

Estimation des fonds géochimiques en éléments traces des eaux de surface continentales et des eaux souterraines: cahier des charges pour l'analyse et le prélèvement Version 0

Rapport final

BRGM/RP-56835-FR
Décembre 2008

Étude réalisée dans le cadre des projets
de Service public du BRGM 2008

JP. Ghestem, C. Crouzet, N. Girardot
avec la collaboration de M. Coquery (CEMAGREF)



Vérificateur :

Nom : L. CHERY

Date : 26/01/09

Signature :

Approbateur :

Nom : S. ROY

Date : 02/02/09

Signature :

En l'absence de signature, notamment pour les rapports diffusés en version numérique,
l'original signé est disponible aux Archives du BRGM.

Le système de management de la qualité du BRGM est certifié AFAQ ISO 9001:2000.



Mots clés : métaux ; éléments traces ; fond géochimique ; eaux ; analyse ; échantillonnage.

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

GHESTEM JP, CROUZET C, GIRARDOT N. (2008), Estimation des fonds géochimiques en éléments traces des eaux de surface continentales et des eaux souterraines : cahier des charges pour l'analyse et le prélèvement. Version 0, BRGM/RP-56835-FR, 44 p, 6 Tableaux, 1 Annexe.

© BRGM, 2008, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Synthèse

La Directive Cadre Européenne sur l'eau 2000/60/CE [1] fixe aux états membres un objectif d'atteinte du bon état des masses d'eau européennes pour 2015. Ce bon état est défini notamment à partir de valeurs seuils à ne pas dépasser pour les concentrations d'un certain nombre de polluants. Pour les eaux superficielles la Directive 2008/105/EC (du 16/12/2008) en cours de publication [2] donne, pour les polluants prioritaires, ces normes de qualité environnementales (NQE). Pour les eaux souterraines, la directive fille 2006/118/CE [8] impose aux états membres de fixer leurs propres valeurs seuils en prenant en compte l'absence d'impact de ces eaux sur les eaux de surface et sur les utilisations futures.

Etablir des valeurs seuils pour les métaux et pour certain autres éléments n'est pas toujours facile car dans certains contextes géologiques, ces « éléments » se trouvent naturellement à des concentrations non négligeables dans les masses d'eau. La directive 2008/105/EC [2] ainsi que la circulaire française DCD 2007/23 [3] autorisent la prise en compte de la concentration « naturelle » de l'élément pour la région considérée dans la définition des valeurs seuils environnementales.

En France, le BRGM a réalisé une synthèse sur les concentrations de fond géochimique. Cette synthèse a établi des cartographies de zones à risque de fond géochimique élevé en éléments traces dans les cours d'eau et les eaux souterraines à partir des données existantes. Parmi les conclusions de ces rapports, il ressort notamment la difficulté d'interpréter des données de qualité très inégale, non adaptées à l'objectif de définition des fonds géochimiques, et la nécessité d'acquérir de nouvelles données.

Ce rapport, établi dans le cadre du programme de travail AQUAREF 2008 et de la convention de partenariat ONEMA-BRGM 2008, est la première version d'un cahier des charges pour l'échantillonnage et l'analyse des éléments traces en vue d'acquérir des données pour définir les fonds géochimiques. Il concerne les eaux de surface continentales et les eaux souterraines.

Les étapes critiques de l'échantillonnage sont précisées. Elles incluent notamment des exigences en termes de :

- Maîtrise des contaminations et des blancs de terrain (matériel, flaconnage, filtres, ...).
- Conditionnement des échantillons sur le terrain (filtration, agent de conservation, transport, ...).
- Traçabilité et contrôles qualité.

Pour l'analyse, les exigences concernent :

- Les limites de quantification à atteindre.
- La méthode utilisée (sans être une exigence stricte pour tous les éléments à doser, l'utilisation de la technique ICPMS est très fortement recommandée).
- Les précautions indispensables à respecter et les contrôles qualité.

Le rapport précise également les exigences en termes d'assurance qualité et préconise la rédaction par le prestataire d'un plan d'assurance qualité qui détaillera les protocoles et les méthodes qui seront appliqués en réponse aux exigences du cahier des charges.

Sommaire

1. Introduction	7
1.1. CADRE DU RAPPORT.....	7
1.2. CONTEXTE ET OBJECTIF	7
2. Cadre général des études	11
2.1. LISTE DES ELEMENTS	11
2.2. AUTRES ELEMENTS POUR L'INTERPRETATION	14
2.3. SUPPORT ET FRACTION A ANALYSER.....	15
2.4. DEFINITION DES SITES.....	15
2.5. PERIODE ET FREQUENCE D'ECHANTILLONNAGE.....	16
3. Les problèmes de contamination	17
4. Echantillonnage des eaux souterraines et des eaux de surface	21
4.1. REFERENTIEL	21
4.1.1. Eaux souterraines.....	21
4.1.2. Eaux de surface.....	21
4.2. MATERIELS DE PRELEVEMENT	21
4.2.1. Eaux souterraines.....	22
4.2.2. Eaux de surface.....	22
4.3. ECHANTILLONNAGE	22
4.3.1. Eaux souterraines.....	22
4.3.2. Eaux de surface.....	23
4.4. MESURE DES PARAMETRES PHYSICO CHIMIQUES.....	23
4.4.1. Eaux souterraines.....	23
4.4.2. Eaux de surface.....	24
4.5. FILTRATION DE L'ECHANTILLON.....	24
4.6. FLACONNAGE	25

4.7. CONDITIONNEMENT	26
4.7.1. Conservation des échantillons	26
4.7.2. Traçabilité des opérations et mesures	26
4.7.3. Contrôles qualité	28
5. Performances des méthodes analytiques	29
5.1. LIMITES DE QUANTIFICATION EXIGEES	29
5.2. METHODES D'ANALYSE	31
5.3. CONTROLES QUALITE.....	32
6. Assurance qualité	33
7. Données à fournir.....	35
8. Conclusions.....	37
9. Bibliographie	39

Table des illustrations

Tableau 1 : Valeurs des normes de qualité environnementale provisoires des « eaux de surface continentales » pour les éléments traces ne figurant pas dans la liste des substances prioritaires (circulaire DCE 2007/23 [3]).	12
Tableau 2 : Valeurs des normes de qualité environnementale provisoires pour les métaux de la liste des substances prioritaires [3].	12
Tableau 3 : Valeurs des normes de qualité environnementale pour les métaux de la liste des substances prioritaires (d'après [2])	13
Tableau 4 : Valeurs des limites ou références de qualité pour F, Al, Mn et Fe pour les eaux destinées à la consommation humaine (arrêté du 11/01/2007 [7])	13
Tableau 5 : Concentrations internationalement acceptées de Pb, Hg, Ni, Cu et Zn dissous dans l'eau de mer en fonction du temps (d'après [11]).	17
Tableau 6 : Limites de quantification proposées dans le cadre de ce cahier des charges. (1) valeurs inférieures à NQE/5 mais accessibles sans contraintes excessives pour l'échantillonnage ou l'analyse.....	30

Table des annexes

Annexe 1.....	41
---------------	----

1. Introduction

1.1. CADRE DU RAPPORT

Ce rapport a été élaboré dans le cadre du programme d'activité d'AQUAREF pour l'année 2008 et dans le cadre de la convention de partenariat ONEMA-BRGM 2008.

Il a pour objectif d'établir un cahier des charges (incluant prélèvement et analyse) en vue de la réalisation de campagnes d'acquisition de données pour définir les valeurs de fond géochimique pour les métaux dans les eaux de surface continentales et les eaux souterraines.

Ces valeurs de fond géochimique entrent dans la définition des valeurs seuils permettant de définir le bon état des eaux de surface notamment mais aussi des eaux souterraines.

Des discussions sont nécessaires au niveau français ou européen pour la conception de futurs programmes d'acquisition de données pour l'estimation du fond géochimique. Ces discussions pourraient avoir un impact sur les exigences en termes d'échantillonnage et d'analyse. Ce cahier des charges constitue donc une version 0 qui pourra être modifiée en fonction des conclusions de ces discussions.

