



HAL
open science

Contamination de la ressource en eau par les eaux usées dans un bassin versant Méditerranéen - Apport des éléments majeurs, traces et terres rares.

Marion Rabiet

► To cite this version:

Marion Rabiet. Contamination de la ressource en eau par les eaux usées dans un bassin versant Méditerranéen - Apport des éléments majeurs, traces et terres rares.. Autre. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2006. Français. NNT: . tel-00126551

HAL Id: tel-00126551

<https://theses.hal.science/tel-00126551>

Submitted on 25 Jan 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE MONTPELLIER II
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II

Discipline : Terre solide : géodynamique des enveloppes supérieures, paléobiosphère

Formation doctorale : Sciences de l'Eau dans l'Environnement Continental

Ecole doctorale : Terre Eau Espace

Présentée et soutenue publiquement par :

Marion RABIET

Le 30 janvier 2006

Titre :

**CONTAMINATION DE LA RESSOURCE EN EAU PAR LES EAUX
USÉES DANS UN BASSIN VERSANT MÉDITERRANÉEN
APPORT DES ÉLÉMENTS MAJEURS, TRACES ET TERRES RARES**

Directrice de thèse : F. ELBAZ-POULICHET

JURY

M. F. Brissaud	Professeur	Univ. Montp II	Président
Mme F. Elbaz-Poulichet	Directrice de Recherche	CNRS	Directrice de thèse
M. G. Blanc	Professeur	Univ. Bordeaux I	Rapporteur
M. P. Négrel	Chercheur	BRGM	Rapporteur
Mme M. Coquery	Directrice de recherche	CEMAGREF	Examineur
M. W. Ludwig	Maître de conférence	Univ. Perpignan	Examineur

REMERCIEMENTS

Au terme de ces 3 ans et 4 mois de thèse, voici venu le temps des remerciements...

Je tiens tout d'abord à remercier Eric Servat, directeur du laboratoire Hydrosiences Montpellier, pour m'avoir accueillie au sein de cette grande maison. Je le remercie de m'avoir soutenue lors des moments difficiles, notamment lors de l'inscription en 4^{ème} année.

Je remercie très sincèrement Françoise ELBAZ-POULICHET, ma directrice de thèse, pour avoir encadré ce travail et pour la confiance et l'autonomie qu'elle m'a accordée. Je la remercie sincèrement pour son aide dans la rédaction de cette thèse et pour ces précieux conseils.

J'exprime toute ma gratitude à François BRISSAUD, co-encadrant de cette thèse, qui m'a guidée et largement conseillée tout au long de cette thèse. Je le remercie notamment pour les longues discussions sur la rédaction des articles. Je le remercie aussi de m'avoir soutenue et encouragée jusqu'aux derniers jours de ma thèse même en étant si loin (Mexique).

Je remercie aussi vivement Jean-Luc Seidel pour ces précieux conseils en chimie analytique et en géochimie. Merci Jean-Luc de m'avoir accompagnée si souvent sur le terrain par tous les temps... Merci aussi pour les corrections diverses et multiples de cette thèse.

Je tiens à remercier Séverin Pistre qui m'a fortement éclairée sur la géologie (mot inconnu au bataillon jusqu'alors). Merci pour ta sympathie. Je remercie également Christelle Bahiot pour son aide précieuse dans l'interprétation des suivis mensuels.

Je remercie aussi M. Philippe Négrel et M. Gérard Blanc, pour avoir accepté de rapporter mon travail, ainsi que Mme Marina Coquery et M. Wolfgang Ludwig pour avoir accepté d'être examinateur.

Merçi aussi à Marie-Ange Cordier, Sandra Van-Exter et Karine Parra, qui ont contribué largement à la réalisation des analyses chimiques.

Je remercie aussi très sincèrement Simone Pourtales pour ses compétences sur l'ICP-MS et pour sa gentillesse et disponibilité.

Je remercie aussi Muriel Tapiau qui m'a donnée l'envie de participer à la fête de la science (2004 et 2005) et de m'investir dans le fonctionnement du laboratoire en devenant la représentante des étudiants.

Je remercie également Nicole Couesnon pour son soutien lors de ma réinscription en 4^{ème} année.

Je remercie aussi José Grevellec, hydrogéologue au CG34, de m'avoir fourni toute la documentation sur les captages AEP.

Un grand merci à l'équipe du café du matin, notamment Corinne Casiot, Christelle Bancon-Montigny, Christelle Bahiot, Olivier Hébrard, Marie-Ange Cordier, Sandra Van-Exter, Jean-luc Seidel, Françoise Elbaz-Poulichet, Marion Egal. C'était un petit moment privilégié et surtout indispensable.

Un grand merci à l'équipe du café de l'après-midi, moment de détente nécessaire au bon déroulement de cette thèse.

Merci à tous les thésards, étudiants, post-docs et ATER que j'ai rencontrés au cours de ces 3 années de thèse. Un remerciement tout particulier à Odile Bruneel qui a été dans MON bureau pendant la majeure partie de ma thèse. Je la remercie pour toutes les soirées « frites », pour nos discussions enflammées, pour nos soirées « crêpes » et « pizzas » et surtout pour son légendaire « lancer de jambe ». Je remercie aussi Arthur Marchandise toujours partant pour faire la fête, Kenza la déjantée et tellement attachante petite marocaine, Wilson Suarez et Marcos Villacis pour m'avoir appris à danser la salsa (c'est pas encore ça...), Paulina Lopez, Julien Lhomme, Guillaume Lacombe, Marion Egal qui me fait penser à « JF partagerai appartement », Christine Grillo pour les vacances nordiques et pluvieuses, Yin Chu, Tahina, Perrine Fleury, Massad Elhakim, Tanguy Leborgne, Olivier Hébrard, Pierre Diello, Rim Zairi, Sylvain Massuel, Sandra Ardoin, Gerard Lods, Hervé Jourde, Mayling et tous les anciens, Catherine Noiriel, Marie Tella, Magali Deschene, Kouadio Koffi, Magdalena, Fred Naulet, Marjorie, Nicolas, Yohann et tous ceux que j'ai oublié ...

Vous me manquerez tous !!!

Un grand merci à l'ensemble du personnel de la Maison des Sciences de l'Eau, avec qui j'ai passé des moments très agréables, notamment lors des pique-niques, repas et apéros en tout genre. Merci notamment à Kristine Gujda, l'organisatrice, sans qui tout ces bons moments n'auraient pas lieux.

Je remercie ma famille et tout particulièrement mes parents qui m'ont toujours soutenue et eu foi en moi durant toute ma scolarité. Merci maman et papa pour tout ce que vous m'apportez !! Merci aussi à mon Glau, ma petite soeur adorée, et à mon frère pour leurs encouragements.

Enfin, pour conclure, je remercie tout particulièrement, Alex (ou nounou pour les intimes), qui m'a toujours soutenue surtout dans les moments de doute (il y en a eu beaucoup et c'est pas fini...). Je le remercie d'avoir supporté toutes mes crises et tous mes appels intempestifs. Je le remercie aussi pour ses conseils avisés lors de la rédaction de ce manuscrit, pour ses corrections et ses relectures. Je le remercie d'avoir toujours été là pour moi.

Un grand merci à ma Pitoune (seuls les initiés savent de qui je parle), pour m'avoir apportée autant de bonheur tout au long de ces trois ans ...

