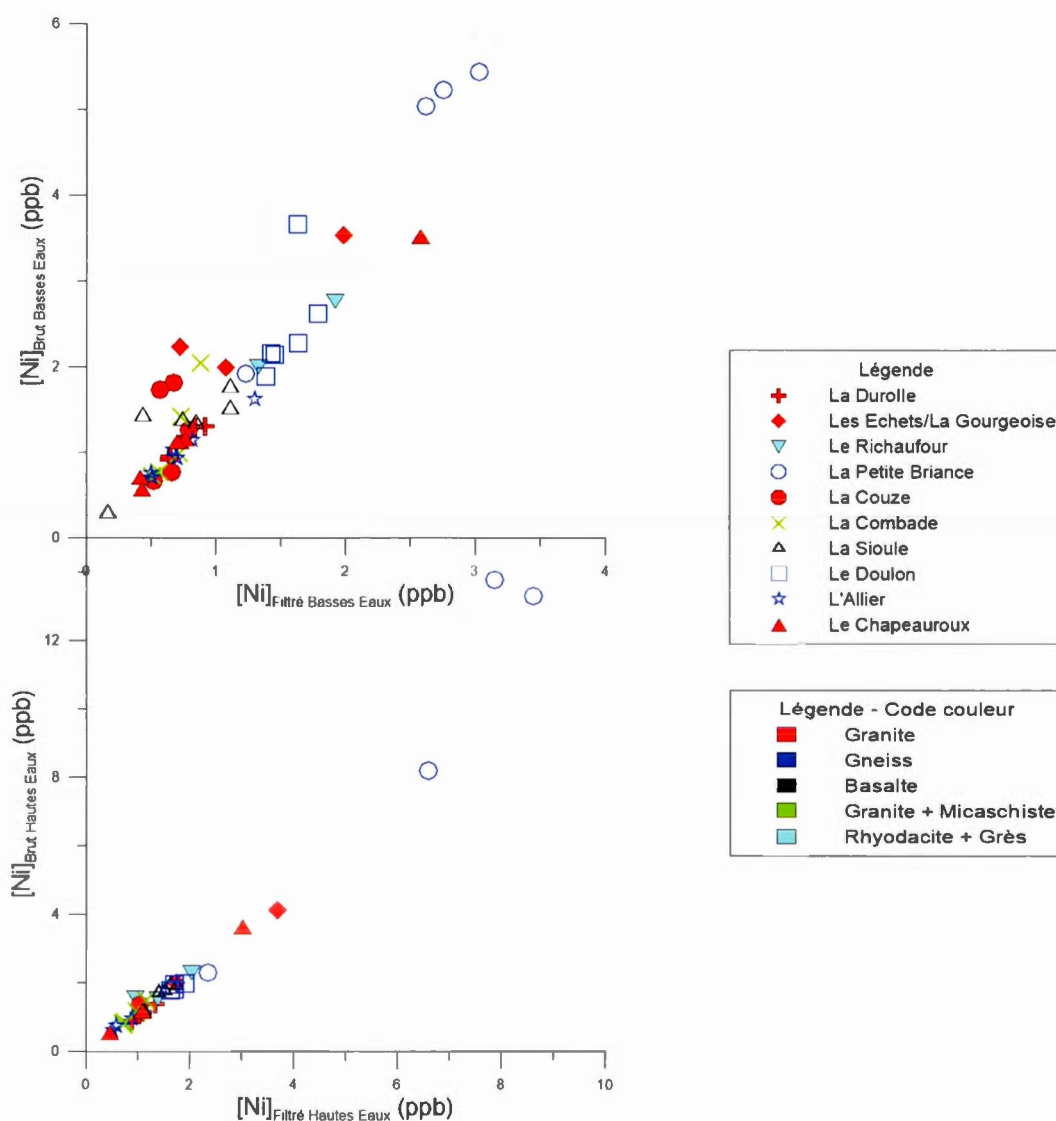


Figure 15.3 Concentrations en nickel (Ni) des bassins versants, différences entre les lithologies drainées

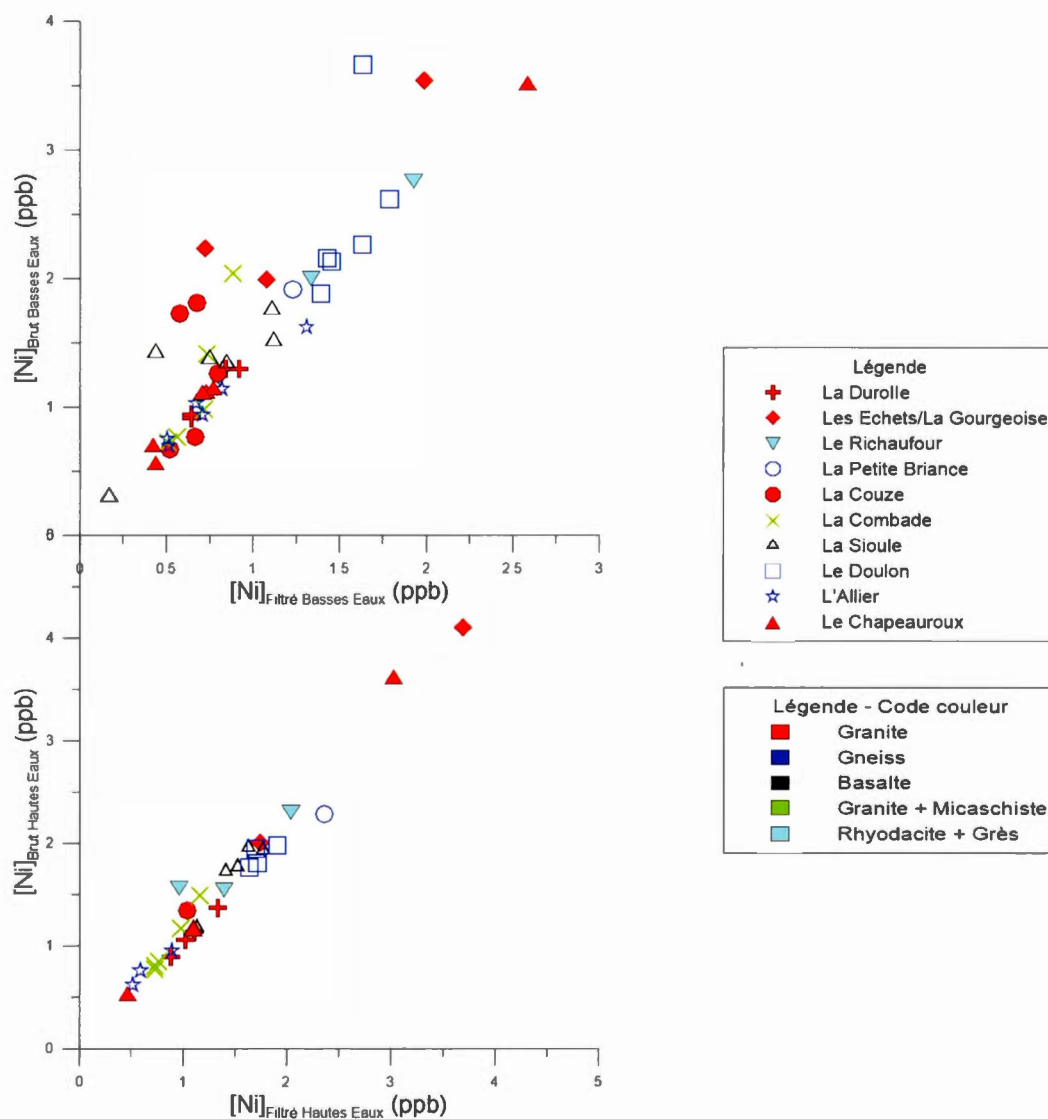


Tableau 15.2 Statistiques descriptives des analyses en nickel selon la lithologie des bassins versants et la période de prélèvement, concentrations en ppb (HE : hautes eaux / BE : basses eaux / rouge : granite / bleu foncé : gneiss / noir : basalte / vert : granite + micaschiste / bleu)

	BV01		BV02		BV03		BV04		BV58	
	HE	BE	HE	BE	HE	BE	HE	BE	HE	BE
Minimum	0.88	0.64	1.74	0.72	0.96	0.80	2.35	1.23	0.87	0.52
Maximum	1.33	0.92	3.68	1.99	2.03	1.92	8.62	3.03	2.07	1.07
Moyenne	1.08	0.76	2.71	1.26	1.46	1.35	6.36	2.41	1.23	0.72
Médiane	1.06	0.74	2.71	1.08	1.39	1.33	7.24	2.69	1.04	0.67
Écart-Type	0.19	0.14	1.37	0.65	0.54	0.56	2.80	0.81	0.49	0.20
Pourcentile 5%	0.90	0.64	1.83	0.76	1.00	0.86	2.99	1.44	0.88	0.53
Pourcentile 95%	1.30	0.91	3.58	1.90	1.97	1.86	8.51	2.99	1.90	1.00
	BV96		BV97		BV117		BV136		BV137	
	HE	BE	HE	BE	HE	BE	HE	BE	HE	BE
Minimum	0.72	0.03	0.47	0.17	1.40	1.39	0.52	0.50	0.47	0.42
Maximum	1.16	0.88	1.63	1.11	1.90	1.78	0.89	1.30	1.10	2.59
Moyenne	0.87	0.57	1.23	0.74	1.67	1.55	0.65	0.75	0.90	0.94
Médiane	0.76	0.64	1.41	0.80	1.70	1.54	0.62	0.68	1.09	0.71
Écart-Type	0.19	0.30	0.47	0.38	0.18	0.16	0.14	0.30	0.29	0.82
Pourcentile 5%	0.72	0.15	0.60	0.24	1.44	1.40	0.53	0.50	0.52	0.42
Pourcentile 95%	1.12	0.84	1.61	1.11	1.86	1.75	0.84	1.18	1.10	2.13

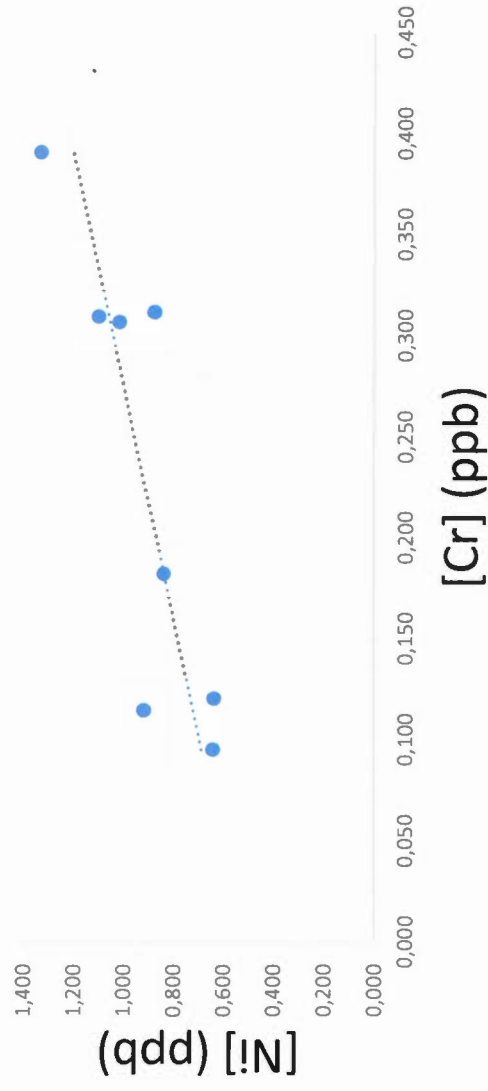


Figure 15.5 Relation linéaire entre les concentrations en chrome et en nickel dans le bassin versant de la Petite Briance (BV04)

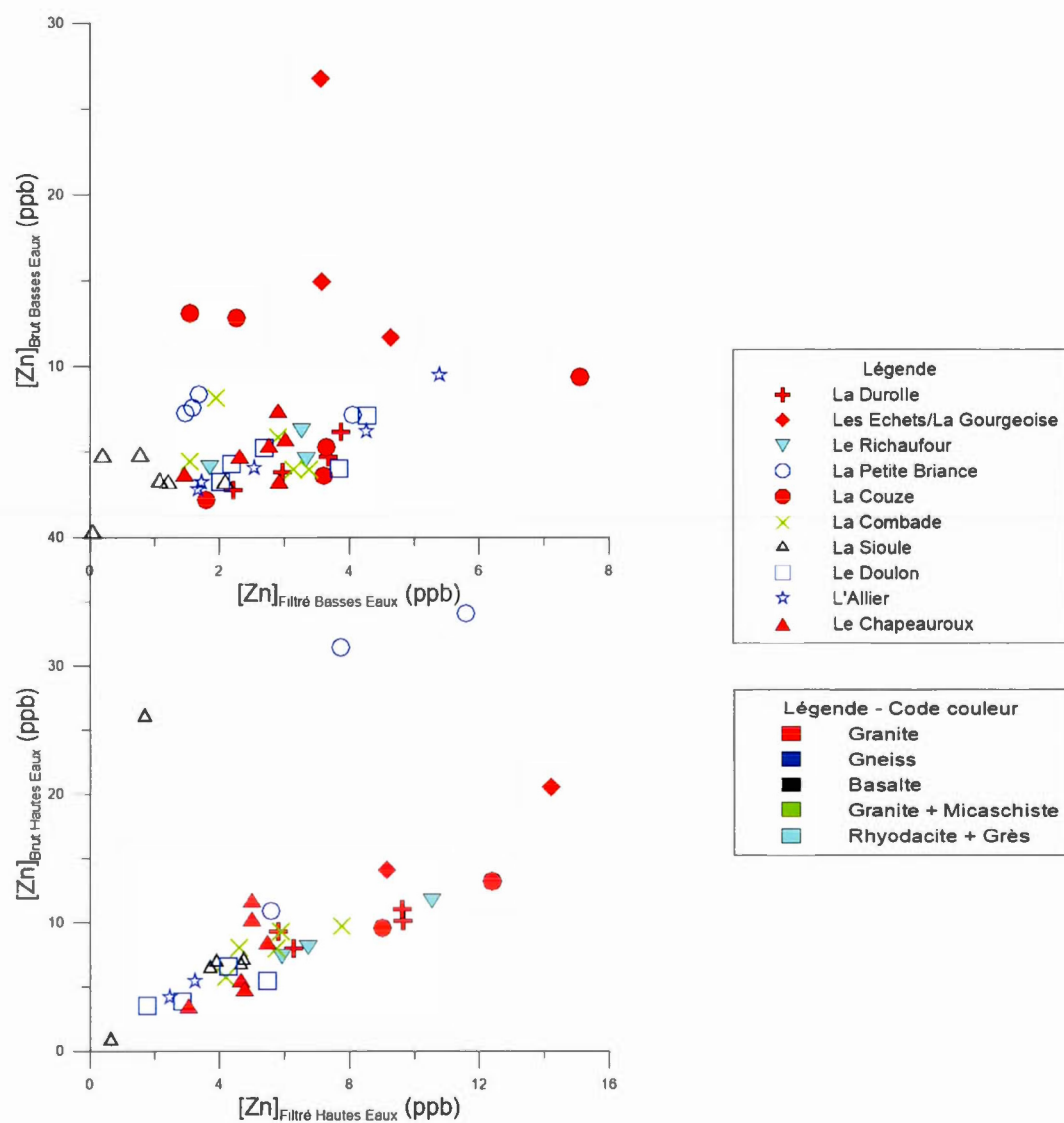


Figure 15.6 Concentrations en zinc (Zn) des bassins versants, différences entre les lithologies drainé

Tableau 15.3 Statistiques descriptives des analyses en zinc selon la lithologie des bassins versants et la période de prélèvement, concentrations en ppb (HE : hautes eaux / BE : basses eaux / rouge : granite / bleu foncé : gneiss / noir : basalte / vert : granite + micaschiste / bleu)

	BV01		BV02		BV03		BV04		BV58	
	HE	BE	HE	BE	HE	BE	HE	BE	HE	BE
Minimum	5.80	2.22	9.13	3.55	5.92	1.86	5.58	1.48	4.65	1.56
Maximum	9.63	3.86	14.22	4.63	10.53	3.33	11.58	4.05	19.82	7.56
Moyenne	7.83	3.18	11.68	3.92	7.73	2.82	8.50	2.21	10.56	3.40
Médiane	7.94	3.32	11.68	3.57	6.73	3.26	8.42	1.65	9.13	2.93
Écart-Type	2.07	0.75	3.60	0.62	2.46	0.83	2.51	1.23	5.59	2.22
Pourcentile 5%	5.87	2.34	9.39	3.55	6.00	2.00	5.91	1.50	5.52	1.62
Pourcentile 95%	9.63	3.83	13.97	4.53	10.15	3.33	11.21	3.69	17.90	6.58
	BV96		BV97		BV117		BV136		BV137	
	HE	BE	HE	BE	HE	BE	HE	BE	HE	BE
Minimum	4.19	0.84	0.65	0.04	1.78	2.03	2.48	1.67	3.04	1.47
Maximum	7.76	3.38	4.75	2.09	5.48	5.64	4.80	5.40	5.48	3.01
Moyenne	5.64	2.29	3.13	0.91	3.87	3.44	3.73	3.12	4.60	2.56
Médiane	5.74	2.43	3.91	0.94	4.28	3.27	4.02	2.82	4.79	2.83
Écart-Type	1.39	1.00	1.86	0.75	1.53	1.40	0.89	1.47	0.92	0.59
Pourcentile 5%	4.28	1.02	0.86	0.08	1.99	2.07	2.63	1.69	3.37	1.68
Pourcentile 95%	7.38	3.32	4.73	1.88	5.37	5.30	4.66	5.11	5.39	2.99