1.2. CONTEXTE ET OBJECTIF

Dans le cadre de l'application de la Directive Cadre sur l'Eau [1], l'évaluation du bon état chimique des masses d'eau nécessite de bien connaître, dans la mesure du possible, les « états de référence » ou « fonds géochimiques naturels » de manière à distinguer les éléments traces naturellement présents dans le milieu de ceux qui résultent des activités humaines.

L'arrêté du 17 décembre 2008 établissant les critères d'évaluation et les modalités de détermination de l'état des eaux souterraines et des tendances significatives et durables de dégradation de l'état chimique des eaux souterraines [16] définit le « fond géochimique » comme « une concentration d'une substance ou valeur d'un indicateur dans une masse d'eau (...) correspondant à une absence de modification anthropique, ou seulement à des modifications très mineures, par rapport à des conditions non perturbées ».

La directive fille européenne sur les normes de qualité environnementale (ou NQE) [2] autorise les états membres à tenir compte des valeurs de fond géochimique dans la définition des NQE.

Elle mentionne dans son annexe I Partie B que les «... états membres peuvent, lors de l'évaluation des résultats obtenus au regard des NQE, tenir compte (...) des concentrations de fond naturelles pour les métaux et leurs composés si elles entravent la conformité avec la valeur fixée dans les NQE (...) ».

La circulaire française DCE 2007/23 [3] définit également des NQE provisoires à partir de valeurs de fond géochimique augmentées de valeurs qui sont fonction des éléments traces considérés. Les valeurs de fond géochimique auront donc un impact important dans la définition des critères de bon état.

La circulaire mentionne :

« La somme de la NQE provisoire et du bruit de fond géochimique représente la concentration maximale admissible par le milieu. L'estimation de la concentration du bruit de fond géochimique est basée sur la meilleure information disponible relative à la concentration dans le même type de milieu naturel soumis à une faible pression anthropique ».

Exemple de NQE provisoire pour le chrome (issu de la circulaire) : Bruit de fond géochimique + 3.4 µg/l.

Note : le terme « bruit de fond géochimique » utilisé dans la circulaire française est un abus de langage. Le terme utilisé en anglais est « background concentration » ou « background reference concentration ». La dénomination exacte en français est « concentration de fond naturelle » ou « fond géochimique ». Par souci d'harmonisation, le terme « fond géochimique » est utilisé dans la suite du document.

Depuis 2005, le BRGM a réalisé pour l'ensemble du territoire métropolitain et DOM des études visant à identifier des zones à risque de fond géochimique élevé en éléments traces dans les cours d'eau et les eaux souterraines ([4] à [6] et [17] à [20]). Ces études sont divisées en trois parties : recueil des données et des informations, caractérisation des secteurs à risque et définition d'un programme d'acquisition de données. Les éléments concernés étaient les suivants :

- Eau de surface (Ag, B, As, Al, CrVI, Sb, Pb, Zn, Se, Ni, Hg, Cd, Cr, F, Cu, Fe, Mn, Ba)
- Eau souterraine (Al, Ag, Ba, B, Cu, Fe, Mn, F, P, Zn, Sb, As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Se)

En ce qui concerne les données analytiques disponibles, il ressort de ces différents rapports, une forte hétérogénéité :

- entre les supports analytiques considérés pour les eaux (phase dissoute ou eau brute, phase particulaire,...),
- entre les protocoles analytiques : les seuils de quantification sont très variables selon les études et majoritairement trop élevés en comparaison des

concentrations « ambiantes » et pas seulement des valeurs attendues de fonds géochimiques.

Ceci entraîne des difficultés d'interprétation de ces données et donc un niveau de confiance généralement faible sur la délimitation des zones de fond géochimique particulièrement dans le cas des eaux de surface et l'impossibilité de quantifier ces concentrations de fond.

En conséquence, il ressort la nécessité d'acquérir de nouvelles données : l'amélioration du programme de mesure sur les eaux de surface constitue notamment une priorité en raison du faible nombre actuel de stations étudiées et du faible nombre de données de qualité appropriée disponibles à cette date.

Pour mémoire, une seule étude d'envergure permettant d'acquérir des données de qualité sur les concentrations de fond géochimique a été réalisée en France. Il s'agit de l'étude FOREGS lancée au niveau européen. Cependant, le nombre de sites français inclus dans cette étude était limité (cf Annexe 1).

La spécificité de ces analyses de métaux et métalloïdes à très faibles concentrations nécessite la rédaction d'un cahier des charges analytiques spécifique. Ce cahier des charges permet, pour de futures campagnes d'acquisition de données, de définir des protocoles harmonisés de prélèvement, de conditionnement et d'analyse afin de disposer de données fiables et comparables pour l'estimation des fonds géochimiques.

2. Cadre général des études

2.1. LISTE DES ELEMENTS

La circulaire DCE 2007/23 [3] définit dans le cas des eaux de surface des normes de qualité environnementale pour les éléments traces issus de la liste II second tiret de la directive 76/464 (métalloïdes, métaux et autres éléments) : Ag, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Te, Ti, Tl, U, V et Zn. Les valeurs des normes pour chacun de ces éléments en fonction du fond géochimique sont reportées dans le Tableau 1.

Nom de la substance	Code SANDRE	NQE provisoire (µg/l) Eaux de surface continentale
Zinc	1383	(dureté < 24 mg CaCO ₃ /L) Fond géochimique + 3,1 (dureté > 24 mg CaCO ₃ /L) Fond géochimique + 7,8
Cuivre	1392	Fond géochimique + 1,4
Chrome	1389	Fond géochimique + 3,4
Sélénium	1385	Fond géochimique + 1
Arsenic	1369	Fond géochimique + 4,2
Antimoine	1376	Fond géochimique + 113 (valeur provisoire)
Molybdène	1395	Fond géochimique + 6,7
Titane	1373	Fond géochimique + 2
Etain	1380	Fond géochimique + 1,5
Baryum	1396	Fond géochimique + 58
Beryllium	1377	Fond géochimique + 0,04

Bore	1362	Fond géochimique + 218
Uranium	1361	Fond géochimique + 0,3
Vanadium	1384	Fond géochimique + 0,8
Cobalt	1379	Fond géochimique + 0,3
Thallium	2555	Fond géochimique + 0,1
Tellure	2559	A définir, dans l'attente s.o.
Argent	1368	Fond géochimique + 0,05

Tableau 1 : Valeurs des normes de qualité environnementale provisoires des « eaux de surface continentales » pour les éléments traces ne figurant pas dans la liste des substances prioritaires (circulaire DCE 2007/23 [3]).

Dans son tableau C, la circulaire DCE 2007/23 [3] précise également les « NQE provisoires à ajouter au fond géochimique » pour les éléments traces métalliques de la liste des substances prioritaires (cf. Tableau 2).

Nom de la substance	Code SANDRE	NQE _p (µg/l) Eaux de surface intérieure
Cadmium	1388	0,08 (classe 1 et 2 soit < 50 mg/l de CaCO ₃) 0,09 (classe 3 : entre 50 et 100 mg/l de Ca CO ₃) 0,15 (classe 4 : entre 100 et 200 mg/l de CaCO ₃) 0,25 (classe 5 : > 200 mg/l de CaCO ₃)
Mercuré	1387	0,05
Plomb	1382	0,4
Nickel	1386	2,1

Tableau 2 : Valeurs des normes de qualité environnementale provisoires pour les métaux de la liste des substances prioritaires [3].

La nouvelle directive sur les NQE [2] fixe pour ces quatre derniers métaux, les NQE à prendre en compte (cf *Tableau 3*).

Nom de la substance	Code SANDRE	NQE (µg/l) Eaux de surface intérieures
Cadmium	1388	0,08 (classe 1 et 2 soit < 50 mg/l de CaCO ₃) 0,09 (classe 3 : entre 50 et 100 mg/l de Ca CO ₃) 0,15 (classe 4 : entre 100 et 200 mg/l de CaCO ₃) 0,25 (classe 5 : > 200 mg/l de CaCO ₃)
Mercure	1387	0,05
Plomb	1382	7,2
Nickel	1386	20

Tableau 3 : Valeurs des normes de qualité environnementale pour les métaux de la liste des substances prioritaires (d'après [2])

Pour tous les éléments mentionnés dans ces tableaux, c'est la concentration totale de l'élément en solution (échantillon filtré) qui est considérée (et non l'identification de telle ou telle forme de cet élément).