TABLE DES MATIERES

Remerciements	3
INTRODUCTION	17
<u>PARTIE 1 : BIBLIOGRAPHIE</u>	23
Chapitre 1.1 : Le recyclage des eaux- Risques- Traçage.....	25
1. Problématique définition et risque.....	27
1.1 Recyclage contrôlé	27
1.2 Recyclage non contrôlé	28
2. Etat actuel des connaissances sur la contamination par les substances pharmaceutiques	30
2.1 Détection dans les eaux	30
2.2 Réglementation	30
2.3 Origine et devenir dans l'environnement.....	31
3. Outils utilisés pour le traçage des eaux usées	34
3.1 Description d'un effluent de station d'épuration	34
3.2 Traceurs des eaux usées dans l'environnement aquatique.....	35
3.2.1. Paramètres microbiologiques	35
3.2.2. Composés organiques fécaux	36
3.2.3. Rapports : Rb/Sr, Cl/Br, Cl/F	36
3.2.4. Matières azotées : NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ et isotopes de N	37
3.2.5. Chlorures	37
3.2.6. Substances pharmaceutiques	37
3.2.7. Détergents et additifs.....	38
3.2.7.1 Ethylène Diamine TrétraAcétyls (EDTA).....	38
3.2.7.2. Phosphates	38
3.2.7.3. Bore et isotopes du bore.....	38
3.2.7.4. Tensioactifs	39
Chapitre 1.2 : Les terres rares, traceurs des eaux usées dans l'environnement aquatique	41
1. Généralités	43
2. Les terres rares (REE)	43
2.1. Généralités.....	43
2.2.Représentation des REE – Notion d'anomalie.....	44
2.3. Chimie des REE	46
2.3.1. Spéciation des REE	46
2.3.2. Rôle du pH	47
2.3.3. Rôle des conditions d'oxydo-réduction – Cas de la cérianite	

.....	48
3. L'anomalie de Gd (Gd*)	48
3.1 Calcul de Gd*.....	48
3.2 Anomalie positive de Gd.....	49
3.2.1. Anomalie positive de Gd naturelle (Gd* _{nat})	49
3.2.2. Anomalie positive de Gd anthropique.....	51

PARTIE 2 :MATERIELS ET METHODES 55

1. Campagnes de prélèvements	57
2. Méthode de prélèvement des échantillons d'eau et conditionnement	65
2.1. Préparation des flacons avant prélèvement	65
2.2. Prélèvement sur le terrain.....	65
2.3. Mesures des paramètres physico-chimiques	66
2.4. Conditionnement des échantillons	66
2.4.1. Filtrations et acidification.....	66
2.4.2. Préconcentration des REE.....	67
3. Analyses	70
3.1. Analyse des éléments majeurs par électrophorèse capillaire	70
3.1.1. Principe de fonctionnement de l'électrophorèse capillaire	70
3.1.2. Préparation des échantillons, des solutions étalons et des blancs.....	71
3.1.3. Limites de détection et de quantification	72
3.1.4. Validité des analyses	72
3.1.4.1. Justesse	72
3.1.4.2. Fidélité : répétabilité et reproductibilité.....	73
3.1.4.3. Balance ionique cations – anions.....	74
3.1.4.4. Cohérence entre la composition chimique en éléments majeurs et la conductivité électrique.....	74
3.2. Analyse des éléments traces et des terres rares par ICP-MS.....	75
3.2.1. Eléments traces.....	75
3.2.2. Terres rares (REE).....	76
3.2.3. Principe de l'ICP-MS	76
3.2.4. Les interférences	76
3.2.5. Préparation des échantillons, des solutions étalons et des blancs.....	78
3.2.5.1. Eléments traces	78
3.2.5.2. Terres rares	78

3.2.6. Limites de détection et de quantification	79
3.2.7. Validité des analyses	79
3.2.7.1. Justesse	79
3.2.7.2. Répétabilité	80
3.2.7.3. Etalon interne	81
3.3. Analyse des substances pharmaceutiques	83
4. Représentation graphique des résultats	83

PARTIE 3 : LE BASSIN VERSANT DE L'HERAULT 87

1. Avant-propos	89
2. Localisation du site d'étude	89
3. Contexte géographique	89
3.1 Relief	89
3.2 Réseau hydrographique	91
3.3 Végétation et occupation du territoire	93
4. Régime climatique	93
5. Contexte géologique	97
5.1 Primaire	97
5.1.1. Infracambrien et Cambrien	97
5.1.2. Ordovicien, Silurien, Dévonien et Carbonifère	99
5.1.3. Granites et Gneiss	99
5.1.4. Bassin Permien de Lodève	99
5.2 Secondaire	99
5.2.1. Trias : Faciès calcaréo-marneux dominant	99
5.2.2. Jurassique : Calcaires et dolomies	100
5.2.3. Crétacé	100
5.3 Tertiaire	100
5.4 Quaternaire	101
5.4.1. Pléistocène inférieur	101
5.4.2. Alluvions anciennes	101
5.4.3. Alluvions récentes	101
5.4.4. Formations volcaniques (basaltes)	101
6. Ressources minérales et métallifères	102
6.1. Les métaux	102
6.1.1. Le plomb et le zinc	102
6.1.2. L'uranium	102
6.1.3. Le baryum	103
6.1.4. Le cuivre	103

6.1.5. L'aluminium.....	103
6.2. Le gypse et l'anhydrite.....	103
7. Contexte hydrogéologique et hydrologique	104
7.1. Domaine de socle (Primaire).....	104
7.2. Région du bassin de Lodève.....	105
7.3. Domaine karstique (Secondaire)	105
7.3.1. Jurassique	105
7.3.2. Crétacé.....	106
7.4. La plaine alluviale	106
7.4.1. Tertiaire	106
7.4.2. Quaternaire	107
7.4.3. Synthèse des différentes études réalisées sur le fonctionnement hydrogéologique de la plaine alluviale	109
8. Contexte anthropique	111
8.1. Ouvrages hydrauliques.....	111
8.2. Prélèvements d'eaux	112
8.2.1. Captages pour l'alimentation en eau potable (AEP)	112
8.2.1.1. Nappes alluviales.....	112
8.2.1.2. Hérault.....	112
8.2.1.3. Karst.....	112
8.2.2. Prélèvements à usages agricoles	113
8.2.3. Prélèvements industriels.....	114
8.3. Rejets d'eaux usées	114
8.3.1. Rejets urbains	114
8.3.2. Rejets industriels : industries vini-viticoles	115
8.4. Rejets agricoles	115

PARTIE 4 : RESULTATS ET DISCUSSION 117

Chapitre 4.1.: Signature chimique des effluents de stations d'épuration du bassin versant de l'Hérault 119

1. Introduction	121
2. Paramètres physico-chimiques.....	121
2.1. La conductivité électrique	121
2.2. Le pH.....	122
3. Eléments majeurs	123
3.1. Les anions (NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}).....	123
3.2. Les cations (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+).....	125
4. Eléments traces.....	128

5. Rapports inter éléments.....	131
6. Terres rares.....	132
6.1. Anomalie de gadolinium	132
6.1.1. Février 2003	132
6.1.2. Juillet 2003	134
6.1.3. Variabilité de Gd*	134
6.1.4. Conclusion.....	137
6.2. Profils de terres rares.....	137
7. Evolution de la signature chimique d'un effluent de STEP dans le temps	142
8. Flux des traceurs originaires des eaux usées à l'échelle du bassin versant	145
9. Conclusion.....	147

Chapitre 4.2.: Caractérisation de la contribution naturelle sur la composition chimique des eaux du bassin versant de l'Hérault..... 149