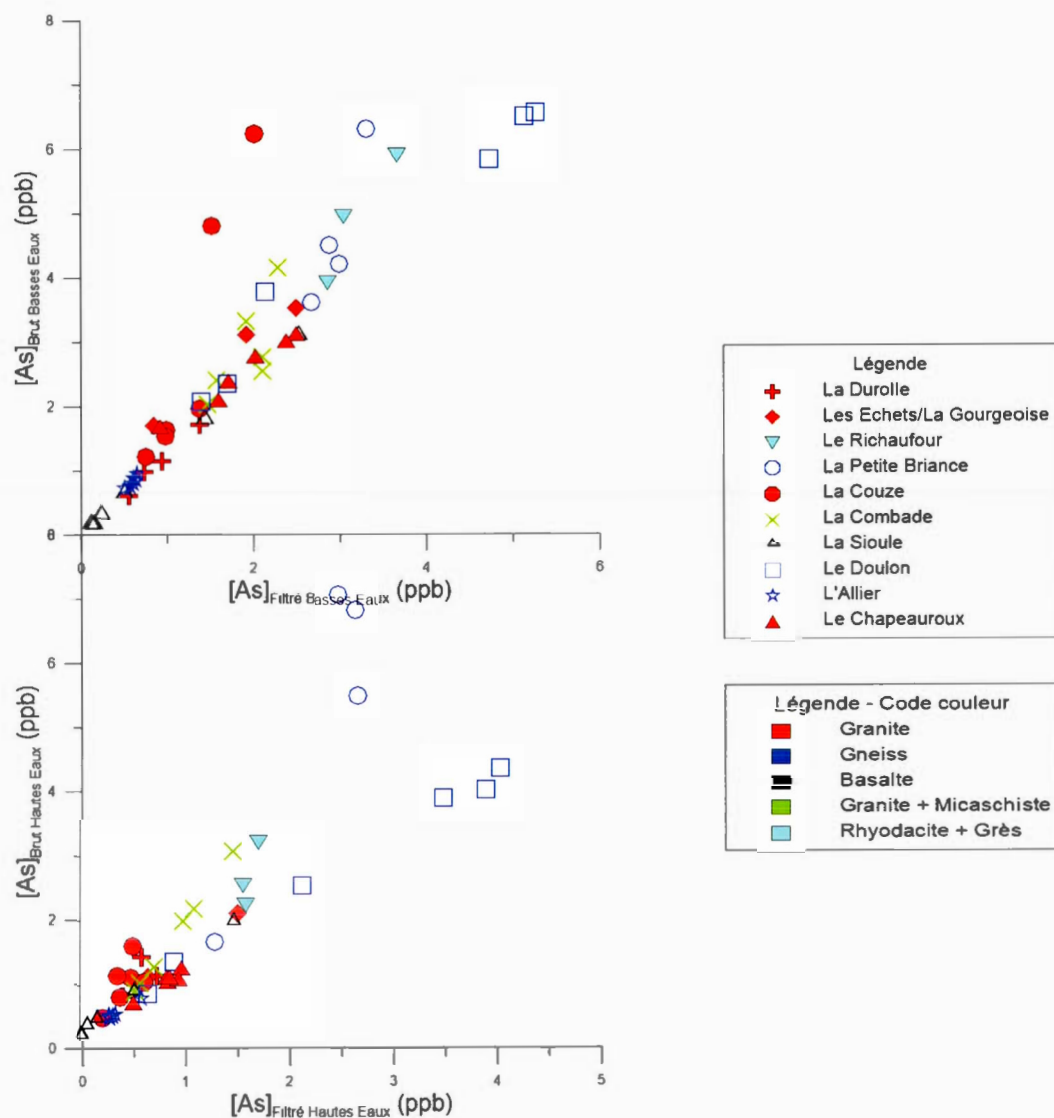


Figure 15.7 Concentrations en arsenic (As) des bassins versants, différences entre les lithologies drainées

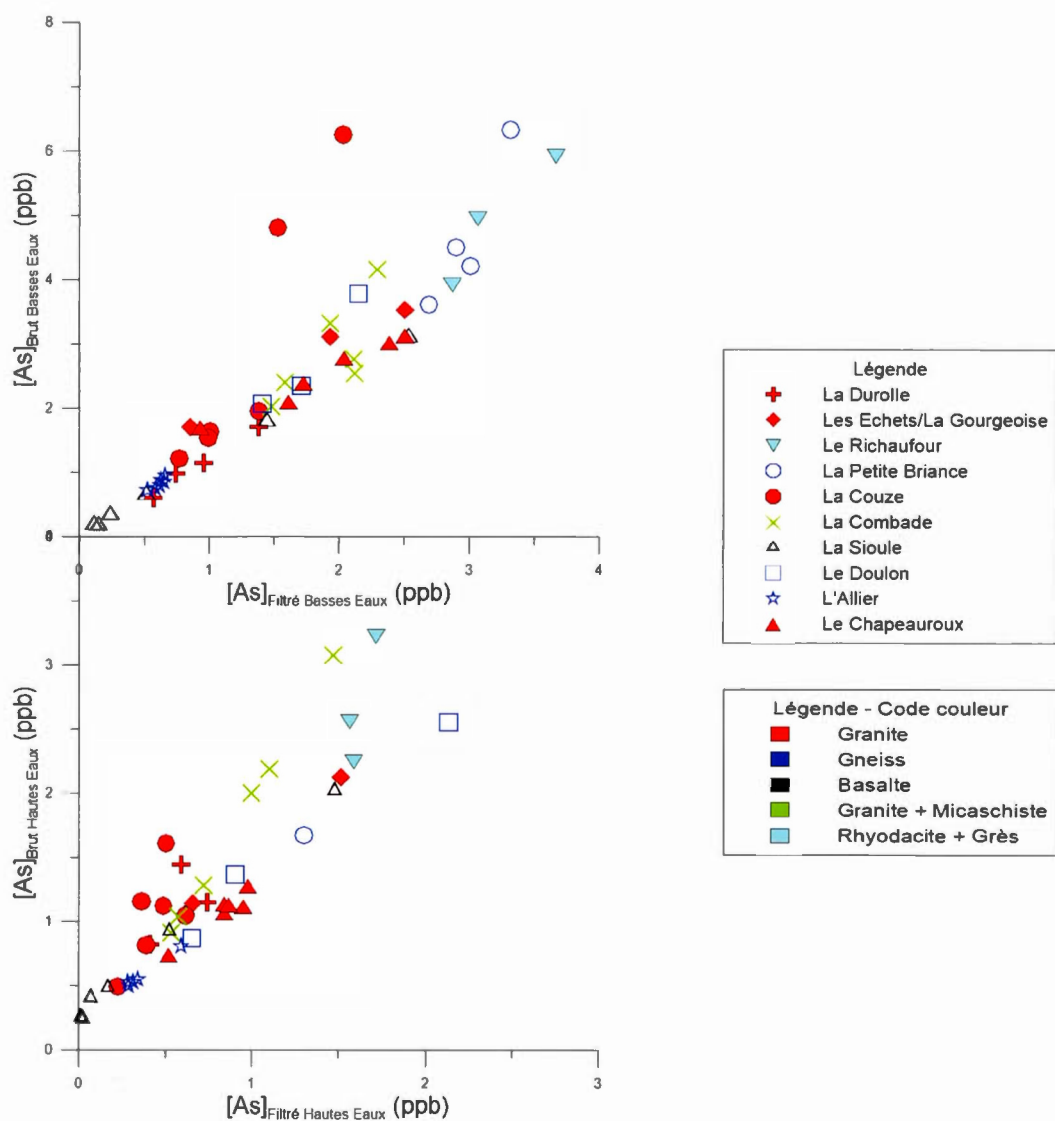


Figure 15.8 Concentrations en arsenic (As) des bassins versants, différences entre les lithologies drainées. Zoom sur les échantillons les moins concentrés

Tableau 15.4 Statistiques descriptives des analyses en arsenic selon la lithologie des bassins versants et la période de prélèvement, concentrations en ppb (HE : hautes eaux / BE : basses eaux / rouge : granite / bleu foncé : gneiss / bleu foncé : granite + micaschiste / bleu

	BV01		BV02		BV03		BV04		BV58	
	HE	BE	HE	BE	HE	BE	HE	BE	HE	BE
Minimum	0.41	0.56	0.66	0.85	1.56	2.87	1.30	2.68	0.22	0.77
Maximum	0.74	1.39	1.51	2.50	1.72	3.67	2.68	3.31	0.62	2.03
Moyenne	0.59	0.91	1.08	1.76	1.62	3.20	2.28	2.97	0.42	1.28
Médiane	0.60	0.85	1.08	1.94	1.59	3.06	2.57	2.95	0.39	1.19
Écart-Type	0.14	0.36	0.61	0.84	0.08	0.42	0.66	0.26	0.15	0.46
Pourcentile 5%	0.44	0.59	0.70	0.96	1.57	2.88	1.48	2.71	0.25	0.82
Pourcentile 95%	0.72	1.32	1.47	2.44	1.70	3.60	2.67	3.27	0.59	1.90
	BV96		BV97		BV117		BV136		BV137	
	HE	BE	HE	BE	HE	BE	HE	BE	HE	BE
Minimum	0.53	1.48	0.01	0.12	0.65	1.41	0.28	0.52	0.52	0.93
Maximum	1.10	2.29	0.52	2.53	4.05	5.27	0.59	0.66	0.95	2.51
Moyenne	0.78	1.92	0.16	0.83	2.25	3.40	0.36	0.61	0.80	1.87
Médiane	0.72	2.02	0.07	0.38	2.13	3.44	0.31	0.62	0.84	1.88
Écart-Type	0.25	0.32	0.21	0.97	1.52	1.83	0.13	0.05	0.16	0.58
Pourcentile 5%	0.54	1.51	0.01	0.12	0.70	1.49	0.28	0.53	0.58	1.10
Pourcentile 95%	1.08	2.25	0.45	2.26	3.94	5.24	0.54	0.66	0.93	2.48

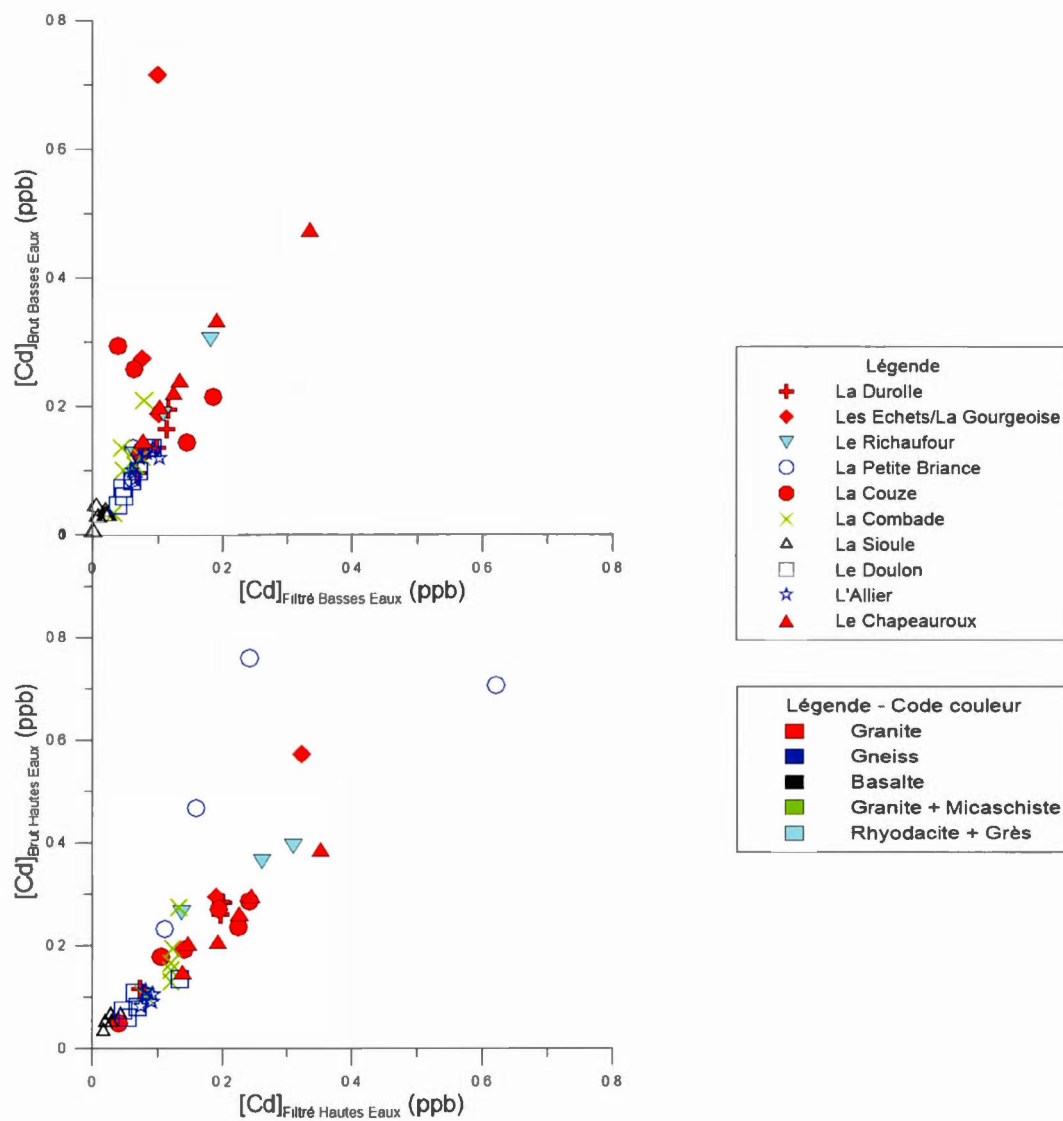


Figure 15.9 Concentrations en cadmium (Cd) des bassins versants, différences entre les lithologies drainées

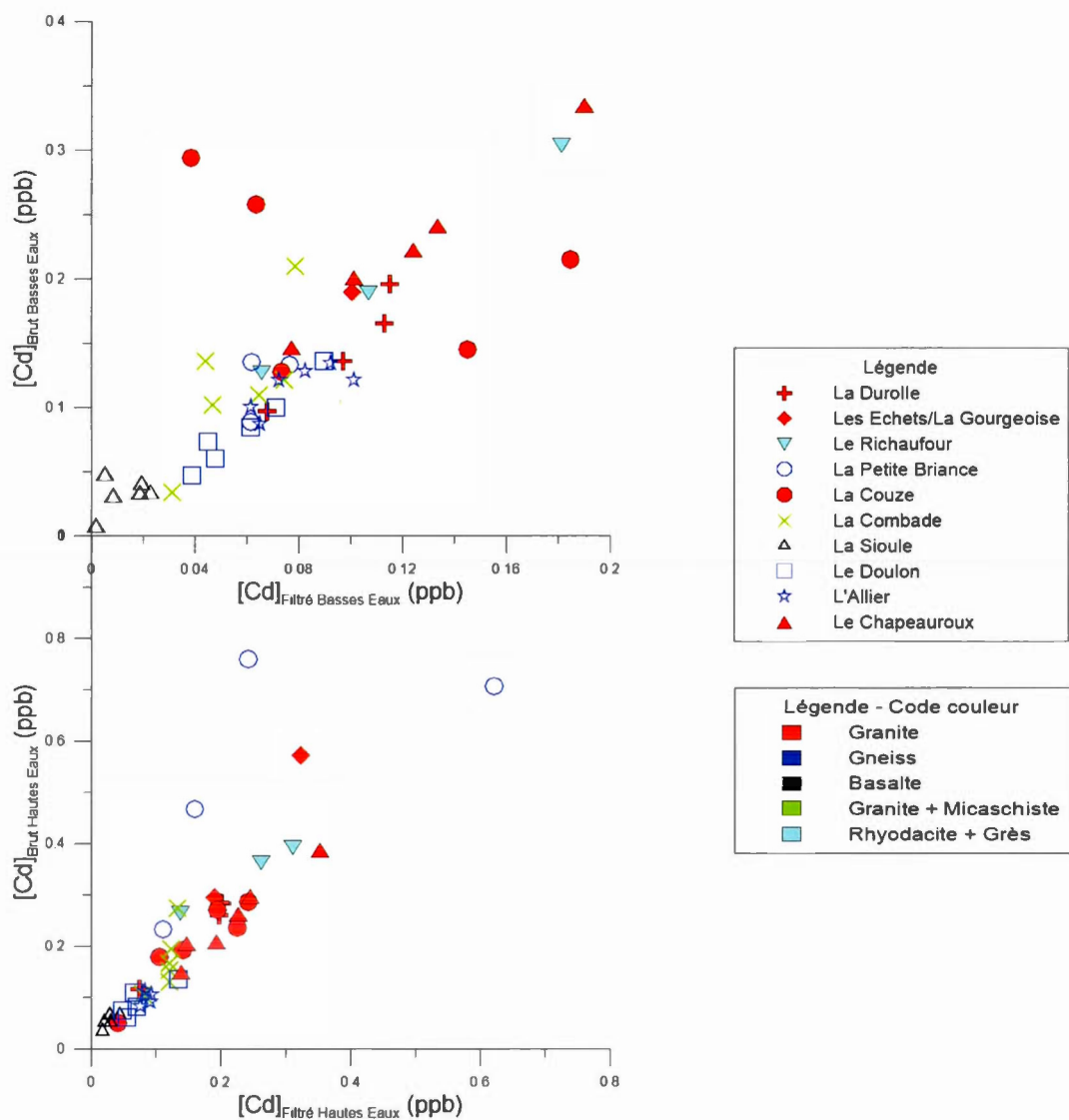


Figure 15.10 Concentrations en cadmium (Cd) des bassins versants, différences entre les lithologies drainées. Zoom sur les échantillons les moins concentrés