Dans le cas des eaux souterraines, de telles NQE n'existent que pour les nitrates et les pesticides [8]. Des valeurs seuils sont également fixées [16] pour les éléments As, Pb, Cd, Hg, trichloréthylène, tétrachloréthylène et ammonium. Pour les autres éléments, les niveaux de qualité seront définis afin d'assurer l'absence d'impact sur les eaux de surface associées et également l'absence d'impact pour l'utilisation de ces eaux (notamment pour la potabilité).

En plus des éléments déjà cités pour les eaux de surface, il y a donc lieu, pour les eaux souterraines, de considérer les éléments de l'arrêté du 11/01/2007 relatif aux limites et référence de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine [7]. Parmi les éléments cités dans cet arrêté, les éléments F, Al, Mn et Fe sont susceptibles de présenter une concentration de fond géochimique non négligeable.

Nom de la substance	Code SANDRE	Limite ou référence de qualité
Fluor	1391	1.5 mg/l (limite de qualité)
Aluminium	1370	200 µg/l (référence de qualité)
Fer	1393	200 µg/l (référence de qualité)
Manganèse	1394	50 µg/l (référence de qualité)

Tableau 4 : Valeurs des limites ou références de qualité pour F, Al, Mn et Fe pour les eaux destinées à la consommation humaine (arrêté du 11/01/2007 [7])

Remarque : dans le tableau 3, c'est le paramètre fluor qui est mentionné. Dans la pratique ce sont très souvent les ions fluorures qui sont recherchés et analysés. Il n'existe pas pour l'instant de code SANDRE pour les fluorures. Le SANDRE pour le paramètre 1391 considère que fluor est synonyme de fluorures et indique des méthodes spécifiques pour les fluorures.

Ces différents tableaux ont pour objectif de dresser une liste la plus exhaustive possible des éléments pour lesquels un besoin pourrait apparaître d'estimation de fonds géochimiques. Cette liste permet de se focaliser dans le cadre de ce rapport sur les exigences spécifiques liées à l'échantillonnage et à l'analyse pour ces éléments. Lors du lancement effectif d'une campagne il sera indispensable de revoir ces listes :

- **en fonction de l'évolution des textes réglementaires français et européens en ce qui concerne les paramètres à prendre en compte**
- **en fonction des règles adoptées pour la prise en compte des fonds géochimiques dans l'établissement des NQE.**
- **en fonction des connaissances du moment sur les différents milieux et des choix qui seront faits sur les niveaux d'exigences analytiques (cf 5.1).**

2.2. AUTRES ELEMENTS POUR L'INTERPRETATION

La connaissance des concentrations d'autres paramètres que ceux dont on cherche à déterminer les fonds géochimiques peuvent être nécessaires à l'interprétation des résultats. Ces éléments sont principalement les éléments majeurs constitutifs de l'eau et qui permettent d'en déterminer la typologie. Ces éléments sont les suivants et devront être analysés en même temps que les éléments traces considérés :

- Ca, Mg, Na, K, SiO₂.
- Cl, NO₃, SO₄.
- CO₃, HCO₃.
- COD
- MES

Les exigences spécifiques décrites dans la suite de ce cahier des charges ne s'appliquent qu'aux éléments traces du paragraphe 2.1. Les consignes habituelles d'échantillonnage et d'analyse s'appliquent pour les éléments cités ci-dessus.

Les paramètres physico chimiques de terrain sont à mesurer de façon systématique lors du prélèvement (pH, conductivité, oxygène dissous, température). Dans la mesure du possible, l'alcalinité pourra être faite également sur le terrain.

2.3. SUPPORT ET FRACTION A ANALYSER

Différents supports peuvent être analysés pour l'estimation du fond géochimique.

Pour les eaux souterraines :

- Eau filtrée à 0,45 µm.
- Matière particulaire (systèmes karstiques)

Pour les eaux de surface :

- Eau filtrée à 0,45 µm.
- Matière particulaire.
- Sédiments.
- Bryophytes.

En attente d'indications sur les futures décisions qui seront prises pour l'acquisition de données, le cahier des charges ci-dessous se limite à la fraction « Eau filtrée ».

La recommandation de travailler sur la fraction filtrée à 0,45 µm est issue de la directive fille européenne sur les NQE [2] et de la circulaire DCE 2007/23 [3].

Dans le contexte de ce cahier des charges et afin d'assurer l'homogénéité des données, la filtration à 0,45 µm est exigée.

2.4. DEFINITION DES SITES

La définition des sites à échantillonner et leur représentativité sont deux des points clé de l'acquisition des données pour le fond géochimique. Il n'entre cependant pas dans le cadre de ce rapport qui se limite aux recommandations analytiques. Des indications peuvent être trouvées dans les rapports BRGM [4][5][6].

2.5. PERIODE ET FREQUENCE D'ECHANTILLONNAGE

De la même façon que pour le choix des sites, ce rapport ne traite pas de la période et de la fréquence d'échantillonnage. Des recommandations concernant les eaux souterraines (nappes captives, nappes libres) et les eaux de surface sont données dans les rapports BRGM ([4] à [6] et [17] à [20]).

3. Les problèmes de contamination

Parmi les polluants qui sont régulièrement suivis dans l'environnement, les éléments traces (métaux, métalloïdes, ...) sont particulièrement sensibles aux problèmes de contamination de la chaîne analytique depuis le prélèvement jusqu'à l'analyse. Des exemples issus de la littérature ont plusieurs fois montré que des données historiques étaient inexploitable en raison d'une qualité insuffisante notamment due à des problèmes de contamination. L'exemple du Tableau 5 suggère que pour l'eau de mer, l'amélioration progressive des protocoles d'échantillonnage et d'analyse est certainement « responsable » de la diminution des concentrations observées.

Unité µg/l	1965	1975	1983
Plomb	0.03	0.03	0.002
Mercure	0.03	0.03	0.001
Nickel	2	1.7	0.46
Cuivre	3	0.5	0.25
Zinc	10	4.9	0.39

Tableau 5 : Concentrations internationalement acceptées de Pb, Hg, Ni, Cu et Zn dissous dans l'eau de mer en fonction du temps (d'après [11]).

Afin d'obtenir des résultats fiables, il est donc indispensable que l'ensemble des opérateurs concernés (préleveur, analyste) soit conscient de ce risque et prenne, en parfaite coordination, les mesures adaptées pour le minimiser.

Les voies possibles de contamination sont nombreuses :

- pièces métalliques du matériel ou de l'équipement lié à l'échantillonnage (pompes, seaux,...)
- autres éléments du matériel de prélèvement (tuyaux, filtres, seringues, ...),
- flaconnage,
- vaisselle de laboratoire,
- réactifs,

- eau,
- atmosphère : particules atmosphériques, poussières, gaz d'échappement, fumées, cigarettes,
- contact humain (mains, haleine). Des exemples de contamination en mercure liée aux amalgames dentaires existent dans la littérature [2].

Les consignes suivantes sont des consignes générales permettant de limiter les contaminations des échantillons. Elles sont complétées dans la suite du rapport par des consignes plus spécifiques.

- Prélever et conserver l'eau « proprement » dans des récipients appropriés. L'utilisation de matériaux en plastique ou en Téflon spécialement nettoyés pour le prélèvement et le stockage des échantillons est nécessaire.
- Minimiser l'exposition de l'ensemble du matériel utilisé dans la chaîne analytique (notamment durant l'échantillonnage) à l'atmosphère ou au milieu environnant. Le matériel devra être correctement protégé jusqu'au prélèvement (boîtes hermétiques, sacs plastiques propres, matériel jetable en sachet unique, ...).
- Le port de gants permet de limiter la contamination par les mains (gants non talqués).
- Les matériels utilisés devront être dans la mesure du possible exempt de pièces métalliques.
- Les plastiques colorés devront être évités car ils peuvent contenir des traces de certains métaux.
- Une bonne traçabilité des opérations d'échantillonnage (matériels utilisés, protocoles, ...) permet en cas de contamination identifiée, de retrouver plus facilement l'origine de la contamination et de déterminer quels échantillons sont concernés.
- Les contaminations entre échantillons devront être évitées : le matériel devra être dédié aux échantillons peu chargés, entre deux journées de prélèvement et entre deux prélèvements le matériel devra être nettoyé. L'utilisation de matériel jetable est une des solutions à ce problème mais dans tous les cas, le rinçage de l'ensemble du matériel avec plusieurs aliquotes de l'échantillon à analyser est impératif.
- Choisir des protocoles analytiques compatibles avec le dosage des contaminants à l'état de traces, c'est-à-dire en sélectionnant ceux qui requièrent un minimum de manipulations et les plus faibles quantités de réactifs chimiques.