1. Introduction	151
2. Représentation simplifiée des caractéristiques des eaux	151
2.1. Diagramme de Piper	151
2.1.1. Généralités.....	151
2.1.2. Application aux échantillons du bassin versant de l'Hérault	154
2.2. Diagramme de Schoeller-Berkaloff	154
2.2.1. Généralités.....	154
2.2.2. Application aux échantillons du bassin versant de l'Hérault	154
2.3. Conclusion.....	154
3. Composition chimique par élément ou paramètre, répartition spatiale... ..	156
3.1. pH	156
3.2. Conductivité électrique	157
3.3. Relation pH-CE	158
3.4. Relation calcium - Σ cations.....	158
3.5. Relation Mg/Na en fonction de Ca/Na.....	159
3.6. Conclusion.....	160
4. Détermination de l'influence atmosphérique sur le bassin versant de l'Hérault	160
5. Détermination de l'influence évaporitique sur le bassin versant de l'Hérault	165
5.1. Définition et formation des évaporites	165
5.2. Signature chimique des évaporites triasiques.....	165

5.3. Evolution spatiale des éléments ou rapports d'éléments caractéristiques des évaporites	166
5.3.1. Les sulfates	166
5.3.2. Le calcium	168
5.3.3. Le magnésium	169
5.3.4. Le strontium, le rubidium et le lithium	170
5.3.5. Le rapport Sr/Ca	174
5.3.6. Le rapport SO ₄ /Sr	176
5.4. Suivi mensuel de la Lergue	177
5.5. Suivi spatial sur la Thongue	181
6. Conclusion.....	184

Chapitre 4.3.: Identification des apports d'eaux usées dans le bassin versant de l'Hérault en février et juillet 2003

1. Introduction	187
2. Qualité globale des eaux	187
3. Identification des contamination par le suivi des traceurs potentiels des eaux usées dans les eaux du bassin de l'Hérault.....	189
3.1. Les terres rares	189
3.1.1. Résultats	189
3.1.2. Etude de l'anomalie de Gd pour identifier les apports d'eaux usées	192
3.1.3. Etude de l'enrichissement en terres rares lourdes (HREE)	193
3.1.4. Conclusion.....	194
3.2. Le bore.....	195
3.2.1. Evolution spatio-temporelle des concentrations	195
3.2.2. Caractérisation de l'excès de bore dans les eaux	196
3.2.2.1 Comparaison avec le pôle évaporitique.....	196
3.2.2.2. Relation entre B et d'autres éléments ou rapports d'éléments.	197
3.3. Le rubidium	204
3.4. Les chlorures	206
3.5. Les nitrates	208
3.6. Le sodium.....	209
3.7. Le potassium	213
4. Variation temporelle de la contamination par les eaux usées	213
5. Evaluation des traceurs potentiels des eaux usées.....	218
6. Conclusion.....	220

Chapitre 4.4. : Caractérisation de l'origine des contaminations – Variabilité saisonnière de l'impact anthropique.....	221
1. Introduction	223
2. Pluviométrie et niveaux piézométriques	223
3. La Thongue	225
3.1. Contexte	225
3.2. Suivi mensuel	225
3.2.1. Résultats	225
3.2.2. Discussion	228
3.3. Suivi spatial	230
3.3.1. Résultats	230
3.3.2. Discussion	234
4. Les captages d'eaux souterraines.....	234
4.1. Le captage C4a	234
4.1.1. Contexte	235
4.1.2. Résultats	237
4.1.3. Discussion	237
4.2. Le captage C4b.....	241
4.2.1. Contexte.....	241
4.2.2. Résultats	241
4.2.3. Discussion	242
4.3. Le captage C5	245
4.3.1. Contexte.....	245
4.3.2. Résultats	246
4.3.3. Discussion	248
4.4. Le captage C12.....	249
4.4.1. Contexte.....	249
4.4.2. Résultats	250
4.4.3. Discussion	252
4.5. Le captage C15.....	253
4.4.1. Contexte	253
4.4.2. Résultats	254
4.4.3. Discussion	257
4.6. Le captage C17.....	262
4.6.1. Contexte.....	262
4.6.2. Résultats	263
4.6.3. Discussion	264
5. Conclusion	269
 Chapitre 4.5. : Conséquence des apports d'eaux usées en terme de contamination pharmaceutique des eaux	 271

<u>CONCLUSION GENERALE</u>	303
<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u>	309
<u>LISTE DES FIGURES</u>	321
<u>LISTE DES TABLEAUX</u>	329
<u>ANNEXES</u>	333

INTRODUCTION

Ressource précieuse, l'eau est menacée par son exploitation intensive, la pollution croissante des réserves et les besoins grandissants d'une population mondiale en plein essor. Pendant longtemps, les hommes se sont peu préoccupés de leur environnement et ont généralement considéré la ressource en eau comme illimitée, n'hésitant pas à y rejeter largement effluents et déchets de toutes sortes.

Avec l'accroissement de la population mondiale, le développement économique de la planète (un enfant né dans un pays développé consomme 30 à 50 fois plus d'eau qu'un enfant né dans un pays en développement), la consommation d'eau a presque doublé au cours de ces cinquante dernières années. En conséquence, les ressources en eau diminuent à un rythme rapide : environ 2 millions de tonnes de déchets sont déversés chaque jour dans les cours d'eau (ONU/WWAP, 2003).

Le défi croissant que pose la gestion de l'eau est d'en accroître la production pour faire face à la demande grandissante tout en maintenant, voire en améliorant sa qualité.

En France, les eaux usées sont généralement dirigées vers une Station d'Épuration (STEP) où elles subissent un traitement, qui vise principalement à éliminer la Matière Organique (MO), les Matières En Suspension (MES) et de plus en plus souvent, l'azote et/ou le phosphore. Ces effluents «traités» sont ensuite rejetés dans le milieu naturel, dans un cours d'eau ou un fleuve, qui va lui-même directement ou indirectement alimenter les nappes souterraines exploitées pour l'Alimentation en Eau Potable (AEP). Le problème que pose ce recyclage involontaire des eaux est que, malgré le traitement subi, ces effluents restent les vecteurs d'un grand nombre de micropolluants. Parmi eux, une attention particulière se porte sur les contaminants considérés comme « émergents ». Il s'agit, entre autres, de produits pharmaceutiques ou de produits de soins personnels. Parfois nouvellement mis sur le marché mais pas nécessairement, ces composés sont très inégalement éliminés par les procédés classiques de traitement des eaux, qui n'ont pas été prévus pour cela. Ainsi, des substances médicamenteuses persistent dans les eaux usées traitées et contaminent les milieux aquatiques (Clara et al., 2003 ; Kümmerer, 2001 ; Kreuzinger et al., 2003 ; Tixier et al., 2003 ; Buser et Müller, 1998; Andreozzi et al., 2002) et donc les réservoirs en eau potable (Heberer et Stan, 1997; Reddersen et al., 2002; Heberer, 2002; Stackelberg et al., 2004). Ce recyclage non contrôlé des eaux usées traitées est beaucoup plus répandu que l'on ne l'imagine, notamment s'agissant de l'alimentation des collectivités en eau potable.

Récemment, en utilisant comme traceur le gadolinium, dont l'excès dans les eaux résulte d'une utilisation en médecine (agent de contraste en Imagerie de Résonance Magnétique), Bau et Dulski (1996) ont mis en évidence des apports d'eaux usées dans les eaux potables de Berlin et de Prague.