Tableau 15.5 Statistiques descriptives des analyses en cadmium selon la lithologie des bassins versants et la période de prélèvement, concentrations en ppb (HE : hautes eaux / BE : basses eaux / rouge : granite / bleu foncé : gneiss / noir : basalte / vert : granite + micaschiste / bleu

	BV01		BV02		BV03		BV04		BV58	
	HE	BE	HE	BE	HE	BE	HE	BE	HE	BE
Minimum	0.08	0.07	0.19	0.08	0.14	0.07	0.11	0.06	0.04	0.04
Maximum	0.20	0.12	0.32	0.10	0.31	0.18	0.62	0.24	0.24	0.18
Moyenne	0.17	0.10	0.26	0.09	0.24	0.12	0.28	0.11	0.17	0.09
Médiane	0.20	0.10	0.26	0.10	0.26	0.11	0.20	0.07	0.19	0.07
Écart-Type	0.06	0.02	0.09	0.01	0.09	0.06	0.23	0.09	0.08	0.06
Pourcentile 5%	0.09	0.07	0.20	0.08	0.15	0.07	0.12	0.06	0.06	0.04
Pourcentile 95%	0.20	0.11	0.32	0.10	0.31	0.17	0.56	0.22	0.24	0.17
	BV96		BV97		BV117		BV136		BV137	
	HE	BE	HE	BE	HE	BE	HE	BE	HE	BE
Minimum	0.08	0.03	0.01	0.00	0.05	0.04	0.08	0.06	0.14	0.08
Maximum	0.12	0.08	0.03	0.02	0.13	0.09	0.09	0.10	0.35	0.33
Moyenne	0.11	0.06	0.02	0.01	0.08	0.06	0.09	0.08	0.23	0.16
Médiane	0.12	0.06	0.02	0.01	0.07	0.05	0.09	0.08	0.23	0.13
Écart-Type	0.02	0.02	0.01	0.01	0.03	0.02	0.01	0.02	0.08	0.09
Pourcentile 5%	0.09	0.03	0.01	0.00	0.05	0.04	0.08	0.06	0.15	0.08
Pourcentile 95%	0.12	0.08	0.03	0.02	0.12	0.08	0.09	0.10	0.33	0.30

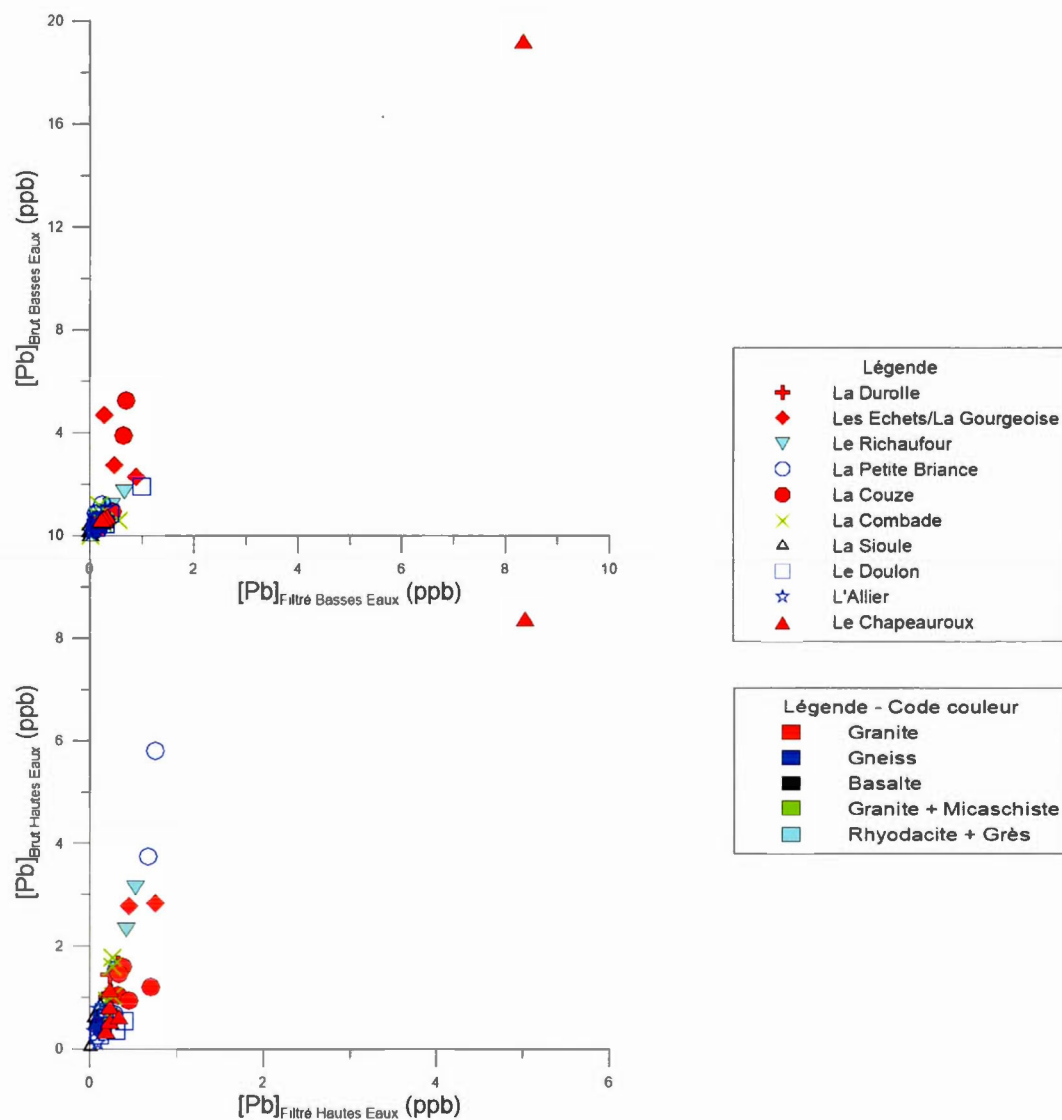


Figure 15.11 Concentrations en plomb (Pb) des bassins versants, différences entre les lithologies drainées

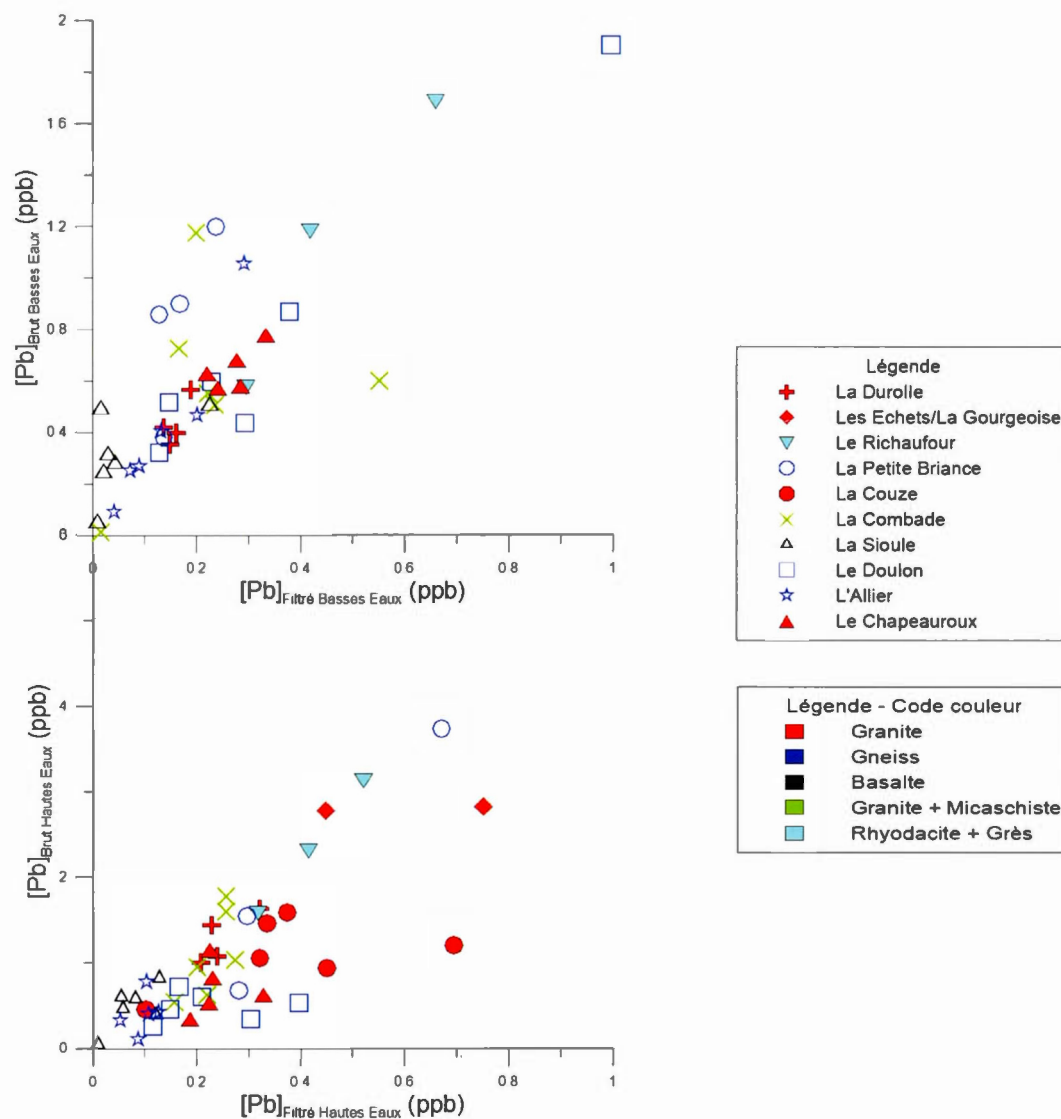


Figure 15.12 Concentrations en plomb (Pb) des bassins versants, différences entre les lithologies drainées. Zoom sur les échantillons les moins concentrés

Tableau 15.6 Statistiques descriptives des analyses en plomb selon la lithologie des bassins versants et la période de prélèvement, concentrations en ppb (HE : hautes eaux / BE : basses eaux / rouge : granite / bleu foncé : gneiss / noir : basalte / vert : granite + micaschiste / bleu

	BV01		BV02		BV03		BV04		BV58	
	HE	BE	HE	BE	HE	BE	HE	BE	HE	BE
Minimum	0.21	0.14	0.45	0.28	0.32	0.29	0.28	0.13	0.10	0.17
Maximum	0.32	0.19	0.75	0.89	0.52	0.66	0.75	0.24	0.69	0.69
Moyenne	0.25	0.16	0.60	0.55	0.42	0.46	0.50	0.17	0.38	0.40
Médiane	0.23	0.16	0.60	0.47	0.42	0.42	0.48	0.15	0.33	0.35
Écart-Type	0.05	0.02	0.21	0.31	0.10	0.19	0.25	0.05	0.22	0.22
Pourcentile 5%	0.21	0.14	0.46	0.30	0.33	0.31	0.28	0.13	0.15	0.18
Pourcentile 95%	0.31	0.19	0.74	0.85	0.51	0.64	0.74	0.23	0.65	0.68
	BV96		BV97		BV117		BV136		BV137	
	HE	BE	HE	BE	HE	BE	HE	BE	HE	BE
Minimum	0.16	0.02	0.01	0.01	0.12	0.13	0.05	0.04	0.19	0.22
Maximum	0.27	0.55	0.12	0.23	0.39	1.00	0.13	0.29	5.03	8.36
Moyenne	0.22	0.23	0.07	0.06	0.21	0.36	0.10	0.14	1.20	1.62
Médiane	0.22	0.21	0.06	0.03	0.17	0.26	0.10	0.11	0.23	0.28
Écart-Type	0.05	0.18	0.04	0.08	0.11	0.32	0.03	0.09	2.14	3.30
Pourcentile 5%	0.17	0.05	0.02	0.01	0.12	0.13	0.06	0.05	0.19	0.23
Pourcentile 95%	0.27	0.47	0.11	0.18	0.36	0.84	0.12	0.27	4.09	6.35

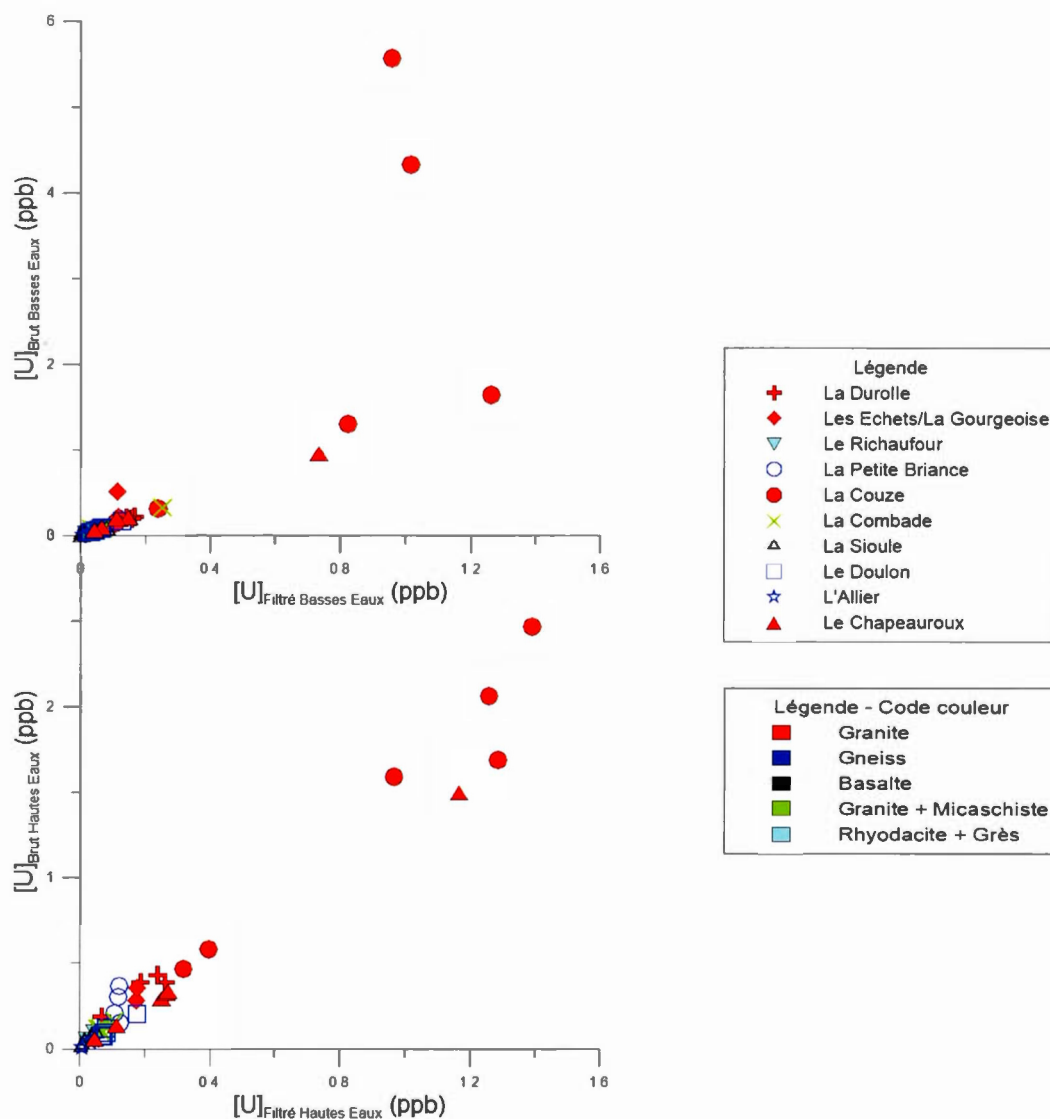


Figure 15.13 Concentrations en uranium (U) des bassins versants, différences entre les lithologies drainées