- Contrôler les conditions de manipulation des échantillons au laboratoire (environnement propre incluant l'usage conseillé d'une hotte à flux laminaire).
- Utiliser des procédures de vérification de toute la chaîne de l'échantillonnage à l'analyse (blancs de terrain, blancs analytiques).

Des exemples de protocole pour limiter les contaminations sont donnés dans les références [9], [10], [21].

4. Echantillonnage des eaux souterraines et des eaux de surface

La bonne pratique de l'échantillonnage va conditionner en très grande partie la fiabilité des analyses et donc l'interprétation que l'on pourra en faire. En effet, pour l'analyse des éléments traces, les erreurs imputables à la contamination des échantillons tout au long de la chaîne de mesure depuis le prélèvement jusqu'au laboratoire peuvent être importantes par rapport aux incertitudes analytiques. Le prestataire devra donc tout mettre en œuvre pour réaliser un prélèvement représentatif et non biaisé du milieu considéré.

4.1. REFERENTIEL

4.1.1. Eaux souterraines

Le prestataire devra se conformer au guide technique AFNOR FD T90-523-3 : "Guide de prélèvement pour le suivi de la qualité des eaux dans l'environnement – Partie 3 : Prélèvement d'eau souterraine" [12]. Les paragraphes suivants précisent quelques points d'application de ce document.

Note : au moment de la rédaction de ce rapport, ce guide n'est pas encore paru. Il est à l'enquête probatoire au niveau de l'AFNOR. Sa parution effective devra être vérifiée lors de l'utilisation du cahier des charges.

4.1.2. Eaux de surface

Le prestataire devra se conformer au guide technique AFNOR FD T90-523-1 : "Guide de prélèvement pour le suivi de la qualité des eaux dans l'environnement – Partie 3 : Prélèvement d'eau de surface" [13]. Les paragraphes suivants précisent quelques points d'application de ce document.

4.2. MATERIELS DE PRELEVEMENT

Les recommandations suivantes sont des recommandations classiques concernant le type de matériau à utiliser pour les analyses de fluor, d'éléments traces et de mercure. Éléments traces hors mercure : plastique (HDPE ou LDPE) PP (polypropylène) Téflon (FEP, PFA).

Mercure : téflon (FEP, PFA) de préférence ou verre borosilicaté ou quartz.

Fluorures : plastique type PE (polyéthylène).

4.2.1. Eaux souterraines

Les différents types de pompe utilisables sont décrits dans le guide T90523-3 [12].

Les tuyaux utilisés pour le pompage devront être dédiés aux opérations de prélèvement pour l'estimation du fond géochimique ou au minimum n'être utilisés que pour des eaux naturelles non contaminées. Ils seront en matériau inerte (type PE, HDPE) et ne devront pas apporter de contamination. Avant chaque campagne et avant la première utilisation, les tuyaux de pompe seront nettoyés (par exemple à l'acide nitrique dilué 1 %), rincés à l'eau ultrapure et conservés à l'abri de toute contamination jusqu'à l'utilisation sur le terrain.

4.2.2. Eaux de surface

Le matériel de prélèvement utilisé ne doit pas contenir de pièces métalliques. En particulier l'usage d'une bouteille de prélèvement ou d'un seau en métal n'est pas autorisé.

On choisira de préférence du matériel en plastique (PP, PE ou Téflon ; pas de PVC). En cas de besoin, le matériel pourra être recouvert d'une couche de Téflon (bombe Téflon).

On privilégiera le prélèvement direct à la main dans un flacon. Lorsque cela n'est pas possible, selon la configuration du cours d'eau, on utilisera du matériel dédié « propre » et dont la contribution doit être vérifiée : bouteille de prélèvement type Niskin, perche avec fixation d'un flacon, etc... L'usage d'un seau est déconseillé.

Le matériel utilisé sera dédié aux opérations de prélèvement pour l'estimation du fond géochimique ou au minimum n'être utilisé que pour des eaux naturelles non contaminées. Avant chaque campagne et avant la première utilisation, le matériel sera nettoyé (par exemple à l'acide nitrique dilué 1% v/v), rincé à l'eau ultra pure et conservé à l'abri de toute contamination jusqu'à l'utilisation sur le terrain.

Le matériel de prélèvement sera rincé au moins deux fois avec l'eau à prélever avant utilisation.

4.3. ECHANTILLONNAGE

4.3.1. Eaux souterraines

Se reporter au guide T90523-3 (§ 4.6) [12].

Le préleveur devra disposer dans la mesure du possible de la coupe de l'ouvrage et de ces caractéristiques (diamètre, profondeur, équipement, ...).

La mesure du niveau piézométrique sera systématiquement réalisée avant pompage ainsi que, dans la mesure du possible la mesure de la profondeur totale de l'ouvrage (l'indication de cette grandeur peut également être donnée par la coupe de l'ouvrage). Ces grandeurs permettent notamment de calculer le volume de l'ouvrage et de connaître le nombre de volumes d'ouvrage vidangés pendant la phase de purge.

La purge de l'ouvrage sera réalisée comme décrit en 4.6 du guide T90523-3 [12]. Sauf impossibilité technique liée à un assèchement de l'ouvrage, le critère de fin de purge sera la stabilisation des paramètres physico-chimiques (pH, conductivité, température, oxygène dissous).

En phase d'échantillonnage, la pompe sera positionnée au niveau de l'aquifère à prélever, au milieu de la zone crépinée. Si exceptionnellement on ne dispose pas d'information sur la coupe de l'ouvrage, on se placera si possible, à 1m environ du fond de l'ouvrage.

4.3.2. Eaux de surface

Se reporter au guide AFNOR T90523-1 [13].

Un prélèvement ponctuel sera réalisé. On privilégiera un prélèvement direct à la main dans le cours d'eau (cf § 4.2.2). Les consignes du guide AFNOR T90523-1 seront strictement respectées.

Sauf impossibilité, l'échantillonnage sera réalisé à une profondeur d'environ 30 cm sous la surface.

4.4. MESURE DES PARAMETRES PHYSICO CHIMIQUES

4.4.1. Eaux souterraines

Les paramètres physico chimiques suivants seront systématiquement mesurés lors de chaque prélèvement (ils serviront notamment à déterminer la fin de purge dans le cas des eaux souterraines– cf. § 4.3.1) :

- pH
- Conductivité
- Température
- O₂ dissous

Les mesures se feront dans la mesure du possible par immersion des sondes dans le fluide en alimentation continue.

4.4.2. Eaux de surface

Se reporter au paragraphe 4.4 du guide FD T90523-1.

Les paramètres pH, conductivité, oxygène dissous, température seront mesurés sur site à proximité de l'endroit échantillonné et reportés dans la fiche de prélèvement.

4.5. FILTRATION DE L'ECHANTILLON

Les éléments traces sont très sensibles aux phénomènes d'adsorption et aux phénomènes de précipitation. Afin de garantir la justesse des analyses, il est nécessaire de minimiser les risques d'adsorption sur les parois des flacons, d'adsorption sur des particules en suspension ou de précipitation. Pour cela des étapes de filtration des échantillons sur le terrain ainsi que l'ajout de conservateurs sont recommandés.

L'échantillon collecté sera immédiatement filtré sur le terrain en évitant dans la mesure du possible de passer par un flacon ou récipient intermédiaire pour limiter les risques de contamination. La filtration se fera avec des filtres de porosité 0,45 µm.