Le risque potentiel associé au recyclage involontaire des eaux usées est mal pris en compte dans les stratégies de gestion de la ressource. Pourtant, la contamination de l'eau par les substances « émergentes » et en particulier par les substances pharmaceutiques, qui sont bioactives, présente un risque potentiel pour la vie aquatique et pour la santé humaine. Le risque est d'autant plus important que le recyclage des eaux dans un bassin versant est rapide. C'est notamment le cas dans les petits bassins versants Méditerranéens, où la croissance démographique ainsi que la demande agricole exercent des pressions croissantes sur des ressources en eau souvent limitées.

Les objectifs de cette étude sont:

- **d'identifier des traceurs des eaux usées;**
- **d'évaluer la contamination de la ressource en eau par les eaux usées.**

Le site sélectionné pour cette étude est le bassin versant de l'Hérault. Ce bassin versant est peu industrialisé. L'apport domestique constitue une source majeure de contamination des eaux du bassin, qui est proche de l'agglomération de Montpellier (400.000 habitants) et de plus, situé au cœur du département de l'Hérault, dont la population s'accroît de 1000 habitants/mois.

Bien que l'urbanisation dans sa partie sud soit importante, l'agriculture est encore très présente sur l'ensemble du bassin. Elle constitue, au même titre que les effluents domestiques, une source potentielle de contamination des eaux.

Nous avons appliqué une approche multitraceurs pour différencier les apports des eaux usées, de ceux de l'agriculture et de ceux des sources naturelles (lithologie, apports atmosphériques). Nous avons utilisé les concentrations en éléments majeurs (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} et NO_3^-), les éléments traces (Li, B, Al, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Mo, Cs, Ba, Pb, et U) et les terres rares, groupe dont fait parti le gadolinium.

Deux campagnes de prélèvements ont été réalisées, en février et juillet 2003, sur l'ensemble des réservoirs qui constituent la ressource en eau : eaux souterraines (31 captages), eaux superficielles du fleuve Hérault et de ses affluents (23 prélèvements) et effluents de STEP (23 stations d'épuration).

Afin d'une part, de confirmer les contaminations mises en évidence et d'autre part, d'évaluer la variabilité de l'apport d'eaux usées en fonction des conditions hydrologiques, un suivi d'un an a été réalisé, de février 2004 à janvier 2005, sur des sites présentant des indices de contaminations par les eaux usées.

Enfin, nous avons déterminé les concentrations d'un certain nombre de substances pharmaceutiques dans ces mêmes sites, où l'approche multitraceurs avait permis de détecter la présence d'eaux usées.

La présentation de ce travail est organisée en 4 parties :

La première partie décrit les problèmes que pose le recyclage des eaux usées en matière de contamination et les outils utilisés pour le mettre en évidence. En ce qui concerne ces outils, l'accent est mis sur le gadolinium. Nous y décrivons comment cet élément, qui appartient au groupe des terres rares et qui est naturellement présent dans les eaux, est devenu depuis peu un traceur potentiel des eaux usées.

La deuxième partie présente la méthodologie employée pour les prélèvements et les analyses effectuées.

La troisième partie présente le site d'étude, le bassin versant de l'Hérault, à travers une description de la géologie, de l'hydrogéologie, de l'hydrologie et du contexte anthropique.

La quatrième partie est consacrée aux résultats et à la discussion. Dans un premier temps, nous nous attachons à décrire la signature chimique des effluents de stations d'épuration localisées sur le bassin, afin d'en extraire des traceurs potentiels des eaux usées (chapitre 4.1). Nous présentons ensuite la signature géochimique des eaux du bassin versant de l'Hérault en fonction des types de lithologies rencontrées (chapitre 4.2). En effet, la plupart des traceurs potentiels n'ont pas une origine unique et peuvent être apportés par la lithologie. Il est donc important de bien maîtriser ce facteur afin d'être, par la suite, en mesure de

différencier l'origine anthropique de l'origine naturelle. Nous nous focalisons particulièrement sur l'influence des évaporites triasiques localisées à l'ouest du bassin. Dans ce chapitre, la contribution atmosphérique est également évaluée.

En se basant sur les signatures précédemment mises à jour, nous évaluons la contamination par les eaux usées sur le bassin versant de l'Hérault (chapitre 4.3). Nous étudions également la variabilité temporelle de la contamination par les eaux usées. Pour cela, nous nous focalisons sur une dizaine de sites sur lesquels un suivi mensuel a été effectué de février 2004 à janvier 2005 (chapitre 4.4). Ce suivi vise d'une part, à mieux préciser les contaminations mise en évidence et d'autre part, à évaluer la variabilité saisonnière de l'impact des eaux usées. Enfin, le dernier chapitre de cette partie est constitué par un projet d'article sur la contamination des eaux du bassin par les substances pharmaceutiques (chapitre 4.5).

PARTIE 1

BIBLIOGRAPHIE

Chapitre 1.1 : Le recyclage des eaux - Risques -
Traçage

Chapitre 1.2 : Les terres rares, traceurs des eaux usées
dans l'environnement aquatique

Chapitre 1.1

Le recyclage des eaux- Risques - Traçage

Ce chapitre a pour objectif de décrire le recyclage des eaux usées et les outils permettant d'identifier ce processus. Dans un premier temps, nous présenterons le recyclage des eaux usées et les risques qu'il peut induire. Nous introduirons notamment la problématique des polluants émergents tels que les produits pharmaceutiques. Ensuite, nous identifierons les principaux outils utilisés dans la littérature pour tracer la présence d'eaux usées dans l'environnement aquatique.

1. Problématique - Définition et risque

On peut définir le recyclage des eaux comme la **réutilisation des eaux usées**. Cette réutilisation peut être volontaire ou involontaire. On parlera alors de recyclage contrôlé ou de recyclage non contrôlé des eaux usées suivant le cas.

1.1. Recyclage contrôlé

Les eaux usées peuvent être recyclées pour différents usages bien définis comme par exemple :

- la chasse d'eau de toilette ;
- l'irrigation des pelouses, parcs, jardins, etc. ;
- l'irrigation agricole des cultures vivrières et non vivrières ;
- la réutilisation industrielle (eaux de refroidissement, de chaudière..) ;
- la récupération directe des eaux usées pour augmenter les ressources d'eaux potables ;
- l'alimentation des nappes souterraines (Asano et Cotruvo, 2004), freinage des entrées salines ;
- des fins récréatives (bassins ornementaux...).

Le recyclage « contrôlé » des eaux usées traitées est une pratique assez répandue dans certains pays. Par exemple, au Canada, la réutilisation des eaux a commencé à susciter de l'intérêt il y a une trentaine d'années. Les eaux usées traitées servaient à irriguer les cultures non alimentaires, les parcs urbains, les aménagements paysagers et les terrains de golf (Schaefer et al., 2004).

La réutilisation est beaucoup plus pratiquée dans les régions du monde où la ressource en eau est limitée. On peut citer l'exemple du Moyen-Orient, de l'Australie et du sud-ouest des Etats-Unis, ou encore de certaines régions où s'appliquent des restrictions sévères concernant l'évacuation des eaux usées traitées, notamment en Floride, dans les régions côtières et insulaires en France et en Italie, dans les pays très densément peuplés de l'Europe (Angleterre, Allemagne) (Lazarova et al., 2001). D'autres pays, comme le Japon qui connaît des sécheresses fréquentes, ont fait de la réutilisation des eaux une pratique courante (Ogoshi et al., 2001).

La réutilisation des eaux usées est soumise à des réglementations très strictes. Selon leur utilisation finale, les eaux usées doivent répondre à un certain nombre de critères portant sur des paramètres classiquement contrôlés en épuration tels que la Demande Biologique en Oxygène (DBO₅), le carbone organique dissous (COD) ou la turbidité, mais aussi - et en priorité pour de nombreuses applications - sur des paramètres microbiologiques,

les coliformes fécaux notamment. Certains éléments traces, minéraux et/ou organiques peuvent également être pris en compte en fonction des applications considérées.