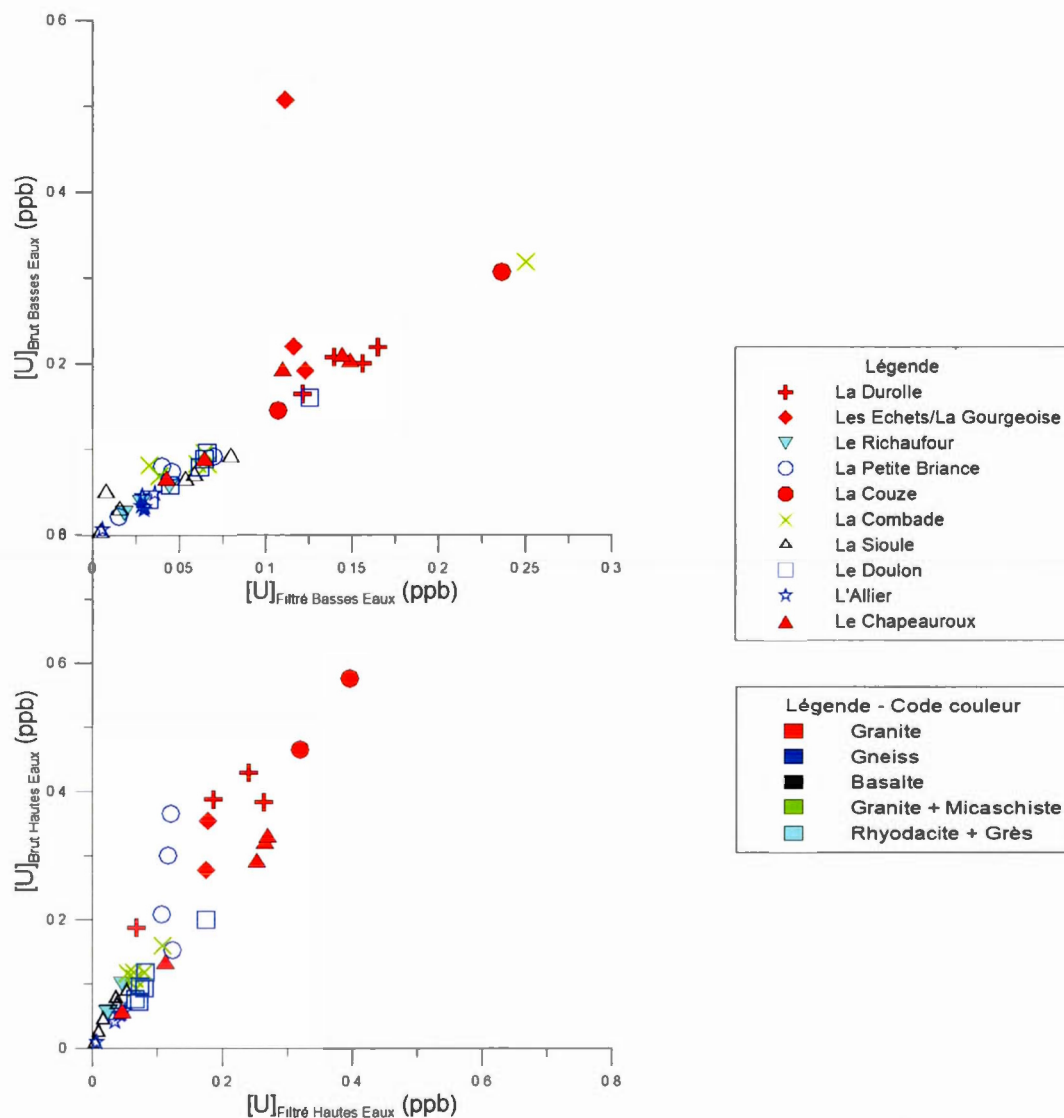


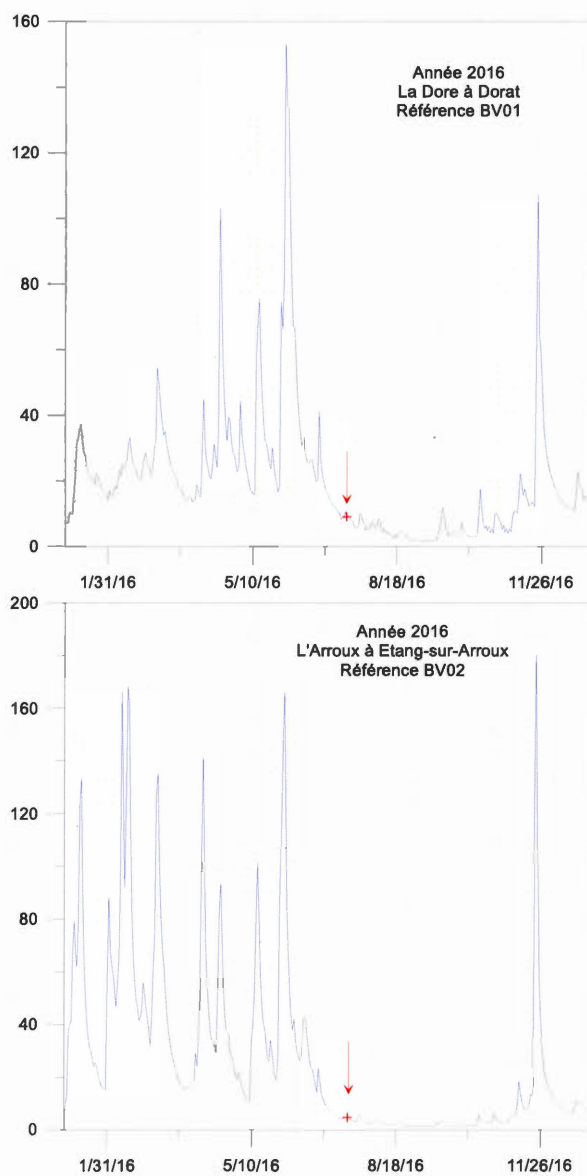
Figure 15.14 Concentrations en uranium (U) des bassins versants, différences entre les lithologies drainées. Zoom sur les échantillons les moins concentrés

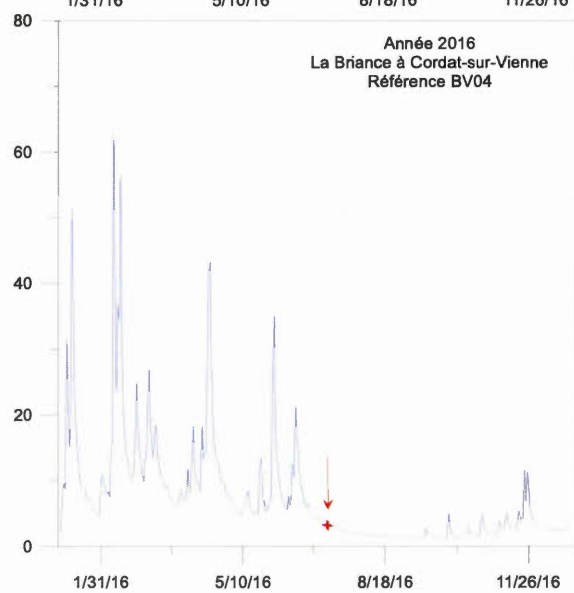
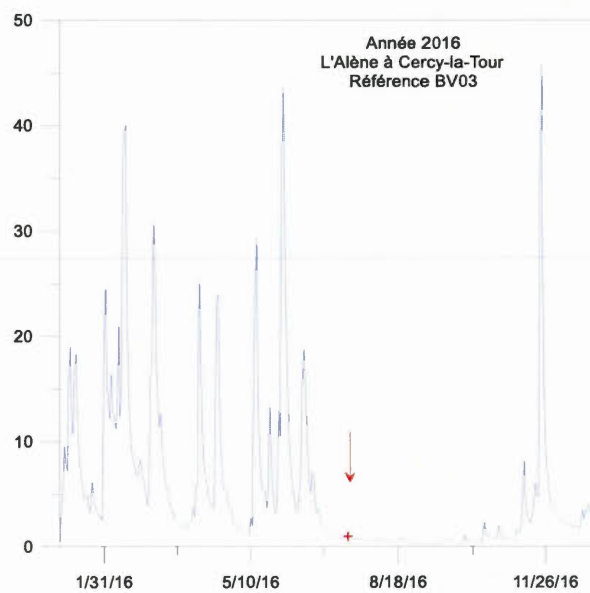
Tableau 15.7 Statistiques descriptives des analyses en uranium selon la lithologie des bassins versants et la période de prélèvement, concentrations en ppb (HE : hautes eaux / BE : basses eaux / rouge : granite / bleu foncé : gneiss / noir : basalte / vert : granite + micaschiste / bleu

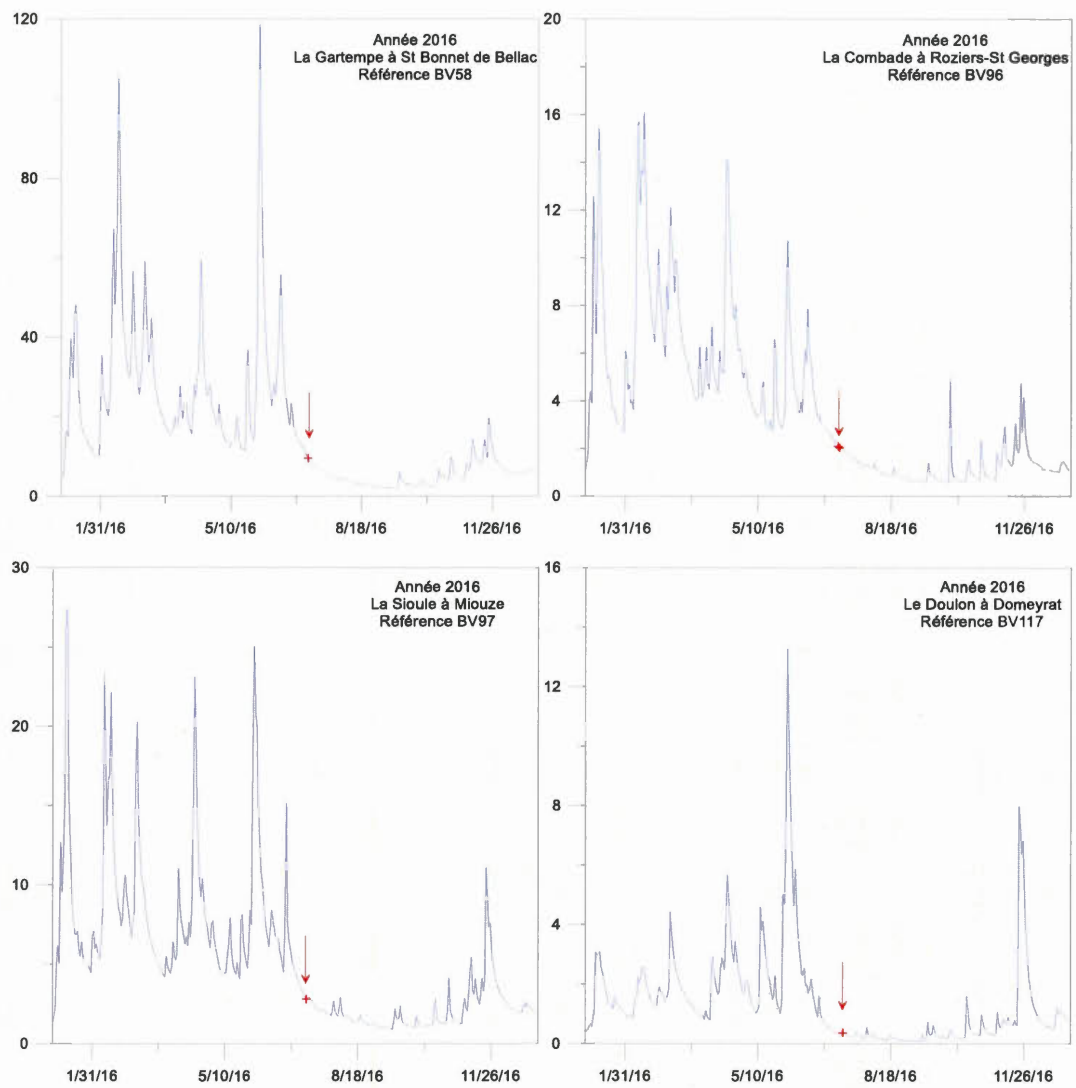
	BV01		BV02		BV03		BV04		BV58	
	HE	BE	HE	BE	HE	BE	HE	BE	HE	BE
Minimum	0.07	0.12	0.17	0.11	0.02	0.02	0.11	0.01	0.32	0.11
Maximum	0.26	0.17	0.18	0.12	0.05	0.04	0.12	0.07	1.39	1.26
Moyenne	0.19	0.15	0.18	0.12	0.03	0.03	0.12	0.04	0.93	0.73
Médiane	0.21	0.15	0.18	0.12	0.03	0.03	0.12	0.04	1.26	0.89
Écart-Type	0.09	0.02	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.52	0.46
Pourcentile 5%	0.09	0.12	0.17	0.11	0.02	0.02	0.11	0.02	0.33	0.14
Pourcentile 95%	0.26	0.16	0.18	0.12	0.04	0.04	0.12	0.07	1.37	1.20
	BV96		BV97		BV117		BV136		BV137	
	HE	BE	HE	BE	HE	BE	HE	BE	HE	BE
Minimum	0.06	0.03	0.00	0.00	0.07	0.03	0.01	0.01	0.05	0.04
Maximum	0.11	0.25	0.04	0.08	0.18	0.13	0.05	0.04	0.27	0.73
Moyenne	0.08	0.09	0.02	0.04	0.10	0.07	0.04	0.03	0.19	0.21
Médiane	0.07	0.06	0.02	0.03	0.08	0.06	0.04	0.03	0.25	0.13
Écart-Type	0.02	0.08	0.02	0.03	0.04	0.03	0.02	0.01	0.10	0.26
Pourcentile 5%	0.06	0.03	0.01	0.01	0.07	0.04	0.01	0.01	0.06	0.05
Pourcentile 95%	0.10	0.20	0.04	0.07	0.16	0.11	0.05	0.03	0.27	0.59

ANNEXE L

DONNÉES HYDROLOGIQUES DES BASSINS VERSANTS
ÉCHANTILLONNÉS LORS DE LA PÉRIODE DE BASSES EAUX







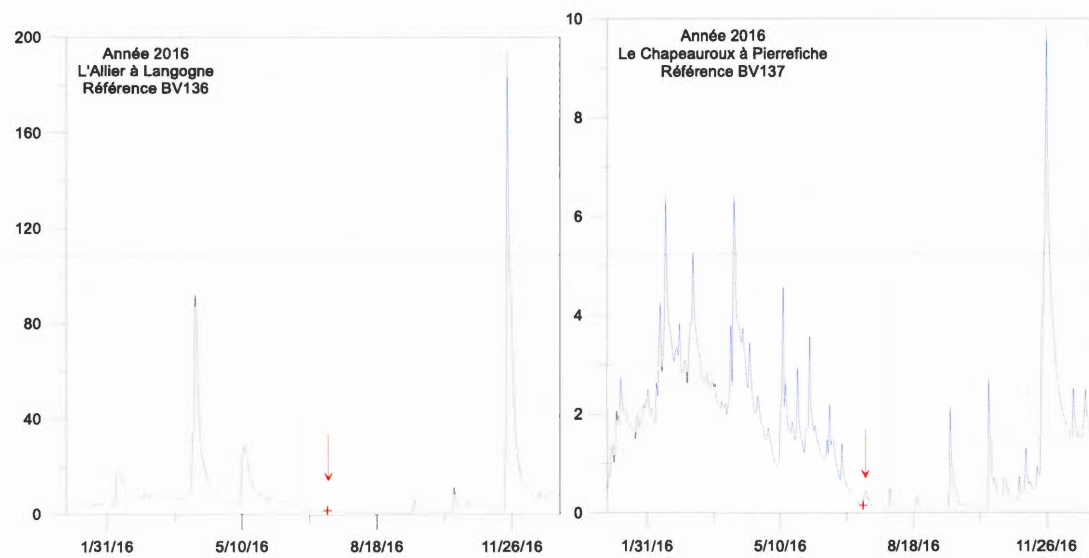


Figure 16.1 Débits des stations référence pour chacun des bassins versants, période d'échantillonnage de basses eaux en rouge (Gassama et al., 2016)