Le système de filtration sera de préférence constitué d'une seringue jetable (en polypropylène par exemple) et d'un filtre jetable de porosité nominale 0,45 µm (par exemple en acétate de cellulose). L'absence de contamination de l'ensemble du dispositif de filtration devra être vérifiée. (remarque : pour le mercure, le type de filtre à utiliser peut être différent et nécessiter un nettoyage préalable).

Avant chaque filtration, l'ensemble du dispositif (seringue et filtre) sera rincé avec une aliquote de l'échantillon.

Du matériel de filtration non jetable peut être également utilisé bien que plus délicat à maîtriser du point de vue des contaminations. Dans ce cas, ce matériel sera nettoyé au laboratoire avant chaque campagne et il sera également rincé au moins deux fois avec une aliquote de l'échantillon avant chaque collecte. L'absence de contamination du système devra également être vérifiée (réalisation de blancs).

Pendant les opérations de filtration, de préparation du flaconnage, de conditionnement, le port de gants jetables non talqués est obligatoire (les gants talqués et/ou en latex sont susceptibles de contenir de fortes teneurs en Zn).

4.6. FLACONNAGE

Les recommandations suivantes sont des recommandations classiques concernant le type de flacon à utiliser pour les analyses de fluor, d'éléments traces et de mercure. Elles ne se substituent pas aux recommandations du laboratoire en charge des analyses.

Flacon pour éléments traces hors mercure : flacon plastique en PE (HDPE ou LDPE) PP (polypropylène) Téflon (FEP, PFA).

Flacon pour mercure : flacon en téflon (FEP, PFA) de préférence ou verre borosilicaté ou quartz.

Flacon pour fluorures : flacon plastique en PE (polyéthylène).

Compte tenu des concentrations très faibles recherchées, une attention particulière sera portée par le laboratoire et l'équipe de prélèvement à l'absence de contamination des flacons.

L'équipe de prélèvement devra se conformer aux recommandations du laboratoire pour ce qui concerne le flaconnage utilisé (type de flacons, volume, ...).

Excepté s'il peut être démontré que les flacons sont exempts de contamination pour les niveaux de teneurs recherchés, les flacons seront systématiquement nettoyés au laboratoire avant utilisation par exemple avec le protocole suivant :

- Rinçage du flacon à l'eau ultra pure.
- Remplissage du flacon par une solution d'eau ultra pure acidifiée (5% v/v HNO₃ pour analyses).
- Contact pendant 7 jours minimum.
- Rinçage trois fois à l'eau ultra pure.
- Conservation des flacons fermés jusqu'au prélèvement (on pourra conserver les flacons remplis par de l'eau ultra pure après rinçage jusqu'au prélèvement).

Pour le fluor, les risques de contamination sont faibles et les procédures peuvent être allégées. Pour le mercure, de l'acide chlorhydrique est souvent utilisé à la place de l'acide nitrique.

Quel que soit le protocole de nettoyage utilisé, son efficacité devra être vérifiée.

Les flacons devront être transportés à l'abri de toute contamination.

Le flacon sera rincé au moins deux fois avec l'eau à prélever (eau filtrée) avant prélèvement définitif de l'échantillon à analyser.

4.7. CONDITIONNEMENT

Le prestataire devra se conformer aux préconisations du laboratoire. Dans tous les cas (sauf pour les fluorures), un ajout de conservateur sera fait de préférence immédiatement sur site **après filtration de l'échantillon** ou au laboratoire dans les 24 h suivant le prélèvement.

Classiquement, les agents de conservation à ajouter sont les suivants :

- HNO₃ à 0,5 % (v/v) pour les métaux hors mercure (le pH final de l'échantillon doit être inférieur à 2 et peut être vérifié sur une aliquote séparée).
- Pour le mercure : ajout de K₂Cr₂O₇/HNO₃ ou bien HCl 0.5% (v/v) pour minimiser les blancs. Dans le cas où de très faibles concentrations de mercure sont recherchées (inférieures à 10 ng/l) on évitera l'utilisation de K₂Cr₂O₇/HNO₃. On pourra se reporter aux références [22] et [23].

La qualité des réactifs utilisés sera déterminée par le laboratoire en charge des analyses et sera choisie de façon à assurer que les limites de quantification citées en 5.1 soient vérifiées (il est fortement recommandé d'utiliser des réactifs spécifiques pour analyses de traces).

4.7.1. Conservation des échantillons

Les échantillons seront conservés à une température de $5 \pm 3^{\circ}\text{C}$ et à l'abri de la lumière. Les échantillons filtrés et stabilisés pourront être conservés à température ambiante.

Pour le mercure, les échantillons peuvent se conserver plusieurs semaines à condition de visser hermétiquement les bouchons des flacons en Téflon pour éviter les échanges gazeux. Cette opération est effectuée au moyen d'une pince multiprise en matière plastique. Les flacons en Téflon sont conservés dans un emballage de sac en polyéthylène.

4.7.2. Traçabilité des opérations et mesures

L'ensemble des opérations de terrain sera consigné sur une fiche de prélèvement (cf. fiche de prélèvement des documents FD T90523-3 et FD T90523-1 – annexe A).

Les éléments suivants seront en particulier rapportés sur la fiche de prélèvement :

- Nom du préleveur.
- Date et heure de début et de fin de prélèvement.
- Conditions météorologiques et hydrologiques pour les eaux de surface (crue, étiage, estimation du débit par exemple).
- Identification précise du lieu de prélèvement (données GPS si possible)

Pour les eaux souterraines

- Type d'ouvrage (piézomètre, AEP, ...).
- Profondeur et diamètre de l'ouvrage.
- Niveau de la nappe et volume de la colonne d'eau.
- Type de pompe utilisée pour la purge.
- Position de la pompe pendant la purge et débit de purge.
- Heure de début et de fin de purge.
- Volume de purge et rapport volume de purge / volume de colonne d'eau (=nombre volume de purge)
- Type de pompe de prélèvement (si différent de la pompe de purge)
- Débit de prélèvement.
- Position de la pompe pendant le prélèvement.
- Résultats des paramètres physico chimiques (pH, conductivité, O₂ dissous et température).
- Mode et matériel de filtration.
- Type de flacons utilisés et conservateurs ajoutés.

Pour les eaux de surface

- Mode de prélèvement (à la main, pompe, bouteille de prélèvement, ...).
- Identification précise du lieu de prélèvement (berge, pont, bateau, à pied, ...).

- Résultats des paramètres physico chimiques (pH, conductivité, O₂ dissous et température) au moment du prélèvement.
- Mode et matériel de filtration.
- Type de flacons utilisés et conservateurs ajoutés.

4.7.3. Contrôles qualité

Il est important de souligner que la prise en compte, dans le processus de contrôle de la qualité, des étapes d'échantillonnage et de traitement préalable des échantillons, a souvent été négligée jusqu'à présent. Compte tenu de la sensibilité des résultats à l'ensemble des opérations de terrain, des contrôles qualité sont mis en place pour ces campagnes destinées à estimer le fond géochimique.

- 10 % des échantillons d'une campagne seront prélevés en double et analysés. Ce prélèvement en double inclura la répétition de la phase de prélèvement, de filtration et de conditionnement de l'échantillon (le même jour avec le même opérateur).
- Un blanc de terrain sera réalisé pour chaque série de 10 prélèvements : ce blanc sera par exemple réalisé de la façon suivante dans le cas d'une filtration avec seringue et filtre :
 - Rinçage du flacon ou de la bouteille de prélèvement.
 - Prélèvement d'eau ultra pure à la seringue dans les mêmes conditions que les échantillons (notamment après rinçage de la seringue).
 - Filtration de cette eau à travers un filtre après rinçage du filtre comme pour les échantillons.
 - Conditionnement et transport de l'échantillon blanc de la même façon que les échantillons (flaconnage, acide, glacière, ...).

Remarque : pour la réalisation de ce blanc « terrain » il sera particulièrement important de veiller à la qualité de l'eau ultra pure apportée sur le terrain et du flaconnage utilisé pour cette eau. En cas de détection d'une contamination d'un blanc terrain, une analyse de l'eau ultra pure ayant servi à réaliser le blanc terrain permettra de s'assurer que cette contamination n'est pas liée à l'eau utilisée.