1.2. Le recyclage non contrôlé

Le **recyclage « non contrôlé » des eaux usées** bien que peu reconnu existe pourtant. Il s'agit de la réutilisation des eaux usées comme ressource en eau mais de façon involontaire. Le principe est le suivant : les eaux usées d'une agglomération en amont d'un bassin versant sont rejetées dans le milieu aquatique après un traitement plus ou moins complet lors du passage dans une station d'épuration. Ce traitement vise principalement à éliminer les matières en suspension, la matière organique et de plus en plus souvent l'azote et le phosphore. Le milieu récepteur de ces eaux usées traitées est généralement un cours d'eau situé à proximité de la station. Ce cours d'eau est en relation hydraulique avec sa nappe d'accompagnement, qui elle, plus en l'aval, est exploitée pour alimenter d'autres collectivités en eau potable. Ainsi, les eaux usées traitées d'une commune plus en amont peuvent contaminer la ressource en eau d'une commune plus en aval (fig. 1).

Le problème que soulève ce recyclage non contrôlé est que, contrairement au recyclage contrôlé des eaux usées, il n'est pas réglementé : aucune norme ne régit la qualité des eaux usées, à part les normes classiques de rejet.

De plus, malgré les différentes étapes parcourues par l'eau recyclée (traitements en station d'épuration, dilution dans le milieu aquatique récepteur, auto-épuration, percolation à travers le sol, traitement de potabilisation avant distribution), ces eaux sont devenues les vecteurs d'un certain nombre de polluants dits « émergents », non ou partiellement éliminés par ces différents processus. En effet, aujourd'hui, près de 100.000 produits chimiques différents sont enregistrés en Europe (Giger, 2002). Leur détection à des concentrations de plus en plus faibles dans les eaux est liée aux progrès de la chimie analytique.

Sous le terme de « polluants émergents » sont regroupés un certain nombre de contaminants, nouvellement détectés dans les eaux, comme les produits pharmaceutiques, les phtalates (qui aident à donner de la souplesse aux polychlorures de vinyle (PVC) et qui sont aussi utilisés en parfumerie), les retardateurs de flamme bromés ou les dioxines. Présents en très faibles quantités dans les eaux, les « polluants émergents » sont susceptibles d'avoir une incidence sur le milieu aquatique ainsi que, par voie de conséquences, sur la santé humaine. De plus, ces polluants, encore très peu connus, ne font pas l'objet de normes que ce soit en sortie de STEP ou dans les eaux potables.

Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la contamination du milieu aquatique par les substances pharmaceutiques.

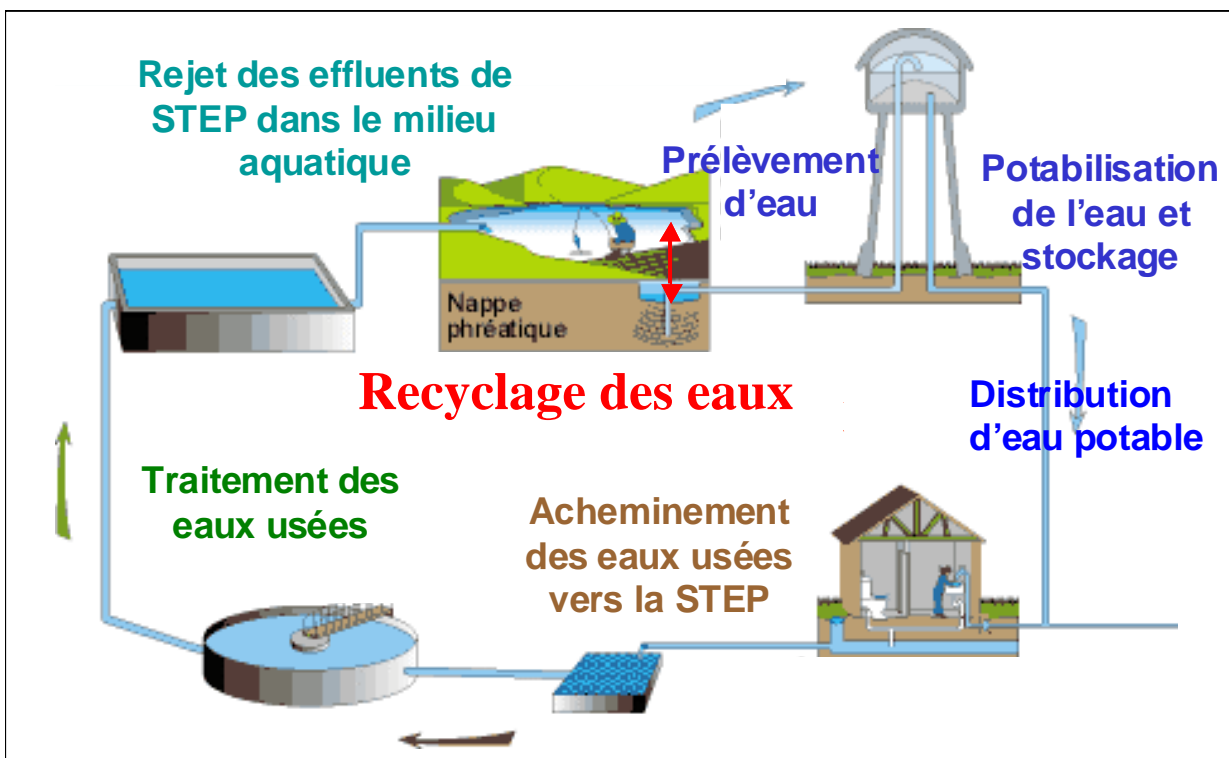


Figure 1. Schématisation du processus de recyclage involontaire des eaux usées.

2. Etat actuel des connaissances sur la contamination par les substances pharmaceutiques

2.1. Détection dans les eaux

En Europe, près de 3300 composés sont actuellement utilisés en médecine. On peut citer comme principaux groupes les analgésiques, les antibiotiques, les antidiabétiques, les bêtabloquants, les contraceptifs, les hypolémiantes, les psychotropes et les cytostatiques (Siegrist et al., 2003). Grâce aux progrès réalisés en chimie analytique, la présence de substances pharmaceutiques a fréquemment été constatée dans l'environnement aquatique depuis les années 80 et s'est accélérée ces dernières années.

La première détection de substances pharmaceutiques dans les effluents de stations d'épuration date des années 70 (Garisson et al., 1976; Hignite et Azaznoff, 1977). Dans les années 80, en Angleterre, un certain nombre de substances pharmaceutiques appartenant à différentes classes thérapeutiques (analgésiques, substances psychiatriques, antibiotiques...) ont été détectées à des concentrations atteignant le $\mu\text{g/l}$ dans différents types d'eaux (effluents de STEP, rivières et eaux potables) (Waggot, 1981; Watts et al., 1983, Richardson et Bowron, 1985).