ANNEXE M

DONNÉES ISOTOPIQUES DU PLOMB EN FONCTION DES
LITHOLOGIES DE BASSIN, FOCUS SUR SON ORIGINE GÉOGÉNIQUE

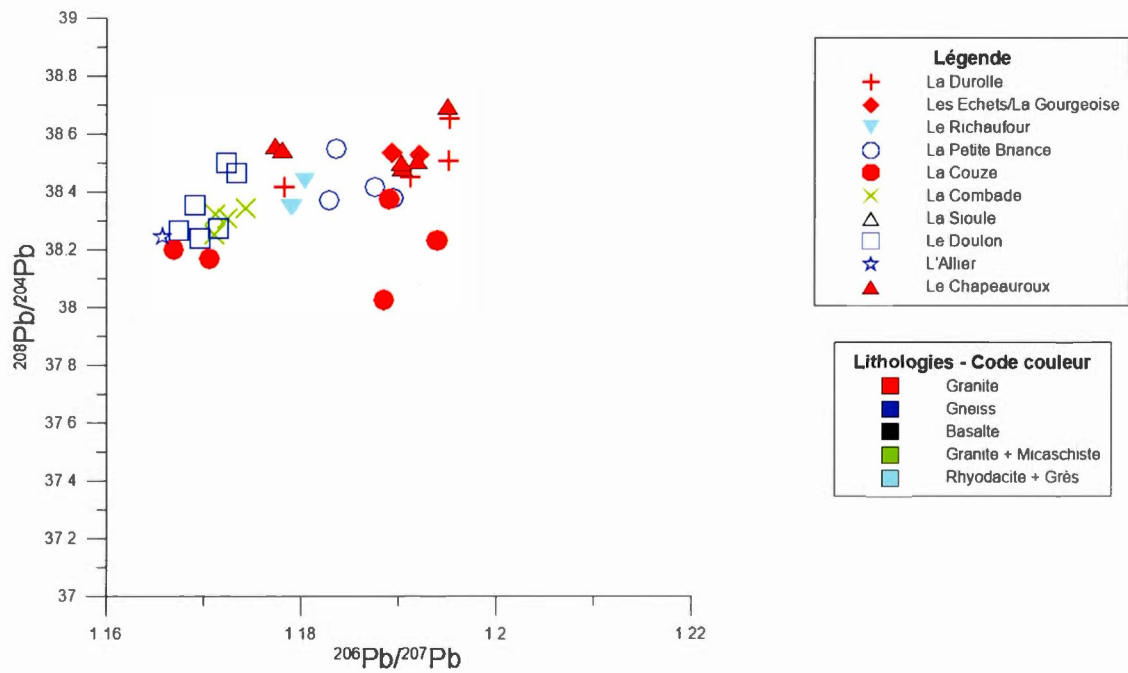


Figure 17.1 Rapport isotopique $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ par rapport au $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ des échantillons d'eaux filtrés, période de hautes eaux

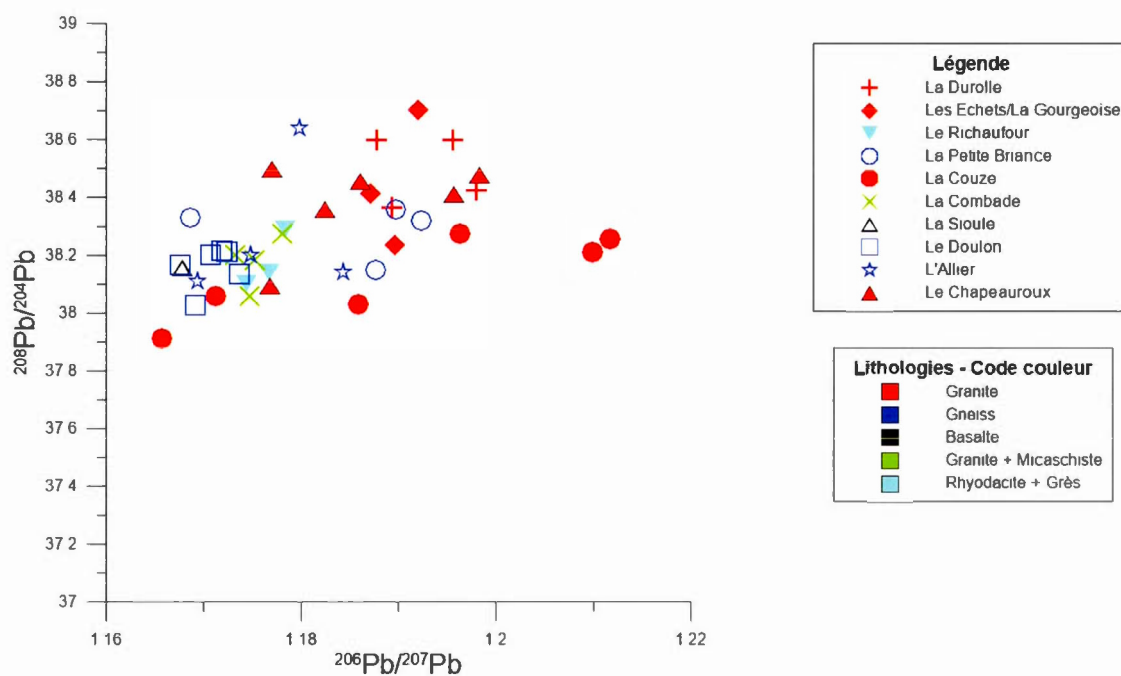


Figure 17.2 Rapport isotopique $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ par rapport au $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ des échantillons d'eaux filtrés, période de basses eaux

ANNEXE N

DONNÉES ISOTOPIQUES DU PLOMB, COMPARAISON DES
RAPPORTS NORMALISÉS AU ^{204}Pb

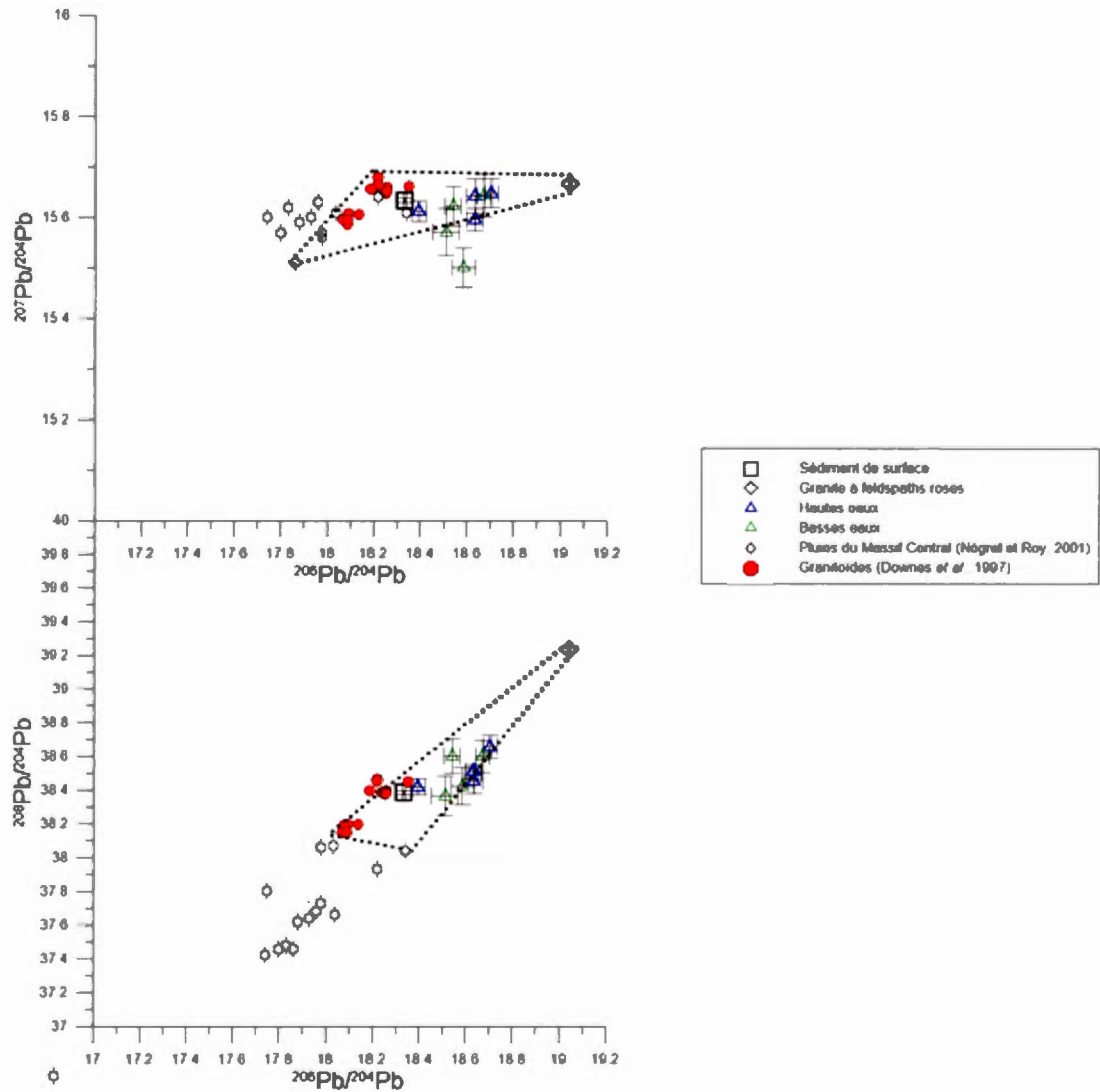


Figure 18.1 Rapports isotopiques $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ par rapport au $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ des échantillons d'eaux filtrés de la Durolle (BV01)

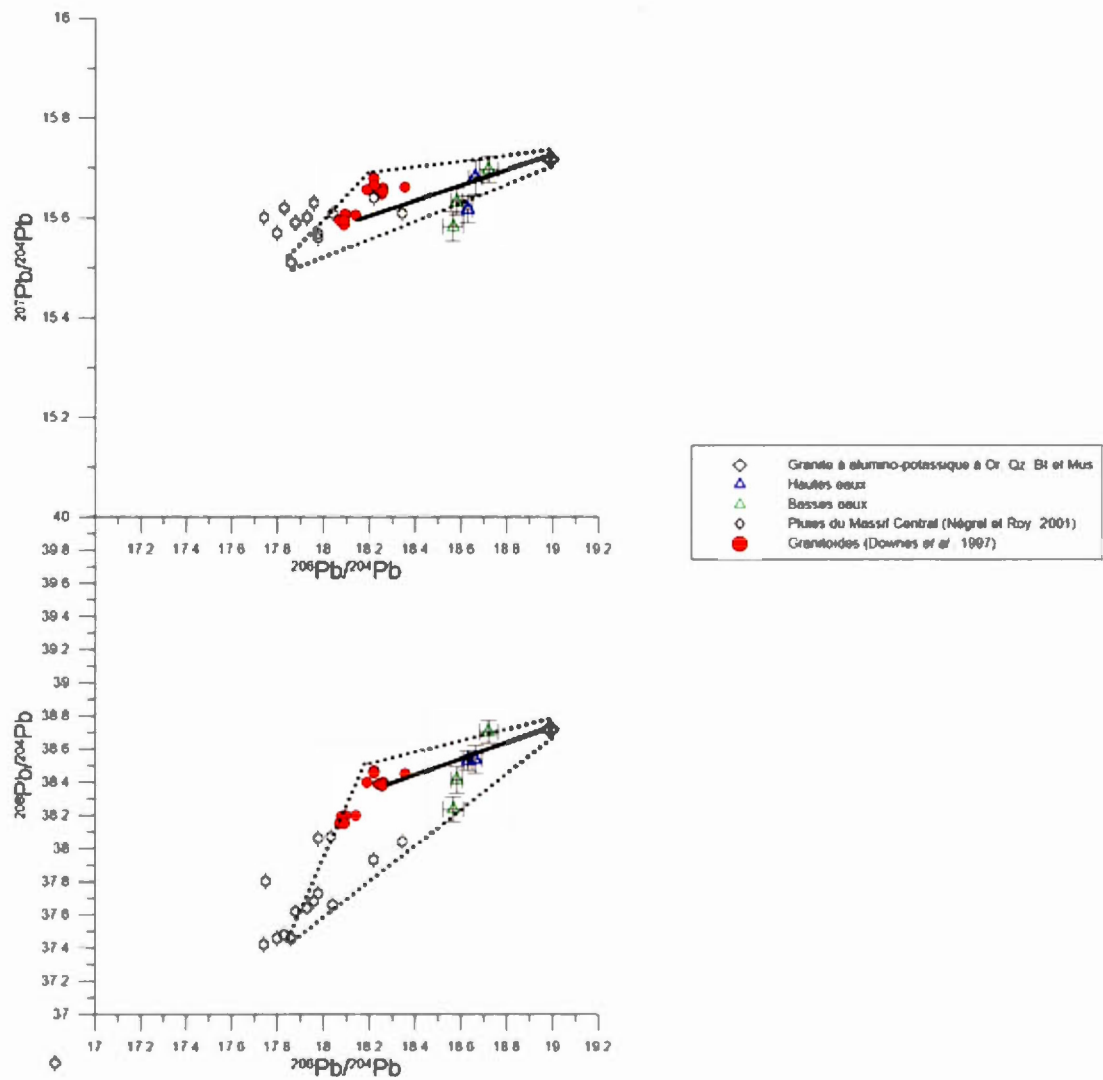


Figure 18.2 Rapports isotopiques $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ par rapport au $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ des échantillons d'eaux filtrés de la Gourgeoise (BV02)

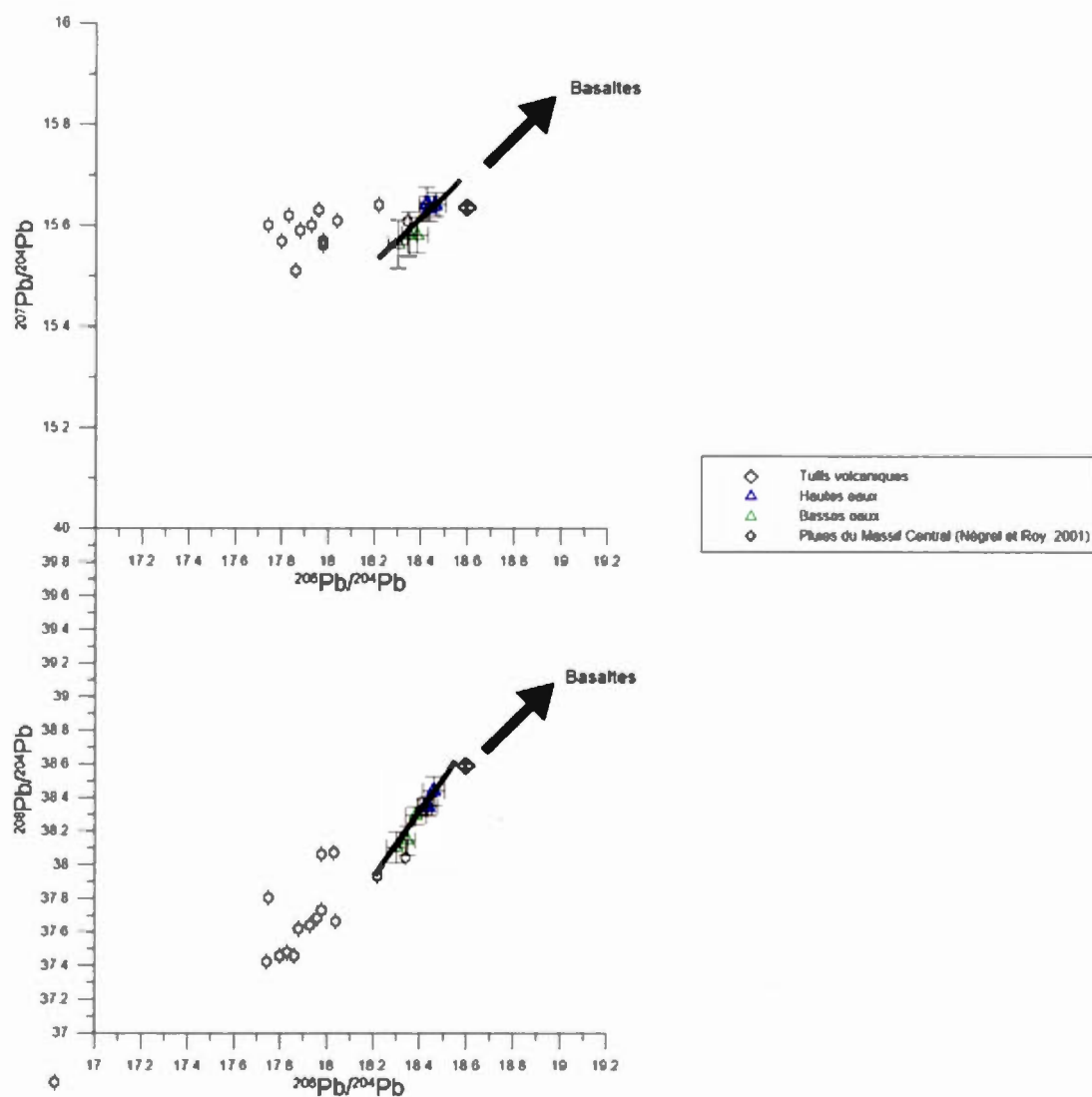


Figure 18.3 Rapports isotopiques $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ par rapport au $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ des échantillons d'eaux filtrés du Richaufour (BV03)