La valeur de ce blanc « terrain » devra être inférieure à la limite de quantification de la méthode et de préférence être inférieure à la moitié de cette limite de quantification. En aucun cas, ce blanc terrain ne devra être utilisé dans le calcul des résultats des échantillons.

5. Performances des méthodes analytiques

5.1. LIMITES DE QUANTIFICATION EXIGEES

Ce point est un point délicat qui devra être discuté et faire l'objet d'un consensus avant le lancement de campagnes d'analyses. Un choix est à faire sur le niveau d'exigence sur les résultats. Deux options sont envisageables.

La première option consiste à exiger des laboratoires et des préleveurs les limites de quantification les plus basses possibles compte tenu des techniques et méthodes existantes. Cette option correspondrait à une réelle étude d'estimation des fonds géochimiques sans lien avec l'utilisation particulière de ces fonds pour le calcul des NQE. Cette option engendrerait des coûts importants (le projet FOREGS s'est placé dans cette logique des meilleures performances – cf Annexe 1)

La deuxième option consiste à exiger des performances en lien avec l'objectif d'utilisation des fonds géochimiques dans la détermination de l'état chimique. On peut par exemple vouloir identifier les éléments dont les fonds géochimiques sont supérieurs à 20% de la norme de qualité environnementale (on peut envisager d'autres valeurs comme 10%, 5% mais pour beaucoup d'éléments, les contraintes d'échantillonnage et d'analyses deviennent alors très fortes).

Cette deuxième option pourrait conduire à revoir les listes de paramètres à suivre : ainsi, par exemple, cette valeur de 20% conduirait à une LQ de 10 ng/l pour le mercure ce qui rend quasiment inutile la recherche de fond géochimique pour cet élément à ce niveau de concentration (les niveaux de concentrations de mercure dissous dans les eaux de surface non contaminées en France sont de l'ordre du ng/l).

Dans cette version 0, la deuxième option a été choisie avec la valeur de 20%.

Rappel : la future directive européenne sur l'assurance et le contrôle qualité devrait imposer aux laboratoires de proposer des limites de quantification inférieures au tiers des NQE et de proposer des méthodes permettant d'assurer un niveau d'incertitude inférieur à 50% ($k=2$) au niveau de la NQE.

Les limites de quantification (LQ) exigées sont regroupées dans le Tableau 6. Ces limites de quantification doivent être estimées suivant la norme XPT90 210 (1999) § 5.1.3.3 (cette norme est en cours de révision et la référence devra donc être vérifiée lors de l'utilisation de ce cahier des charges). Elles sont fixées pour la plupart en se basant sur 20% de la valeur seuil environnementale mentionnée en 2.1. Pour certains éléments, compte tenu de la valeur élevée de la valeur seuil, la LQ exigée est basée sur des performances classiques des appareils d'analyse actuels.

Ces limites de quantification ne constituent pas les limites de quantification les plus basses possibles mesurables avec les appareils actuels. Elles constituent des limites de quantification qui permettront de détecter des niveaux de fond géochimique significatifs par rapport aux normes de qualité environnementale définies dans la circulaire DCE 2007/23 [3].

Nom de la substance	Code SANDRE	LQ (µg/l)	Origine LQ
Aluminium	1370	10	(1)
Antimoine	1376	0.5	(1)
Argent	1368	0.01	NQE/5
Arsenic	1369	0.5	(1)
Baryum	1396	1	(1)
Beryllium	1377	0.008	NQE/5
Bore	1362	1	(1)
Cadmium	1388	0.015	NQE/5
Chrome	1389	0.7	NQE/5
Cobalt	1379	0.06	NQE/5
Cuivre	1392	0.3	NQE/5
Etain	1380	0.3	NQE/5
Fer	1393	10	(1)
Fluorures	1391	100	(1)
Manganèse	1394	1	(1)
Mercuré	1387	0.01	NQE/5
Molybdène	1395	0.5	(1)
Nickel	1386	0.4	NQE/5
Plomb	1382	0.08	NQE/5
Sélénium	1385	0.2	NQE/5
Tellure	2559	0.1	(1)
Thallium	2555	0.02	NQE/5
Titane	1373	0.4	NQE/5
Uranium	1361	0.06	NQE/5
Vanadium	1384	0.15	NQE/5
Zinc	1383	0,6 µg/l (dureté <24mg/l CaCO3) 1.5 µg/l (dureté <24mg/l CaCO3)	NQE/5

*Tableau 6 : Limites de quantification proposées dans le cadre de ce cahier des charges.
(1) valeurs inférieures à NQE/5 mais accessibles sans contraintes excessives pour l'échantillonnage ou l'analyse.*

5.2. METHODES D'ANALYSE

Compte tenu de la liste des éléments à analyser et surtout des limites de quantification à atteindre, les méthodes d'analyse très fortement recommandées sont les suivantes :

- NF EN ISO 17294-2 (sauf Hg) : Analyse de 62 éléments traces par ICPMS.
- NF EN ISO 17852 pour Hg : Dosage du mercure – Méthode par spectrométrie de fluorescence atomique.
- NF EN ISO 10304-1 (chromatographie ionique) ou NF T 90004 (potentiométrie) pour les fluorures

Pour le mercure, la méthode EPA (2002) [22] et la référence [23] donne des indications précieuses pour les analyses au niveau ultra trace (de l'ordre du ng/l et inférieur).

D'autres méthodes existent mais leurs performances semblent difficilement compatibles avec les exigences de limites de quantification mentionnées ci-dessus. Parmi ces méthodes on peut citer les normes :

- NF EN ISO 11885 : Dosage de 33 éléments par spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction.
- NF EN ISO 15586 : Dosage des éléments traces par spectrométrie d'absorption atomique en four graphite.
- NF EN 12338 : Dosage du mercure – Méthode après enrichissement par amalgame.

Dans tous les cas, le laboratoire devra montrer que la méthode choisie permet d'atteindre les limites de quantification mentionnées en 5.1 en appliquant le paragraphe 5.1.3.3 de la norme XPT90210 (1999). Cette vérification devra démontrer la capacité du laboratoire à analyser les échantillons en évitant tout risque de contamination des échantillons lors de leur manipulation (hotte à flux laminaire, réactifs ultra purs, ...). L'ensemble des opérations appliquées aux échantillons devra être appliquée lors de la vérification de la limite de quantification.

Norme NF EN ISO 17294-2

La technique ICPMS est à l'heure actuelle la technique multi élémentaire la plus sensible pour l'analyse des éléments traces dans les eaux. Les principales difficultés de cette technique sont les interférences. Malgré la présence sur les appareils les plus récents, de système permettant de diminuer ces interférences, il reste qu'une partie de ces interférences demeure et que leur impact est d'autant plus critique que les concentrations recherchées sont faibles ce qui est le cas dans le cadre de ce cahier des charges. Le contrôle de ces interférences par le laboratoire est donc

particulièrement important. Des indications sur ce point sont données dans les normes 17294-2 et 17294-1. Le laboratoire devra décrire succinctement les procédures mises en œuvre pour la maîtrise de ces interférences.

5.3. CONTROLES QUALITE

La justesse des analyses devra être estimée grâce à la participation à des essais interlaboratoires et/ou à l'utilisation de matériaux de référence certifiés (si disponibles). Ces outils devront couvrir la totalité des éléments considérés et être adaptés au maximum aux concentrations analysées (on pourra si nécessaire procéder par dilution des échantillons de référence pour couvrir les teneurs faibles comprises entre la LQ et 10 fois la LQ et vérifier la justesse et la précision des analyses à ces teneurs). Si ces outils n'existent pas pour certains éléments, des analyses de solutions d'étalonnage d'une origine différente de celles ayant servi à l'étalonnage seront réalisées et des critères d'acceptation seront fixés.

Il est recommandé de choisir un matériau de référence (échantillons d'essai interlaboratoire ou matériau d'essai interlaboratoire) et d'analyser ce matériau dans chaque série analytique. L'exploitation des résultats permettra de vérifier la justesse des résultats dans chaque série et également d'estimer la fidélité de la méthode.

Des blancs seront également réalisés systématiquement afin de contrôler les contaminations analytiques.