A partir des années 90, de nombreuses études se sont alors intéressées à ces nouvelles substances et ont révélé la présence de presque toutes les catégories de substances pharmaceutiques (hormones, antibiotiques, antidépresseurs, anti-inflammatoires, bêtabloquants, ...) dans tous les milieux, que ce soient les effluents de stations d'épuration (Andersen et al., 2003; Koutsouba et al., 2003; Ferrari et al., 2003), les eaux de surface (Ternes, 1998; Yang et Carlson, 2003; Ashton et al., 2004; Wiegel et al., 2004), les eaux souterraines (Heberer et al., 1998; Sacher et al., 2001) mais aussi les eaux potables (Heberer et Stan, 1997; Reddersen et al., 2002; Heberer, 2002; Stackelberg et al., 2004). Plus de 80 substances pharmaceutiques ou métabolites ont à l'heure actuelle été détectés dans l'environnement aquatique (Heberer, 2002) dans le monde entier (Europe, Amérique du Sud et du Nord) et ce à des concentrations pouvant atteindre le $\mu\text{g/l}$ (Hirsch et al., 1999).

2.2. Réglementation

Aucune réglementation concernant les rejets contenant des produits pharmaceutiques n'existe à proprement parler. La loi du 3 janvier 1992, dite « deuxième loi sur l'eau » fixe les conditions dans lesquelles doivent s'effectuer les rejets dans le milieu naturel sans préciser le cas des produits pharmaceutiques. La loi du 19 juillet 1976 relative aux Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE) n'envisage pas non plus le cas particulier de ces composés, même pour les industries pharmaceutiques.

Les seules substances pharmaceutiques dont le rejet est réglementé sont les produits anticancéreux radioactifs dont la radioactivité doit être réduite avant leur rejet.

2.3. Origine et devenir dans l'environnement

La figure 2 résume les principales voies et sources possibles des substances pharmaceutiques dans l'environnement (d'après Heberer, 2002).

Il existe deux types de substances médicamenteuses pouvant contaminer l'environnement, les substances pharmaceutiques à visée thérapeutique humaine et les substances vétérinaires. Les médicaments vétérinaires sont excrétés par les animaux via les urines et les fèces directement au niveau du sol sans subir aucun traitement. Ils peuvent alors immédiatement contaminer la nappe d'eau souterraine. Il s'agit d'une contamination diffuse assimilable à celle engendrée par l'utilisation de pesticides.

Si l'on considère uniquement les substances pharmaceutiques à visée thérapeutique humaine, les deux principales sources dans les eaux sont les effluents hospitaliers et les effluents domestiques qui sont rejetés par les stations d'épuration. L'origine des médicaments dans les effluents est leur utilisation sur prescription ou non-prescription (comme c'est le cas de certains analgésiques) puis leur excrétion via les urines du patient. Selon la substance considérée, le taux d'excrétion ainsi que la forme sous laquelle elle est excrétée (métabolites, inchangée) est variable.

Une fois ingérés, la plupart des médicaments subissent des modifications biochimiques que l'on nomme bioréactions, donnant naissance aux métabolites. Ceux-ci peuvent être plus ou moins actifs ou plus ou moins toxiques que le médicament initial. Ils peuvent même avoir des propriétés différentes voire antagonistes. Certains médicaments ne subissent pas de biotransformation au sein de l'organisme et sont excrétés inchangés. Toutefois, ils restent minoritaires. L'ibuprofène par exemple, un Anti-Inflammatoire Non Stéroïdien (AINS), est excrété entre 45 et 79% sous forme métabolisée et seulement entre 1 et 14% sous forme inchangée ou conjuguée 24h après l'ingestion (données extraites du site [http://www. rxlist.com](http://www.rxlist.com)).

Lors du passage dans la station d'épuration, les principaux procédés permettant d'éliminer les substances pharmaceutiques sont les suivants :

- dégradation biologique (minéralisation, transformation) ;
- sorption des résidus sur la matière particulaire qui se dépose dans les bassins de décantation primaire et secondaire sous la forme respective de boues primaires et secondaires;
- dégazage des substances avec l'air d'aération;
- oxydation chimique par réaction avec l'ozone (O₃) ;

- filtration sur charbon actif.

Etant donné que très peu de stations d'épuration sont équipées de filtration sur charbon actif, ou encore d'un système d'ozonation, ce sont les deux premiers processus, biodégradation et sorption qui sont majoritairement concernés. Ils sont fortement dépendants des propriétés physico-chimiques et pharmacologiques des médicaments telles que le temps de demi-vie, la forme sous laquelle ils sont excrétés (conjuguée, métabolisée), la constante de solubilité, la polarité, la biodégradabilité ou encore les coefficients de sorption.

Le type de traitement mis en oeuvre dans la station d'épuration joue aussi un rôle important dans l'élimination des substances pharmaceutiques. Parmi les traitements biologiques (lit bactérien, boues activées, disques biologiques...), il semblerait que le système à boues activées soit le plus efficace (Thebault, 1992 ; Stumpf et al., 1999). De plus, l'âge des boues influe considérablement sur l'élimination des médicaments (Kreuzinger et al., 2004 ; Ternes et al., 2004). Suivant l'âge, le type de biomasse est différent et la qualité du traitement biologique varie. Plus les boues sont âgées et plus le degré de minéralisation des matières organiques, dont les substances pharmaceutiques font partie, est élevé et meilleurs sont les rendements épuratoires. Ainsi, pour biodégrader l'ibuprofène, l'âge des boues minimal doit être compris entre 2 et 5 jours (Ternes et al., 2004) ce qui signifie qu'une station d'épuration fonctionnant en moyenne charge est capable d'éliminer efficacement l'ibuprofène des eaux usées. Pour le diclofénac, l'âge des boues minimal doit être compris entre 5 et 15 jours (Ternes et al., 2004) et enfin pour la carbamazépine ou le diazépam, aucune biodégradation n'a été observée quelque soit l'âge des boues (Siegrist et al., 2003 ; Ternes et al., 2004).

Une fois rejetées dans l'environnement aquatique, un certain nombre de processus vont intervenir sur le devenir des substances pharmaceutiques. Il s'agit de :

- la dilution;
- la dégradation photochimique (ainsi montré pour le diclofénac par Buser et al., 1998) ;
- la biodégradation ;
- l'adsorption sur les sédiments aquatiques (pour les contaminants non polaires).

Actuellement, le devenir des substances pharmaceutiques dans l'environnement aquatique n'est pas encore bien connu et nécessite de plus amples investigations.