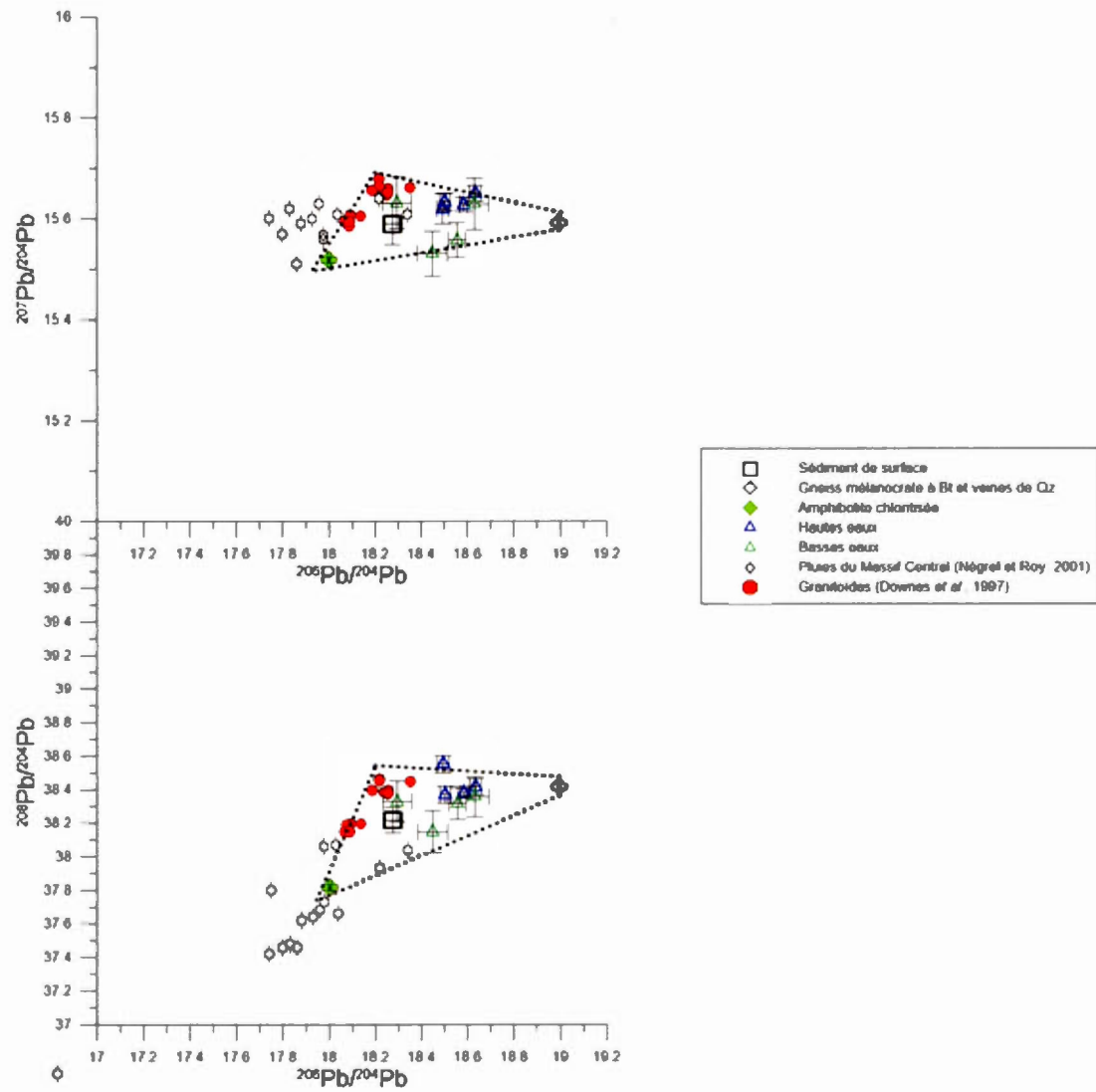


Figure 18.4 Rapports isotopiques $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ par rapport au $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ des échantillons d'eaux filtrés de la Petite Briance (BV04)

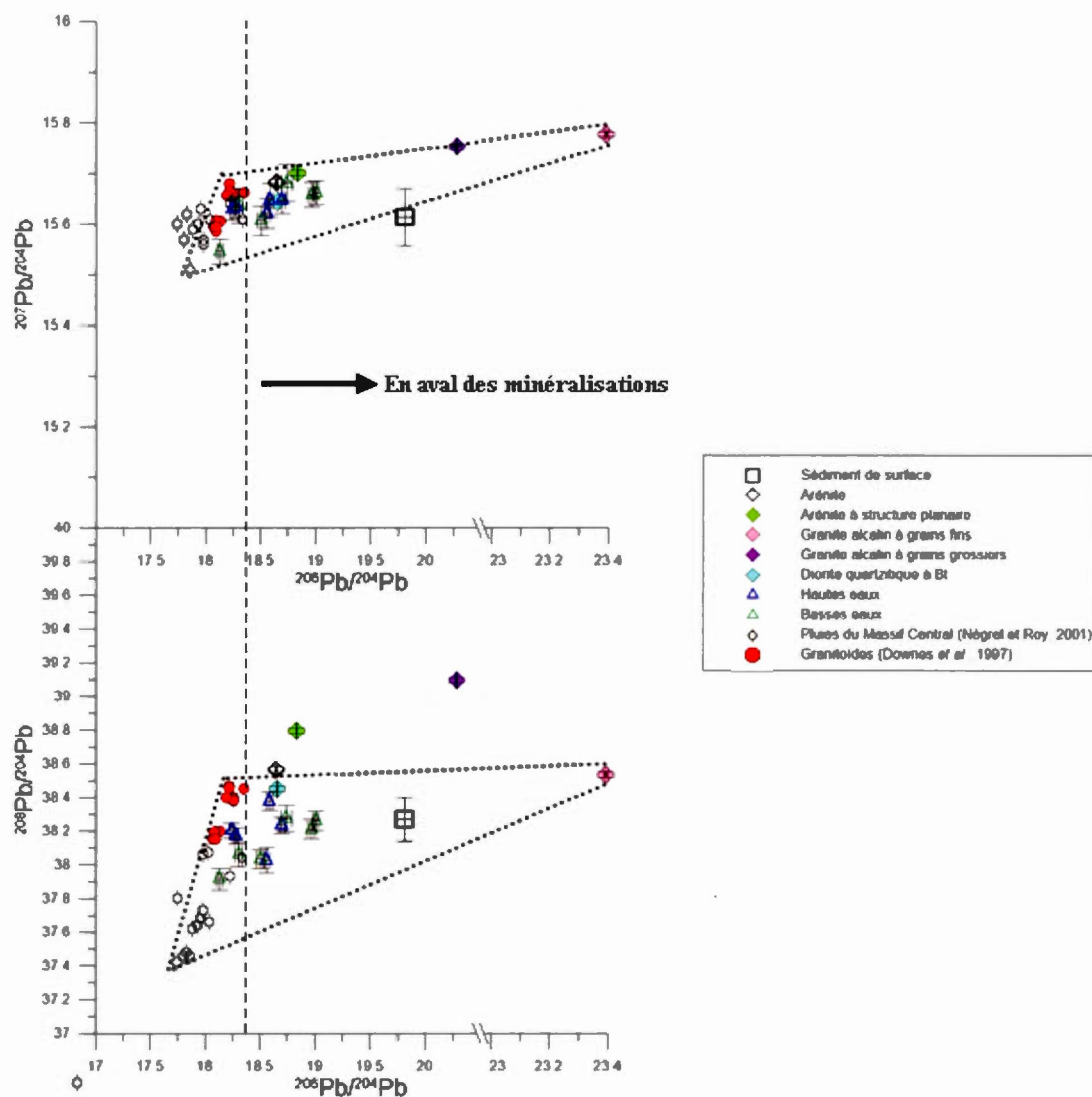


Figure 18.5 Rapports isotopiques $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ par rapport au $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ des échantillons d'eaux filtrés de la Couze (BV58)

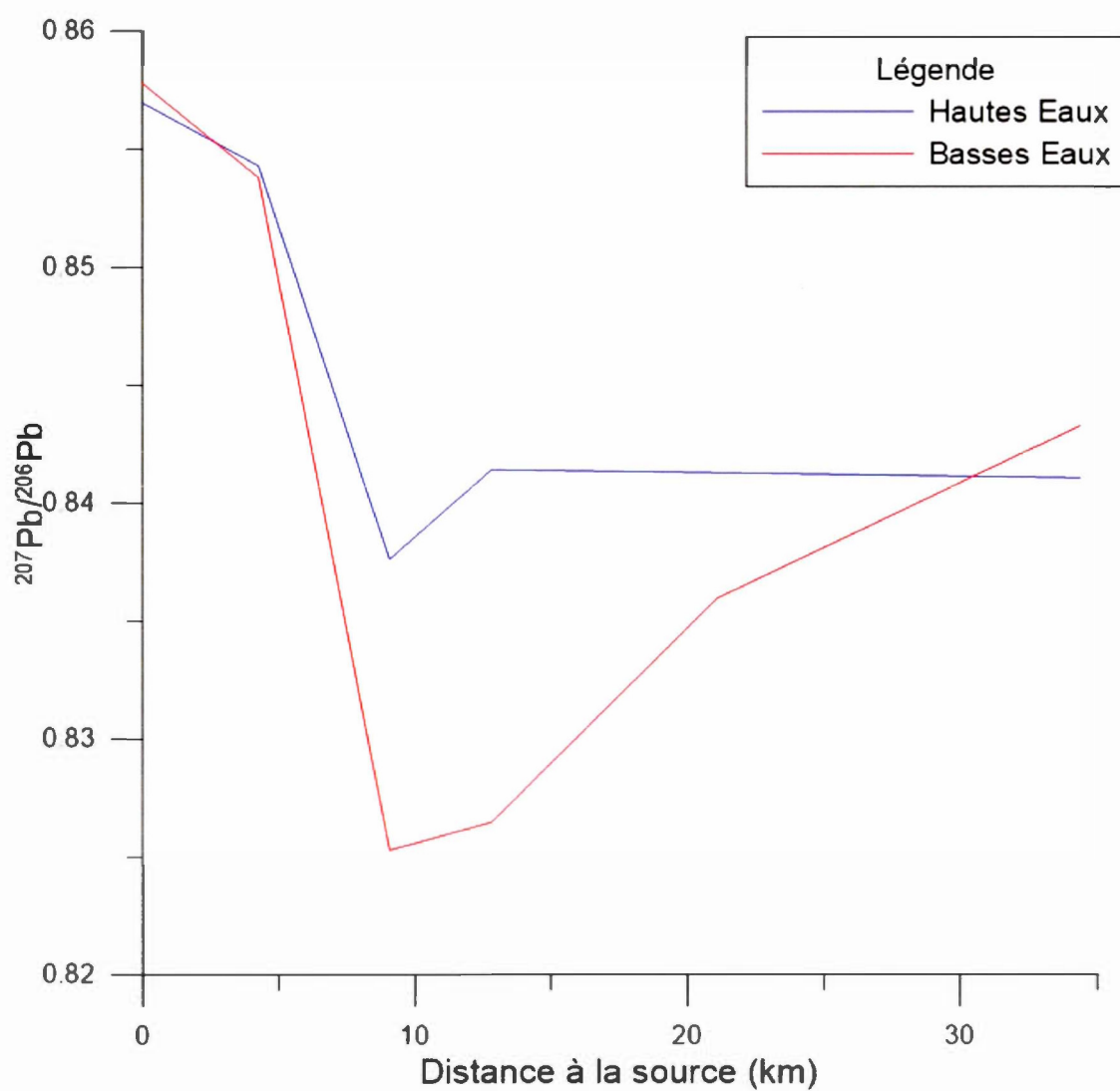


Figure 18.6 Évolution du rapport $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ de l'amont vers l'aval dans les eaux de la Couze (BV58)

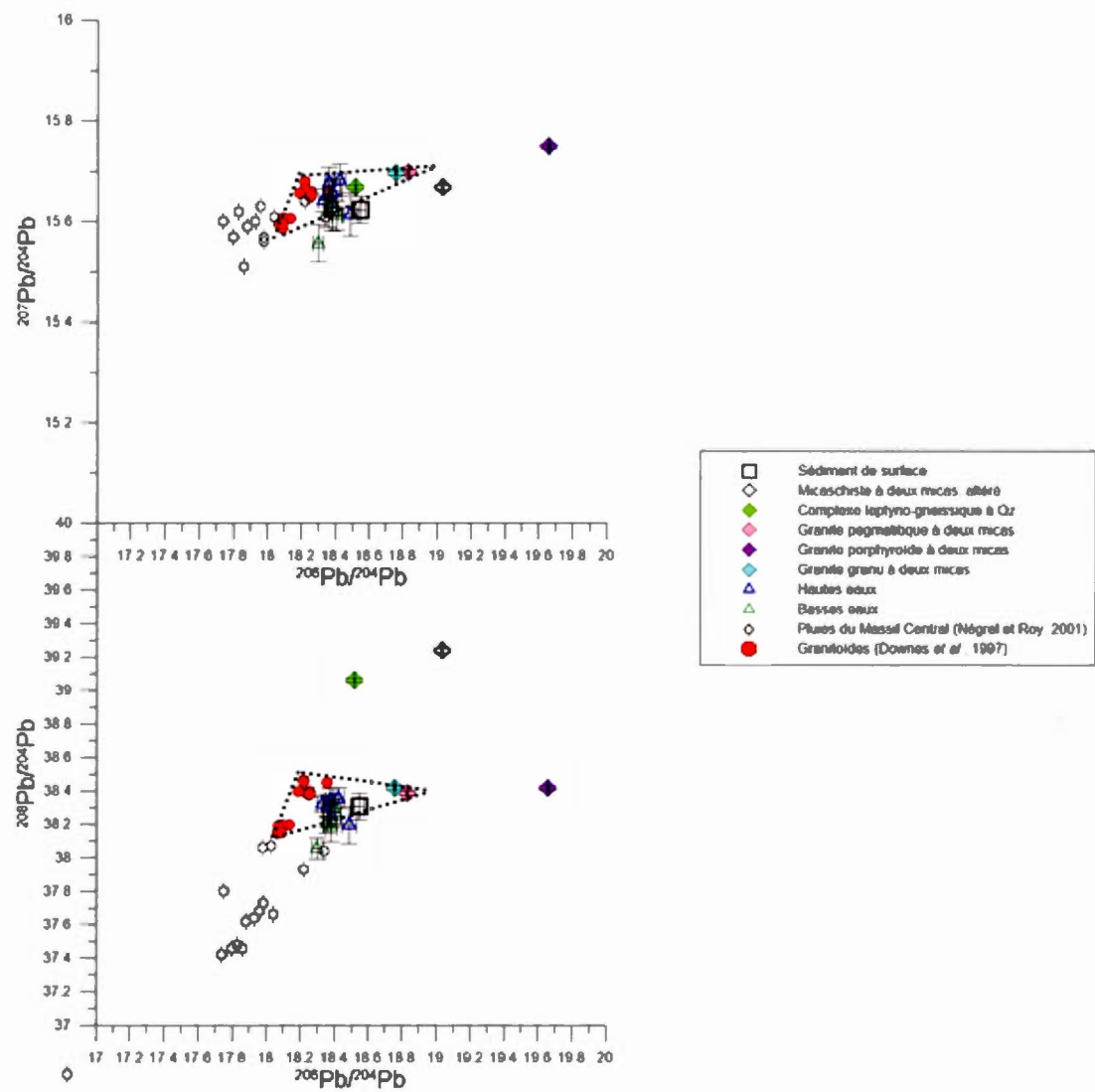


Figure 18.7 Rapports isotopiques $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ par rapport au $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ des échantillons d'eaux de la Combade (BV96)