6. Assurance qualité

Les prestataires devront être :

- Agréés par le Ministère de l'Environnement pour les analyses des éléments du Tableau 6 pour la ou les méthodes permettant de respecter les critères de performance du paragraphe 5.1
- Agréés par le Ministère de l'Environnement pour les paramètres cités au paragraphe 2.2.
- Accrédités pour les mesures de paramètres physico-chimiques de terrain (pH, conductivité, température, oxygène dissous).

Il est proposé que le prestataire rédige un plan d'assurance qualité répondant aux exigences de ce cahier des charges et incluant notamment :

- Une description de son système d'assurance qualité.
- Pour les étapes d'échantillonnage :
 - Les méthodes utilisées (eau de surface, eau souterraine) en fonction de la configuration des sites.
 - Le matériel utilisé.
 - Les protocoles de filtration et de conditionnement de l'échantillon.
 - Les protocoles appliqués pour la maîtrise de la contamination (flacons, filtres, seringues, matériel de prélèvement, agents de conservation, ...).
 - L'organisation des contrôles qualité : doubles, blancs « terrain ».
- La description des relations préleveurs-analystes et des responsabilités associées. Il s'agira notamment de préciser les responsabilités pour les problèmes de qualité des matériels utilisés et de maîtrise des contaminations de ces matériels (fourniture des flacons, des filtres, des réactifs, de l'eau pour le blanc « terrain », ...) ainsi que la maîtrise des techniques de filtration et conservation des échantillons recommandés par le laboratoire si elles sont réalisées sur le terrain.

- Pour l'analyse :
 - Méthodes d'analyse, normes utilisées
 - Matériel utilisé.
 - Méthode de contrôle de la contamination lors de la manipulation des échantillons.
 - Limites de quantification pour chaque élément (mode d'estimation de la limite de quantification).
 - Protocole de maîtrise des interférences en ICPMS
 - Contrôles qualité analytiques (contrôle de la justesse, blancs, ...).
 - Contrôles qualité pour le conditionnement des échantillons si réalisé au laboratoire (blancs « filtration », blancs « acidification », ...).

7. Données à fournir

Pour chaque campagne et série d'analyses, le prestataire devra fournir notamment les données et informations suivantes :

- Fiche de prélèvement renseignée y compris la mesure de paramètres physico-chimiques.
- Résultats sur les échantillons et limites de quantification
- Estimation des incertitudes analytiques.
- Résultats des blancs de terrain.
- Résultats des doubles terrains.
- Résultats d'analyses d'essais interlaboratoire ou de matériaux de référence durant la période de réalisation des analyses.
- Résultats des blancs analytiques.

8. Conclusions

Les valeurs seuils environnementales à définir pour certains éléments traces dans le cadre de la DCE doivent tenir compte des fonds géochimiques de la masse d'eau considérée c'est-à-dire des concentrations que l'on peut trouver de façon « naturelle » dans le contexte géologique local.

Ce rapport établit un cahier des charges pour l'échantillonnage et l'analyse en vue de l'acquisition de données pour l'estimation des fonds géochimique des éléments traces dans les eaux de surface continentales et les eaux souterraines.

Ce cahier des charges est une première version susceptible de modification en fonction des orientations qui seront prises au niveau national ou européen pour les futures campagnes d'acquisition.

Les principales recommandations de ce cahier des charges concernent :

- La maîtrise des contaminations (matériel, flaconnage, filtres, réactifs).
- Le conditionnement rapide sur le terrain (filtration, ajouts de réactifs) des échantillons afin d'éviter les problèmes d'adsorption des métaux sur les parois, les particules ainsi que les problèmes de précipitation.
- La mise en place de contrôles qualité pour l'échantillonnage et l'analyse.
- La traçabilité.

Un point important du cahier des charges concerne le choix des limites de quantification à exiger. Plusieurs options sont possibles en fonction des objectifs envisagés et un choix devra être fait sur le niveau de performance requis. Dans tous les cas, les limites de quantification exigées pour les différents éléments traces seront faibles. Elles seront, pour la plupart des éléments, fixées en dessous du 1/5 de la norme de qualité environnementale. Ces limites de quantification orientent fortement le choix des techniques analytiques possibles vers les méthodes :

- d'ICPMS pour les métaux (hors mercure).
- de fluorescence atomique ou AAS avec preconcentration pour le mercure.

Ce rapport ne traite pas du choix des sites ainsi que de la fréquence et de la période d'échantillonnage. Ces deux points seront cependant des points capitaux en plus de la qualité de l'échantillonnage et de l'analyse pour obtenir des résultats fiables et représentatifs.

9. Bibliographie

- [1] Directive Cadre Européenne sur l'Eau (DCE) 2000/60/CE.
- [2] Directive 2008/105/EC (16/12/08) : Directive of the European Parliament and of the Council on environmental quality standards in the field of water policy and amending Directive 2000/60/EC.
- [3] Circulaire DCE 2007/23 : définition des « normes de qualité environnementale provisoires (NQE_p) » des 41 substances impliquées dans l'évaluation de l'état chimique des masses d'eau ainsi que des substances pertinentes du programme national de réduction des substances dangereuses dans l'eau.
- [4] Brenot A., Gourcy L., Allier D., Mascré C., Pons A., Chery L., Blum A. (2007) - Identification des zones à risque de fond géochimique élevé en éléments traces dans les cours d'eau et les eaux souterraines sur 5 bassins AP, AG, SN, LB, RM) étude en 5 volumes. Rapport BRGM/RP-55346-FR.
- [5] Sonney R., Blum A., Chery L. (2005) - Identification des zones à risque de fond géochimique élevé en éléments traces dans les cours d'eau et les eaux souterraines du bassin Rhône - Méditerranée et Corse. Rapport de phase 1. Recueil des données et des informations. Rapport BRGM/RP-54031-FR
- [6] Brenot A., Blum A., Chery L., (2006), Identification des zones à risque de fond géochimique élevé en éléments traces dans les cours d'eau et les eaux souterraines du Bassin Rhône-Méditerranée Corse. Rapport de phase 3. Définition d'un programme d'acquisition de données. Rapport BRGM/RP-54663-FR.
- [7] Arrêté du 11 Janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine mentionnées aux articles R. 1321-2, R. 1321-3, R. 1321-7 et R. 1321-38 du code de la santé publique.
- [8] Directive 2006/118/CE du parlement européen et du conseil du 12 décembre 2006 sur la protection des eaux souterraines contre la pollution et la détérioration.
- [9] Method 1669 (1996): Sampling ambient Water for trace metal at EPA Water Quality Criteria Levels (USEPA).
- [10] Bloom "Ultra Clean Sampling Storage and Analytical Strategies for the Accurate Determination of trace metals in Natural Waters" presented at the 16th Annual EPA conference on the analysis of pollutants in the environment, Norfolk, VA, May 5, 1993.
- [11] E Prichard, V Barwick, "Quality Assurance in Analytical Chemistry", Wiley Ed (2007).
- [12] FD T90523-3 (à paraître) : Guide de prélèvement pour le suivi de la qualité des eaux dans l'environnement – Partie 3 – Prélèvement d'eau souterraine.
- [13] FD T90523-1 (février 2008) : Guide de prélèvement pour le suivi de la qualité des eaux dans l'environnement – Partie 3 – Prélèvement d'eau superficielle.

[14] Circulaire DCE n° 2005-12 du 28 juillet 2005 relative à la définition du « bon état » et à la constitution des référentiels pour les eaux douces de surface (cours d'eau, plans d'eau).

[15] Circulaire 2006/18 : définition du bon état des eaux souterraines

[16] Arrêté du 17 décembre 2008 établissant les critères d'évaluation et les modalités de détermination de l'état des eaux souterraines et des tendances significatives et durables de dégradation de l'état chimique des eaux souterraines

[17] Chery & al. (2006), Qualité naturelle des eaux souterraines. Méthode de caractérisation des états de référence des aquifères français, Collection Scientifique et Technique, BRGM.

[18] Lions J., Vittecoq B., Pinson S., Allier D., (2008), Identification des zones à risque de fond géochimique élevé dans les cours d'eau et les eaux souterraines de la Martinique. Rapport final. Rapport BRGM/RP-56748-FR.

[19] Brenot A., Dumon A., Allier D., (2008), Identification des zones à risque de fond géochimique élevé dans les cours d'eau et les eaux souterraines de la Guadeloupe. Rapport final. Rapport BRGM/RP-55709-FR.