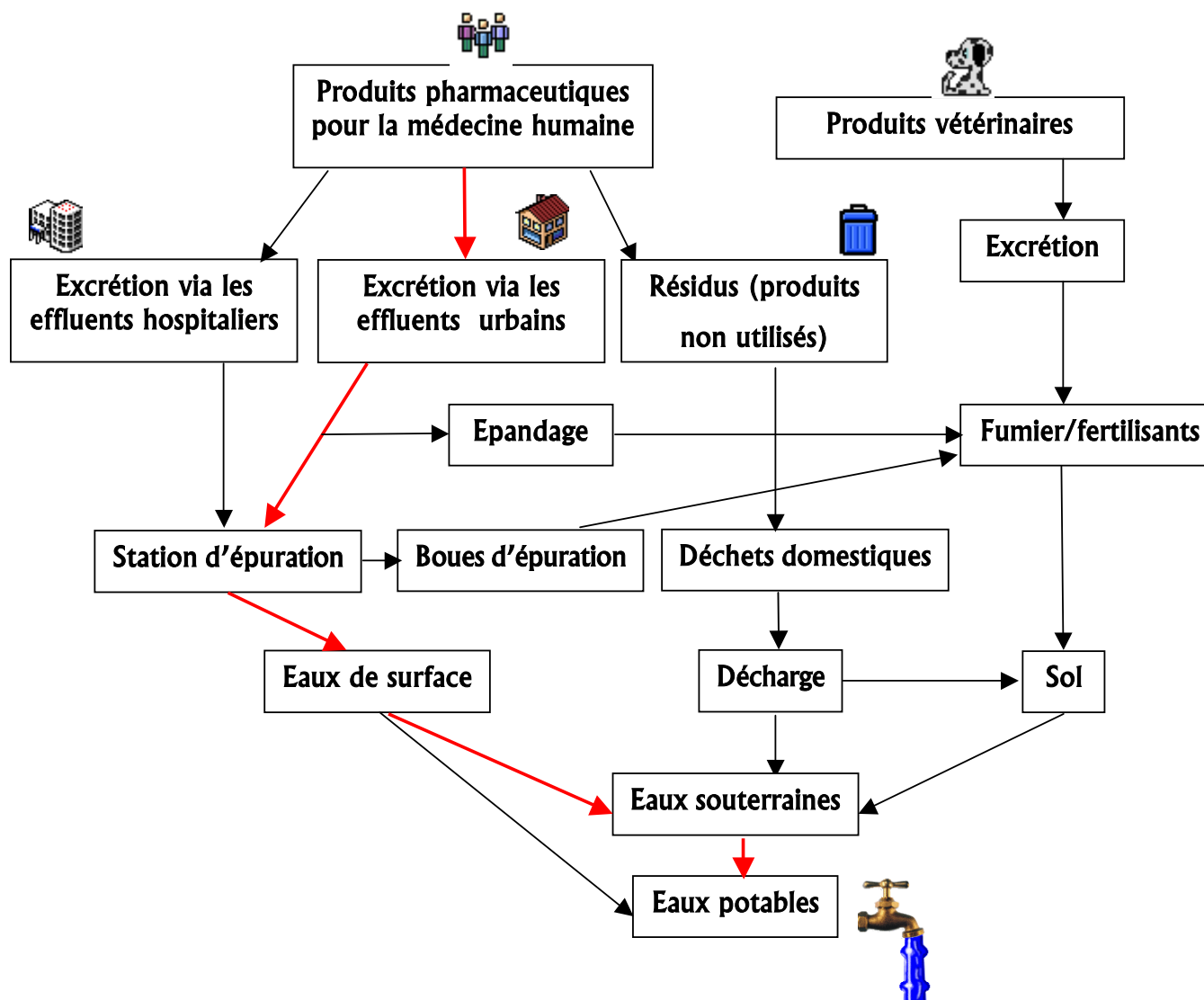


Figure 2. Sources et voies de contamination de l'environnement aquatique par les substances pharmaceutiques (Heberer, 2002).

3. Outils utilisés pour le traçage des eaux usées

Dans cette partie, la composition générale d'un effluent de station d'épuration est décrite suivie par une synthèse des outils utilisés reportés dans la littérature pour tracer les eaux usées dans l'environnement aquatique.

3.1. Description d'un effluent de station d'épuration

La composition d'un rejet de STEP est variable dans le temps et l'espace. Elle dépend du type d'épuration (boues activées, lagunage, lit bactérien) mais aussi de la quantité et de la qualité de l'eau usée brute. Cette dernière est liée aux industries reliées à la station d'épuration mais aussi à l'apport de pluie dans le cas d'un système unitaire.

Une station d'épuration classique équipée d'un traitement primaire, secondaire biologique et tertiaire vise à éliminer les Matières En Suspension (MES), la Matière Organique (MO) ainsi que les matières azotées réduites et dans certains cas les nitrates et les phosphates.

Les effluents de station d'épuration ont un pH proche de la neutralité et sont caractérisés par une conductivité électrique élevée proche de 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et par une faible teneur en O_2 .

Ils contiennent:

- de la MO (que l'on caractérise par les demandes biologiques (DBO5) et chimiques en oxygène (DCO)) ;
- des MES;
- des germes pathogènes ou non provenant des excréments (bactéries, virus, protozoaires) ;
- des composés phosphorés et azotés ;
- des micropolluants (de l'ordre du ppm) : métaux et métalloïdes, détergents, substances médicamenteuses, produits phytosanitaires, solvants, Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques ... ;
- des chlorures, du sodium (provenant du sel de l'alimentation) ;
- des bactéries provenant du traitement biologique ;
- des algues qui se sont développées dans certains bassins de la STEP.

La figure 3 résume les principaux micropolluants que l'on peut retrouver dans un effluent de station d'épuration.

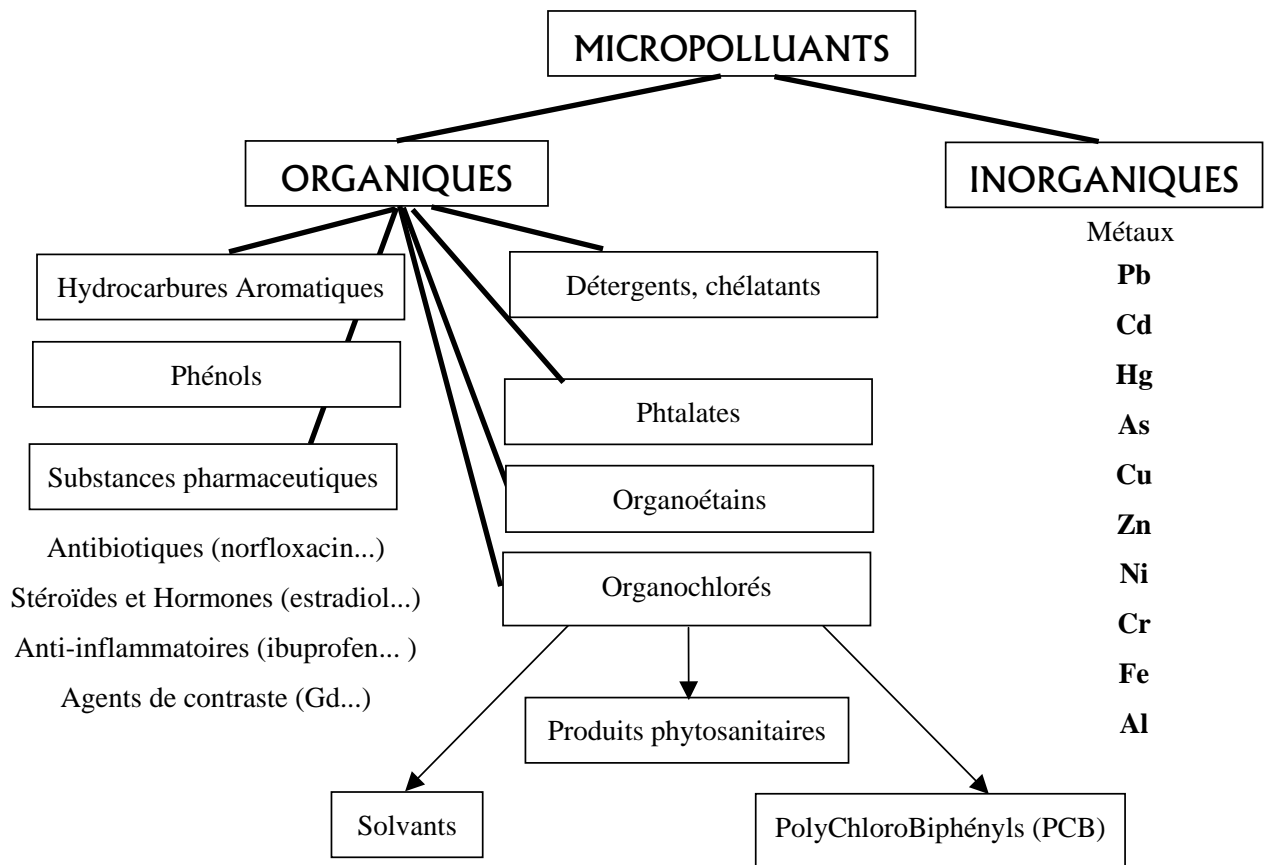


Figure 3. Principaux micropolluants détectés dans les effluents de station d'épuration.