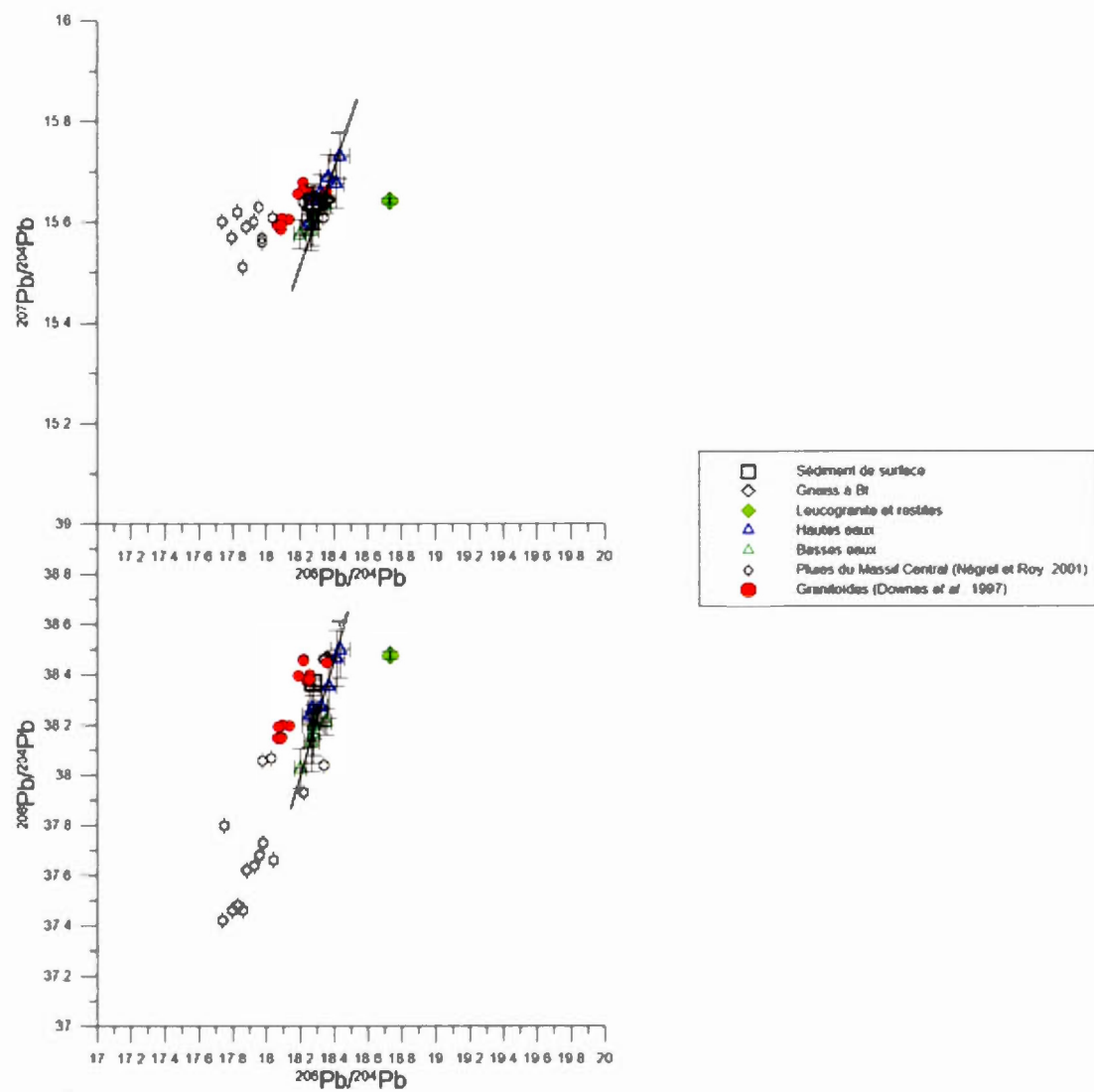


Figure 18.8 Rapports isotopiques $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ par rapport au $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ des échantillons d'eaux du Doulon (BV117)

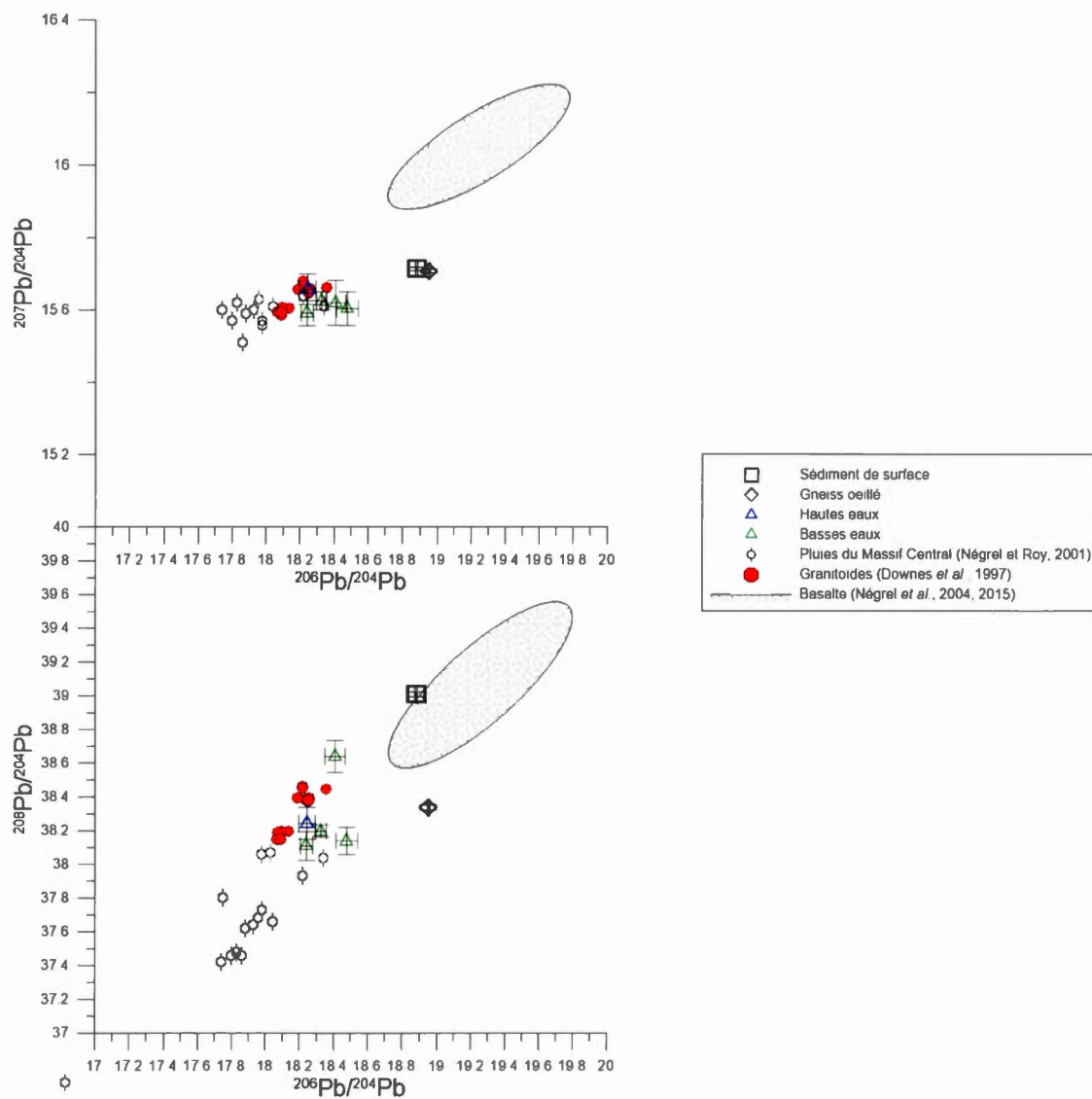


Figure 18.9 Rapports isotopiques $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ par rapport au $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ des échantillons d'eaux de l'Allier (BV136)

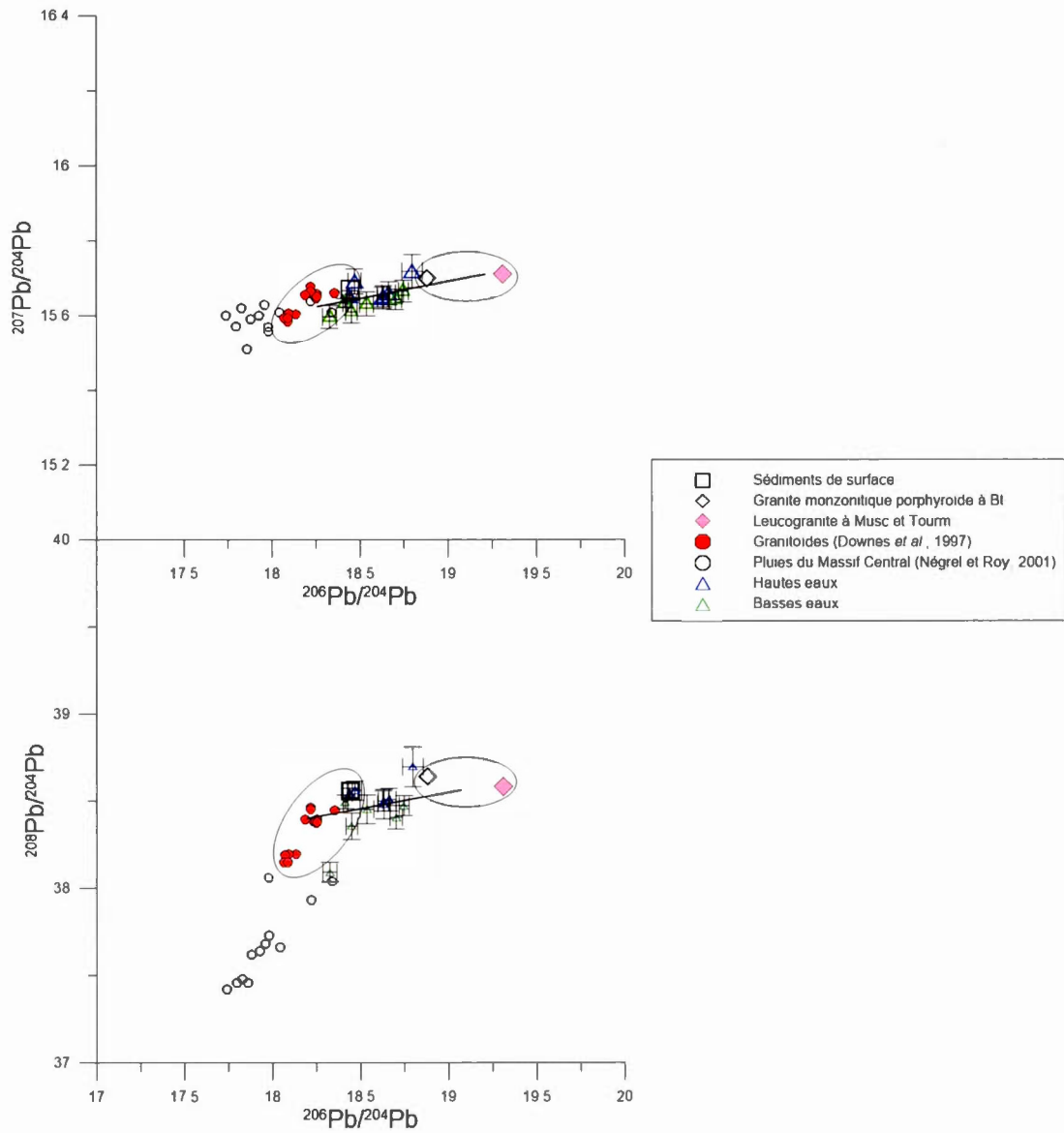


Figure 18.10 Rapports isotopiques $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ par rapport au $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ des échantillons d'eaux du Chapeauroux (BV137)

ANNEXE O

PROTOCOLE DE PURIFICATION PAR COLONNE DE RÉSINE SUIVI
POUR LES ÉCHANTILLONS DE ROCHES ET DE SÉDIMENTS

- Rinçage de la colonne avec un réservoir de H₂O milliQ
- Mise en place de la résine
- Lavage de la résine :
 - Un réservoir de H₂O milliQ
 - Un réservoir de HCl qualité Quartex (Qx) 6N
 - Un réservoir de H₂O milliQ
 - 30 gouttes de HCl qualité Sub-Boiling (SB) 6N
 - 30 gouttes de H₂O milliQ
- Conditionnement de la résine avec 30 gouttes de HBr 0.8N : le plomb sera désormais retenu dans la colonne
- Chargement de l'échantillon solubilisé en HBr 0.8N et centrifugé
- Élution de la matrice de l'échantillon : quatre fois 55 gouttes de HBr 0.8N
- Récupération du plomb dans un bécher en téflon propre : deux fois 10 gouttes puis une fois 100 gouttes de HCl SB 6N

-

BIBLIOGRAPHIE GÉNÉRALE

- Adriano, D. C. (2001). *Trace Elements in Terrestrial Environments: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals* (N. Y. Springer Ed. 2e ed.).
- Ashworth, D., & Alloway, B. (2004). Soil mobility of sewage sludge-derived dissolved organic matter, copper, nickel and zinc. *Environmental Pollution*, 127(1), 137-144.
- Back, W. (1961). Techniques for mapping of hydrochemical facies. *US Geol Surv Prof Pap*, 424, 380-382.
- Back, W. (1966). *Hydrochemical facies and ground-water flow patterns in northern part of Atlantic Coastal Plain* (2330-7102).
- Back, W., & Hanshaw, B. B. (1965). Chemical geohydrology. *Advances in hydroscience*, 2, 49-109.
- Baize, D. (1994). Teneurs totales en "métaux lourds" dans les sols français. Premiers résultats du programme ASPITET. *Le Courrier de l'Environnement de l'INRA*, 22, 37-46.
- Baize, D. (1995). Des sols naturellement chargés en éléments métalliques. *Pour la Science*, 1p.
- Baize, D. (1996). Teneurs totales en cadmium dans les sols français. Fonds géochimiques locaux et contaminations. *Étude des Sols*, 5, 155-157.
- Baize, D. (1997). *Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Références et stratégies d'interprétation* (INRA Ed.).
- Baize, D. (2000). Teneurs totales en "métaux lourds" dans les sols français. Résultats généraux du programme ASPITET. *Le Courrier de l'Environnement de l'INRA*, 39, 39-54.
- Baize, D. (2009). Fonds géochimiques, fonds pédogéochimiques naturels et teneurs agricoles habituelles : définitions et utilités. *Courrier de l'environnement de l'INRA*, 57.
- Baize, D., & Sterckemanb, T. (2001). Of the necessity of knowledge of the natural pedo-geochemical background content in the evaluation of the contamination of soils by trace elements. *The Science of the Total Environment*, 264, 127-139.
- Barnes, H., & Langmuir, D. (1978). Geochemical prospecting handbook for metals and associated elements. *Annual Report AER77-06511 AO2, US National Science Foundation*.

- Blum, A., Barbier, J., Chery, L., & Petelet-Girard, E. (2001). *Contribution à la caractérisation des états de référence géochimique des eaux souterraines. Outils et méthodologie.*
- Blum, A., Chery, L., Barbier, J., Baudry, D., & Petelet-Giraud, E. (2002). Contribution à la caractérisation des états de référence géochimique des eaux souterraines. *Outils et méthodologie. Rapport final, Rapport BRGM RP-51549-FR*, 5.
- Blum, A., Chery, L., Barbier, J., Baudry, D., & Petelet-giraud, E. (2003). Le fonds géochimique naturel des eaux souterraines. État des connaissances et méthodologie. *La Houille Blanche*(2), 120-124.
- Bollhöfer, A., & Rosman, K. J. R. (2000). Isotopic source signatures for atmospheric lead : the Southern Hemisphere. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, 3251-3262.
- Bollhöfer, A., & Rosman, K. J. R. (2001). Isotopic source signatures for atmospheric lead : the Northern Hemisphere. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65, 1727-1740.
- Brenot, A., Gourcy, L., Mascré, C., Pons, A., Blum, A., & Chery, L. (2007). Identification des zones à risque de fond géochimique élevé en éléments traces dans les cours d'eau et les eaux souterraines du bassin Loire - Bretagne. Rapport BRGM/RP-55346-FR. 5 volumes.
- BRGMa. Sigmnesfrance. www.sigmnesfrance.brgm.fr
- BRGMb. Infoterre. www.infoterre.brgm.fr
- Bril, H., Bonhomme, M., Marcoux, E., & Baubron, J. (1991). Ages K/Ar des minéralisations de Brioude-Massiac (W-Au-As-Sb; Pb-Zn), Pontgibaud (Pb-Ag; Sn), et Labessette (As-Pb-Sb-Au): Place de ces districts dans l'évolution géotectonique du Massif central français. *Mineralium Deposita*, 26(3), 189-198.
- Carra, J. S., Kang, H. K., & Infante, P. F. (1980). Occupational Lead Exposure and Cancer. *Science, New Series*, 207(4434), 935-936.
- Carroué, J.-P. (2010). Les richesses minérales de la Loire. *Geosciences*(12), 100-111.
- Casiot, C., Lebrun, S., Morin, G., Bruneel, O., Personné, J., & Elbaz-Poulichet, F. (2005). Sorption and redox processes controlling arsenic fate and transport in a stream impacted by acid mine drainage. *Science of the Total Environment*, 347(1), 122-130.
- Chandesris, A., Canal, J., Bougon, N., & Coquery, M. (2013). Détermination du fond géochimique pour les métaux dissous dans les eaux continentales. Rapport final. *Irstea*, 65 p + Annexes (231 p.).
- Chen, J. B., Busigny, V., Gaillardet, J., Louvat, P., & Wang, Y. N. (2014). Iron isotopes in the Seine River (France): Natural versus anthropogenic sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 128, 128-143.
- Chow, T. J. (1975). Isotope ratios of lead as pollutant source indicators. Isotope ratios as pollutant source and behaviour indicators. *Vienna: IAEA*, 95-107.
- Chow, T. J., & Earl, J. L. (1972). Lead isotopes in North American coals. *Science*, 176, 510-511.