[20] Lions J., Pinson S, Aunay B., (2008) - Identification des zones à risque de fond géochimique élevé dans les cours d'eau et les eaux souterraines de la Réunion. Rapport final. Rapport BRGM/RP-56856-FR.

[21] Chiffolleau J.F. et al., 2002. Dosage de certains métaux traces dissous dans l'eau de mer par absorption atomique après extraction liquide-liquide. Editions de l'Ifremer. 39 p. ISBN 2-84433-104-1.

[22] EPA (2002). Mercury in water by oxidation, purge and trap, and cold vapour atomic fluorescence spectrometry. Method 1631, Revision E. Washington, DC (USA): U.S. Environmental Protection Agency, Office of Health and Environmental Assessment.

[23] Cossa D., Averty M., Bretaudeau J., Senard A.S. Spéciation du mercure dissous dans les eaux marines. Dosage du mercure total, gazeux, réactif, mono et diméthylmercure. Co-édition Ifremer et ministère de l'Ecologie et du Développement durable, 2003, 27p.

Annexe 1

Programme FOREGS : l'Atlas Géochimique Européen

Objectif et historique

Le concept d'un Atlas géochimique européen a pris naissance à la suite de l'accident nucléaire de Tchernobyl en 1986. Les différents états voisins de l'ex URSS se sont alors rendu compte qu'il n'existait aucune base de référence commune et fiable sur la dispersion naturelle des éléments radioactifs avant l'accident pour évaluer l'impact régional, voire continental, des polluants atmosphériques induits par cette catastrophe.

Un essai de corréler entre elles les différentes bases nationales s'est avéré impossible vu la diversité des milieux analysés, des méthodes de traitement des échantillons et de procédures analytiques.

Après dix années de tests (1988-1998) pour optimiser le choix des milieux de prélèvement, des éléments à doser et des méthodes d'analyses, et pour trouver les compromis en terme de coûts et de spatialisation de l'information, la décision de lancer l'opération était prise en 1998 par les directeurs des services géologiques européens rassemblés dans l'EuroGeoSurvey. Le projet FOREGS (FORum of European Geological Surveys) a alors vu le jour. Le financement est assuré par chaque service européen.

Les phases d'échantillonnage normalisé, de traitement des échantillons et d'analyse ont duré quatre ans.

Les services géologiques de 26 pays ont été impliqués dans ce programme. La coordination du projet et la cartographie ont été réalisées par le Service géologique de Finlande (R.Salminen).

Méthode

Pour limiter le coût global de l'opération une approche stratégique aléatoire, à très faible densité est adoptée pour l'échantillonnage : l'Europe est divisée en cellules carrées de 160km de côté calquées sur celles du GTN (Global Terrestrial Network, Darnley A.G. 1995). Dans chaque cellule 5 sites sont tirés au hasard. A proximité de ces sites, un drainage dans un bassin inférieur à 100 km² est sélectionné. En aval, dans le drainage majeur qui englobe le précédent un limon d'inondation est sélectionné (bassin de 1000 à 6000 km²).

Au total, il y a donc pour la France 122 sites échantillonnés pour les eaux de rivière, les sédiments actifs et les sols et 114 sites pour les limons d'inondation.

Sur chaque petit bassin de moins de 100 km² on prélève les matrices suivantes :

- les eaux de surface : trois flacons conditionnés en fonction des éléments à doser. Les mesures pH, conductivité, alcalinité totale (méthode Hach) et radiométrie (comptage total) sont faites sur site.

- les sédiments actifs tamisés sur place à < 150 µm composite de 5 prises en amont du point.
- les sols prélevés (composite de trois puits) dans le bassin versant à l'amont du sédiment : deux horizons, un horizon supérieur et un horizon inférieur.
- la collecte d'un humus organique était prévue, mais ce matériel s'est avéré très rare sur les sites français (18 sites sur 115).

Préparation et analyse

Les échantillons d'eau ont été expédiés aux 3 laboratoires européens sélectionnés pour les analyses de cations, anions, carbone organique dissous et Hg (par la suite les résultats Hg, non fiables, ont été rejetés).

Les échantillons de sols et sédiments séchés à 40°C, ont tous été centralisés dans un laboratoire slovaque pour le broyage, le quartage et la réexpédition dans les 7 laboratoires européens retenus : BGS (UK), BGR (Allemagne), BRGM (France), GSF (Finlande), MAFI (Hongrie), PIG (Pologne) et NITG (Hollande).

Les méthodes adoptées sont choisies pour permettre d'atteindre les valeurs de fond géochimique pour l'élément considéré.

Une procédure de contrôle qualité est mise en place et gérée par la Finlande qui est responsable du projet.

Déroulement du projet

L'échantillonnage de la France (120 sites) a été effectué par le BRGM de fin 1998 à mi 1999.

En 2003 et 2004 une première base de données européenne a été constituée.

En 2005, le site présentant les résultats <http://www.gtk.fi/publ/foregsatlas/> a été ouvert.

En 2006, le Geochemical Atlas of Europe (vol 1 et 2 : interprétation des données) a été publié.

Utilisation des données de l'atlas (d'après [5])

Les données de l'atlas géochimique européen permettent d'aborder les grandes fluctuations du fond géochimique à l'échelle continentale, notamment pour des éléments très rarement dosés. Ses applications en épidémiologie et en appui aux

instances européennes pour l'établissement de nouvelles normes de protection environnementale sont certaines. Par contre, compte tenu de la faible densité d'échantillonnage adoptée (pour des raisons budgétaires), l'application de cette base aux échelles locales pour l'évaluation du fond géochimique par exemple est délicate.

Les données du FOREGS présentent cependant des avantages certains que d'autres bases n'offrent pas :

- les méthodes analytiques ont été standardisées et permettent ainsi une intercomparaison des données
- certains éléments rarement mesurés ont été analysés (Se, U notamment)
- les meilleures techniques disponibles permettant d'accéder aux limites de quantification les plus basses ont été utilisées. A titre d'exemple le tableau ci-dessous présente pour la France et sur les eaux de rivières (122 sites) différents paramètres analytiques (méthode et limite de détection qui correspond environ à un tiers de la limite de quantification) ainsi que des résultats de médiane et de concentrations maximales. Les limites analytiques sont beaucoup plus faibles que les limites proposées dans le Tableau 6 et qui sont liées à l'option choisie dans ce rapport (cf §5.1).

métaux	eau rivières				
	méthode analyse	LD µg/l	médiane UE (µg/l)	Conc France (µg/l)	max France (µg/l)
Argent					
Aluminium	ICP MS	0,1	17,7	4,1 - 120	3400
Arsenic	ICP MS	0,01	0,63	0,3 - 4	27
Bore	ICP MS	0,01	15,6	5,8 - 180	3000
Beryllium	ICP MS	0,0005	0,009	0,005 - 0,1	2,72
Cadmium	ICP MS	0,002	0,01	0,003 - 0,077	1,25
Cobalt	ICP MS	0,005	0,16	0,06 - 0,96	15,7
Chrome	ICP MS	0,001	0,38	0,06 - 1,0	2,74
Cuivre	ICP MS	0,005	0,88	0,5 - 3,28	14,6
Etain					
Mercurure					
Molybdène	ICP MS	0,002	0,22	0,03 - 1,7	16
Nickel	ICP MS	0,005	1,91	0,24 - 6,37	24,6
Plomb	ICP MS	0,005	0,093	0,029 - 0,652	10,6
Sélénium	ICP MS	0,01	0,34	0,13 - 1,5	15
Tellure	ICP MS	0,002	0,0025	0,005 - 0,013	0,11
Thallium	ICP MS	0,002	< LD	0,002 - 0,003	0,12
Titane	ICP MS	0,1	0,9	0,3 - 4,3	17
Uranium	ICP MS	0,002	0,32	0,013 - 1,7	21
Vanadium	ICP MS	0,05	0,46	0,07 - 2,8	20
Zinc	ICP MS	0,01	2,68	0,67 - 18	29



Centre scientifique et technique
Service Métrologie, Monitoring, Analyse
3, avenue Claude-Guillemin
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34