- Chow, T. J., & Johnstone, M. S. (1965). Lead isotopes in gasoline and aerosols of Los Angeles Basin, California. *Science*, 147(502–503).
- CITEPA. (2016). Plomb - Pb.
- Darmendrail, D., Baize, D., Barbier, J., Freyssinet, P., Mouvet, C., Salpéteur, I., & Wavrer, P. (2000). *Fonds géochimique naturel : État des connaissances à l'échelle nationale* (BRGM/RP-50158-FR).
- Doe, B. R., & Stacey, J. S. (1974). The application of lead isotopes to the problem of ore genesis and ore prospect evaluation: a review. *Econ. Geol.*, 69, 405-414.
- Downes, H., Shaw, A., Williamson, B., & Thirlwall, M. (1997). Sr, Nd and Pb (1997) 99–122 Hercynian granodiorites and monzogranites, Massif Central, France. *Chemical Geology*, 136(1-2), 99-122.
- Drahota, P., Mihaljevič, M., Grygar, T., Rohovec, J., & Pertold, Z. (2011). Seasonal variations of Zn, Cu, As and Mo in arsenic-rich stream at the Mokrsko gold deposit, Czech Republic. *Environmental Earth Sciences*, 62(2), 429-441.
- Elbaz-Poulichet, F., Holliger, P., Martin, J. M., & Petit, D. (1986). Stable lead isotope ratios in major French rivers and estuaries. *The Science of the Total Environment*, 54, 61-76.
- Elmi, S., & Babin, C. (2012). *Histoire de la Terre* (Dunod Ed. 6è ed.). Paris: Dunod.
- Ermidou-Pollef, S., Sabatakakis, N., Sdougas, N., & Pollet, S. (2012). Influence of the geochemical environment on fresh water trace element levels in Greece. *Trace Elements and Electrolyte*, 29(2), 127-131.
- Fantoni, D., Brozzo, G., Canepa, M., Cipolli, F., Marini, L., Ottonello, G., & Zuccolini, M. (2002). Natural hexavalent chromium in groundwaters interacting with ophiolitic rocks. *Environmental Geology*, 42(8), 871-882.
- Felja, I., Romić, M., Romić, D., Bakić, H., Pikelj, K., & Juračić, M. (2016). Application of empirical model to predict background metal concentration in mixed carbonate-alumosilicate sediment (Adriatic Sea, Croatia). *Marine Pollution Bulletin*, 106, 190-199.
- Fletcher, I., & Farquhar, R. (1982). The protocontinental nature and regional variability of the Central Metasedimentary Belt of the Grenville Province: lead isotope evidence. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 19(2), 239-253.
- Galuszka, A. (2007). A review of geochemical background concepts and an example using data from Poland. *Environmental Geology*, 52(5), 861-870.
- Garnier, J., Quantin, C., Guimarães, E., & Becquer, T. (2008). Can chromite weathering be a source of Cr in soils? *Mineralogical Magazine*, 72(1), 49-53.
- Gassama, N., Widory, D., Vanhooydonck, P., Curie, F., Morard, A., & Nigris, R. (2016). *Projet Fongéloire : Caractérisation du fond géochimique en métaux traces dans les eaux d'un bassin versant à lithologie contrastée : cas du haut bassin de la Loire (France) - Rapport intermédiaire*.
- Grosbois, C., Meybeck, M., Lestel, L., Lefèvre, I., & Moatar, F. (2012). Severe and contrasted polymetallic contamination patterns (1900-2009) in the Loire River sediments (France). *Science of the Total Environment*, 435-436, 209-305.

- Grosbois, C., Négrel, P., Fouillac, C., & Grimaud, D. (2000). Dissolved load of the Loire River: chemical and isotopic characterization. *Chemical Geology*, 170(1), 179-201.
- Grosbois, C., Négrel, P., Grimaud, D., & Fouillac, C. (2001). An Overview of Dissolved and Suspended Matter Fluxes in the Loire River Basin: Natural and Anthropogenic Inputs. *Aquatic Geochemistry*, 7, 81-105.
- Grousset, F., Quétel, C., Thomas, B., Donard, O., Lambert, C., Guillard, F., & Monaco, A. (1995). Anthropogenic vs. lithogenic origins of trace elements (As, Cd, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Zn) in water column particles: northwestern Mediterranean Sea. *Marine Chemistry*, 48(3-4), 291-310.
- Grousset, F., Quétel, C. R., Thomas, B., Buat-Menard, P., Donard, O. F., & Bucher, A. (1994). Transient Pb isotopic signatures in the western European atmosphere. *Environmental Science & Technology*, 28(9), 1605-1608.
- Güler, C., Thyne, G. D., McCray, J. E., & Turner, K. A. (2002). Evaluation of graphical and multivariate statistical methods for classification of water chemistry data. *Hydrogeology journal*, 10(4), 455-474.
- Hansmann, W., & Köppel, V. (2000). Lead-isotopes as tracers of pollutants in soils. *Chemical Geology*, 171, 123-144.
- Heikkinen, P. M., & Räsänen, M. L. (2008). Mineralogical and geochemical alteration of Hitura sulphide mine tailings with emphasis on nickel mobility and retention. *Journal of Geochemical Exploration*, 97(1), 1-20.
- Hudson-Edwards, K. A. (2003). Sources, mineralogy, chemistry and fate of heavy metal-bearing particles in mining-affected river systems. *Mineralogical Magazine*, 67(2), 205-217.
- IRSN. (2015). Rapport IRSN/PRP-ENV/SERIS/2015-004 - Valeur Guide Environnementale (VGE) et valeurs de référence spécifiques (QS) pour l'uranium : synthèse et éléments pour l'application aux douces françaises.
- Jarva, J., Tarvainen, T., Reinikainen, J., & Eklund, M. (2010). TAPIR — Finnish national geochemical baseline database. *Science of the Total Environment*, 408, 4385-4395.
- Johnson, J. W., Oelkers, E. H., & Helgeson, H. C. (1992). SUPCRT92: a software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000°C. *Computers & Geosciences*, 18, 899-947.
- Karmegam, U., Chidambaram, S., Prasanna, M. V., Sasidhar, P., Manikandan, S., Johnsonbabu, G., Dheivanayaki, V., Paramaguru, P., Manivannan, R., Srinivasamoorthy, K., & Anandhan, P. (2011). A study on the mixing proportion in groundwater samples by using Piper diagram and Phreeqc model. *Chinese Journal of Geochemistry*, 30(4), 490. doi:10.1007/s11631-011-0533-3
- Khaska, M., Le Gal La Salle, C., Verdoux, P., & Boutin, R. (2015). Tracking natural and anthropogenic origins of dissolved arsenic during surface and

- groundwater interaction in a post-closure mining context: Isotopic constraints. *Journal of Contaminant Hydrology*, 177-178, 122–135.
- Komárek, M., Vojtěch, E., Chrastný, V., & Mihaljevič, M. (2007). Lead isotopes in environmental sciences : A review. *Environment International*, 34, 562–577.
- Lambert, A. (2005). *Les données géochimiques et alluvionnaires de l'Inventaire minier du territoire national. Constitution d'une base de données exhaustive. Rapport final.*
- Leduc, C., Husson, Y., & Viallefond, L. (1996). *Atlas géochimique des éléments métalliques sur le bassin Loire-Bretagne* (Rap. BRGM N 2234).
- Levitan, D., Schreiber, M., Seal, R., Bodnar, R., & Aylor Jr, J. (2014). Developing protocols for geochemical baseline studies: An example from the Coles Hill uranium deposit, Virginia, USA. *Applied Geochemistry*, 43, 88–100.
- Lewin, J., Bradley, S. B., & Macklin, M. G. (1983). Historical valley alluviation in mid-Wales. *Geological Journal*, 18, 331-350.
- Lilli, M. A., Moraetis, D., Nikolaidis, N. P., Karatzas, G. P., & Kalogerakis, N. (2015). Characterization and mobility of geogenic chromium in soils and river bed sediments of Asopos basin. *Journal of hazardous materials*, 281, 12-19.
- Lions, J., & Blum, A. (2015). Caractérisation des fonds géochimiques des cours d'eau et des eaux souterraines de Guyane. Rapport final. *BRGM/RP-63670-FR*, 115p.
- Manhes, G., Minster, J. F., & Allègre, C. J. (1978). Comparative uraniumthorium-lead and rubidium-strontium study of the Saint Sèverin amphoterite: consequences for early solar system chronology. *Earth and Planetary Science Letters*, 39, 14-24.
- Marcoux, E., & Bril, H. (1986). Héritage et sources des métaux d'après la géochimie isotopique du plomb. *Mineral Deposita*, 21, 35-43.
- Martinez, C., & Motto, H. (2000). Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils. *Environmental Pollution*, 107(1), 153-158.
- Matschullat, J., Ottenstein, N. R., & Reinmann, C. (2000). Geochemical background — can we calculate it? *Environ Geol*, 39, 990-1000.
- Matte, P. (2001). The Variscan collage and orogeny (480-290 Ma) and the tectonic definition of the Armorica microplate : a review. *Terra Nova*, 13, 122-128.
- Mazzuca, M. (2012). Identification des liens entre les niveaux d'imprégnation de la population au plomb et le plomb présent dans l'environnement. *Bulletin de veille scientifique DE L'ANSES, Santé / Environnement / Travail*, 17.
- Michon, L. (2000). *Dynamique de l'extension continentale, application au Rift Ouest Européen par l'étude de la province du Massif Central*. (Ph.D), Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand,
- Millot, R., & Desautly, A. M. (2014). *Projet ISOP : Recherche méthodologique pour l'identification des sources de polluants métalliques sur le bassin Loire-Bretagne. Rapport final.* (BRGM/RP-63717-FR).
- Moen, J. (1988). Soil protection in the Netherlands. *Contaminated soils*, 1495-1503.

- Moen, J., Cornet, J., & Evers, C. (1986). Soil protection and remedial actions : criteria for decision making and standardization of requirements. *Contaminated soils*, 441-448.
- Monna, F., Lancelot, J., Croudace, I. W., Cundy, A. B., & Lewis, J. T. (1997). Pb isotopic composition of airborne particulate material from France and the southern United Kingdom: implications for Pb pollution sources in urban areas. *Environmental Science & Technology*, 31(8), 2277-2286.
- Monna, F., Othman, D. B., & Luck, J. (1995). Pb isotopes and Pb, Zn and Cd concentrations in the rivers feeding a coastal pond (Thau, southern France): constraints on the origin (s) and flux (es) of metals. *Science of the Total Environment*, 166(1-3), 19-34.
- Négre, P., Grosbois, C., & Kloppmann, W. (2000). The labile fraction of suspended matters in the Loire river (France) : multi-element chemistry and isotopic (Rb-Sr and C-O) systematics. *Chem. Geol.*, 166(271-285).
- Négre, P., Kloppmann, W., Garcin, M., & Giot, D. (2004). Lead isotope signatures of Holocene fluvial sediments from the Loire river valley. *Applied Geochemistry*, 19, 957-972.
- Négre, P., & Petelet-Giraud, E. (2012). Isotopic evidence of lead sources in Loire River sediment. *Applied Geochemistry*, 27(2019-2030).
- Négre, P., Petelet-Giraud, E., Guerrot, C., & Millot, R. (2015). Lead isotopes tracing weathering and atmospheric deposition in a small volcanic catchment. *Comptes Rendus Geoscience*, 347(5), 236-246.
- Négre, P., & Roy, S. (2002). Investigating the sources of the labile fraction in sediments from silicate-drained rocks using trace elements, and strontium and lead isotopes. *The Science of the Total Environment*, 298, 163-181.
- Newman, K., & Georg, R. B. (2012). The measurement of Pb isotope ratios in sub-ng quantities by fast scanning single collector sector field-ICP-MS. *Chemical Geology*, 304-305, 151-157.
- Nicolli, H. B., Suriano, J. M., Gomez Peral, M. A., Ferpozzi, L. H., & Baleani, O. A. (1989). Groundwater contamination with arsenic and other trace elements in an area of the Pampa, Province of Córdoba, Argentina. *Environmental Geology*, 14(1), 3-16.
- Nordstrom, D. K. (2011). Hydrogeochemical processes governing the origin, transport and fate of major and trace elements from mine wastes and mineralized rock to surface waters. *Applied Geochemistry*, 26, 1777-1791.
- Nriagu, J. O. (1990). The rise and fall of leaded gasoline. *Science of the Total Environment*, 92, 13-28.
- Nriagu, J. O., & Pacyna, J. M. (1988). Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, 333, 134-139.
- Oze, C., Fendorf, S., Bird, D. K., & Coleman, R. G. (2004). Chromium geochemistry of serpentine soils. *International Geology Review*, 46(2), 97-126.
- Pardo, I., Poikane, S., & Bonne, W. (2011). Revision of the consistency in Reference Criteria application in the Phase I of the European Inter calibration exercise.

- Rapport final EUR 24843 EN – 2011. *Rapport final EUR 24843 EN – 2011, JRC Scientific and Technical Report*, 94p.
- Perner, K., Leipe, T., Dellwig, O., Kuijpers, A., Mikkelsen, N., Andersen, T. J., & Harff, J. (2010). Contamination of arctic Fjord sediments by Pb–Zn mining at Maarmorilik in central West Greenland. *Marine Pollution Bulletin*, 60, 1065–1073.
- Piper, A. M. (1944). A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 25(6), 914-928.
- Potot, C., Féraud, G., Schärer, U., Barats, A., Gaël Durrieu, G., Le Poupon, C., Travi, Y., & Simler, R. (2012). Groundwater and river baseline quality using major, trace elements, organic carbon and Sr–Pb–O isotopes in a Mediterranean catchment: The case of the Lower Var Valley (south-eastern France). *Journal of Hydrology*, 472-473, 126-147.
- Pourbaix, M. (1974). Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions.
- Reaves, G., & Berrow, M. (1984). Total lead concentrations in scottish soils. *Geoderma*, 32, 1-8.
- Renner, R. (1995). When is Lead a Health Risk ? *Environ. Sci. Technol.*, 29(6), 256-261.
- Richards, J. R. (1963). Isotopic composition of Australian leads—III Northwestern Queensland and the Northern Territory—A reconnaissance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 27(3), 217-240.
- Roy, S., & Négrel, P. (2001). A Pb isotope and trace element study of rainwater from the Massif Central (France). *Science of the Total Environment*, 277(1), 225-239.
- Shah, M., Iqbal, J., Shaheen, N., Khan, N., Choudhary, M., & Akhter, G. (2012). Assessment of background levels of trace metals in water and soil from a remote region of Himalaya. *Environ Monit Assess*(184), 1243–1252.
- Sharma, R. K., Agrawal, M., & Marshall, F. M. (2008). Heavy metal (Cu, Zn, Cd and Pb) contamination of vegetables in urban India : A case study in Varanasi. *Environmental Pollution*, 154, 254-263.
- Shirahata, H., Elias, R. W., Patterson, C., & Koide, M. (1980). Chronological variations in concentrations and isotopic compositions of anthropogenic atmospheric lead in sediments of a remote subalpine pond. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(2), 149-162.
- Smedley, P., & Kinniburgh, D. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17(5), 517-568.
- Smedley, P., Nicolli, H., Macdonald, D., Barros, A., & Tullio, J. (2002). Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina. *Applied Geochemistry*, 17(3), 259-284.

- Stroop, D. M., Dietrich, K. N., Hunt, A. N., Suddendorf, L. R., & Giangiacomo, M. (2002). Lead-Based Paint Health Risk Assessment in Dependent Children Living in Military House. *Public health reports*, 117(5), 446-452.
- Takeno, N. (2005). Atlas of Eh-pH diagrams. *Geological survey of Japan open file report*, 419, 102.
- Tatsumoto, M., & Patterson, C. C. (1963). Concentrations of common lead in some Atlantic and Mediterranean waters and in snow. *Nature*, 199(4891), 350-352.
- Taylor, M. P., & Lewin, J. (1996). River behavior and Holocene alluviation: the river Severn at Welshpool, Mid-Wales, U.K. . *Earth Surface Processes and Landforms*, 21, 77-91.
- Véron, A., Flament, P., Bertho, M. L., Alleman, L., Flegat, R., & Hamelin, B. (1999). Isotopic evidence of pollutant lead sources in Northwestern France. *Atmospheric Environment*, 33(20), 3377-3388.
- Veyseyre, A. M., Bollhöfer, A. F., Rosman, K. J. R., Ferrari, C. P., & Boutron, C. F. (2001). Tracing the Origin of Pollution in French Alpine Snow and Aerosols Using Lead Isotopic Ratios. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 4463-4469.
- Vitrac, A. M., Albarede, F., & Allègre, C. J. (1981). Lead isotopic composition of Hercynian granitic K-feldspars constrains continental genesis.
- Von Gunten, H. R., Sturm, M., & Moser, R. N. (1997). 200-Year Record of Metals in Lake Sediments and Natural Background Concentrations. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2193-2197.
- Woodhead, J., Hellstrom, J., Maas, R., Drysdale, R., Zanchetta, G., Devine, P., & Taylor, E. (2006). U/Pb geochronology of speleothems by MC-ICPMS. *Quaternary Geochronology*, 1, 208-221.
- Zgłobicki, W., Lata, L., Plak, A., & Reszka, M. (2011). Geochemical and statistical approach to evaluate background concentrations of Cd, Cu, Pb and Zn (case study: Eastern Poland). *Environ Earth Sci*, 62, 347-355.
- Zhang, H. B., Luo, Y. M., Wong, M. H., Zhao, Q. G., & Zhang, G. L. (2007). Defining the geochemical baseline: a case of Hong Kong soils. *Environ Geol*, 52, 843-851.