3.2. Traceurs des eaux usées dans l'environnement aquatique

Un traceur idéal est un élément ou un composé facilement analysable, d'origine unique, et conservatif, présent à une concentration largement supérieure au bruit de fond naturel.

Nous présentons les principaux outils permettant d'identifier une contamination par les eaux usées dans le milieu aquatique. Certains d'entre eux sont des contaminants dont la présence permet d'identifier une pollution domestique, d'autres ne sont pas à proprement parler des contaminants mais sont présents dans les eaux usées et permettent donc d'identifier leur présence. Nous ne ferons pas cette distinction par la suite.

3.2.1. Paramètres microbiologiques

Sur le plan biologique, les eaux usées contiennent divers microorganismes. Parmi eux, on retrouve de nombreux organismes pathogènes, habituellement d'origine humaine. Comme leur identification est complexe et fastidieuse, on se sert des coliformes et streptocoques fécaux, organismes plus nombreux et donc plus faciles à évaluer, comme **indicateurs de la**

présence d'organismes pathogènes et donc d'eaux usées (Godfree et al., 1997 ; Paul et al., 2004).

Les coliformes fécaux ou coliformes thermotolérants, sont un sous-groupe des coliformes totaux. L'espèce la plus fréquemment associée à ce groupe bactérien est l'*Escherichia coli* qui représente 80 à 90% des coliformes thermotolérants détectés. C'est l'indicateur le plus utilisé car il est abondant dans les fèces humaines (jusqu'à 1 milliard de bactéries par gramme de matière fraîche). De plus, il est supposé survivre seulement 21 jours à l'extérieur de l'intestin (Carrillo et al., 1985), sa présence dans l'environnement aquatique indiquant alors une contamination récente.

Les streptocoques fécaux sont présents dans l'intestin de l'homme et des animaux à sang chaud. Ce groupe n'est généralement pas considéré comme pathogène. Les streptocoques fécaux appartiennent à un groupe de streptocoques qui ne sont pas tous d'origine fécale. Malgré cela, les streptocoques fécaux sont considérés comme indicateur d'une pollution fécale. Leur principal intérêt est qu'ils possèdent des propriétés leur permettant de se multiplier dans des conditions hostiles de croissance et qu'ils sont résistants à la dessiccation.

3.2.2. Composés organiques fécaux

Voici quelques exemples de composés organiques fécaux utilisés dans la littérature pour identifier une contamination urbaine.

Le coprostanol (stéroïde fécal) a été décrit dans la littérature comme un composé utile pour déterminer le degré de contamination des eaux côtières par son suivi dans les sédiments (Seguel et al., 2001). Les stéroïdes fécaux sont produits par la réduction des stérols insaturés par des bactéries entériques. Cependant, le coprostanol n'est pas adapté pour tracer les eaux usées au niveau des eaux souterraines car il est fortement hydrophobe et tend à rester dans les boues de STEP, plutôt que dans la fraction soluble (Barrett et al., 1999).

L'aminopropanol est un composé présent dans les urines humaines. Potentiellement, il pourrait être un traceur efficace des eaux usées (Fitzsimons et al., 1994) puisqu'il a été identifié dans les eaux usées ainsi que dans un estuaire et une mer côtière au Royaume-Uni à des concentrations pouvant atteindre 60 $\mu\text{mol/l}$.

3.2.3. Rapports : Rb/Sr, Cl/Br, Cl/F

D'après Nirel et Revaclier (1999), le rapport Rb/Sr peut être un indicateur intéressant de contamination par les eaux usées étant donné que, dans les eaux usées, Rb est enrichi par rapport à Sr ce qui conduit à un rapport Rb/Sr élevé. Ils ont ainsi montré que l'apport d'eaux usées dans une rivière se traduit par l'augmentation de son rapport Rb/Sr. L'avantage

d'utiliser ce rapport est que, d'après les auteurs, il est conservatif. Cependant, il n'est pas utilisable dans un contexte géologique riche en Rb et Sr.

Vengosh et Pankratov (1998) ont examiné la potentialité d'utiliser les rapports Cl/Br et Cl/F comme traceur des eaux usées. Ils ont mis en évidence des rapports bien distincts dans les effluents de STEP et d'autres milieux montrant l'utilisation potentielle de ces rapports comme traceurs des eaux usées.

3.2.4. Matière azotée : NO_3^- , NH_4^+ et isotopes de N

Les nitrates sont présents naturellement dans les eaux à des concentrations généralement inférieures à 10 mg/l. Ils proviennent de la fixation de l'azote atmosphérique par les plantes. Cependant, ces niveaux peuvent fortement être majorés par l'activité humaine. En effet, les nitrates peuvent être apportés dans l'environnement par les fertilisants azotés, les effluents urbains ou encore les déjections animales.

L'analyse des nitrates permet d'identifier une contamination anthropique mais ne permet pas d'identifier son origine. Pour cela, la mesure isotopique de l'azote 15 (^{15}N) permet de faire la distinction entre les fertilisants, les eaux usées et les déjections animales (Williams et al., 1998 ; Panno et al., 2001; Widory et al., 2005) et semble être un outil plus adéquat.

Les eaux usées contiennent de l'azote organique qui est rapidement minéralisé en NH_4^+ . La présence de NH_4^+ dans l'environnement aquatique est un indicateur d'une contamination urbaine. Cependant, NH_4^+ est sensible aux conditions d'oxydo-réduction, susceptible de s'oxyder en nitrate une fois rejeté dans le milieu aquatique.

3.2.5. Chlorures

Cl^- est un traceur potentiel des eaux usées en raison de sa présence à des teneurs élevées dans les effluents de station d'épuration (apport par l'alimentation et le sel de table) et de son comportement conservatif dans les eaux (Sherwood, 1999). Cependant, dans l'environnement aquatique, les eaux usées ne sont pas l'unique source de chlorures. En effet, ils peuvent être apportés par la lithologie (halite...), par les engrais (KCl), le salage des routes ou encore par les embruns maritimes. L'utilisation de Cl^- nécessite donc des investigations supplémentaires notamment sur la géologie de la région, les activités agricoles...

3.2.6. Substances pharmaceutiques

Les substances pharmaceutiques sont des contaminants organiques émergents du milieu aquatique. La problématique des substances pharmaceutiques dans l'environnement est décrite précédemment (chapitre 1.1 paragraphe 2). Parallèlement à leur « fonction » de contaminants, certains d'entre eux peuvent être utilisés comme traceurs des eaux usées. L'intérêt d'utiliser ces composés est qu'ils sont systématiquement présents dans les eaux

usées, qu'ils sont souvent persistants dans le milieu aquatique et que leur origine anthropique est indéniable. De plus, ils sont détectables à des niveaux de concentration de l'ordre du ng/l. Le gadolinium, agent de contraste utilisé en Imagerie de Résonance Magnétique (IRM), est utilisé depuis une dizaine d'années pour identifier les contaminations urbaines dans l'environnement aquatique (Bau et Dulski, 1996, Elbaz et al., 2002 ; Knappe et al., 2005). Ce traceur est décrit plus en détails dans le chapitre 1.2.

3.2.7. Détergents et additifs

Les détergents ainsi que certains de leurs constituants peuvent être des outils intéressants pour identifier une contamination par les eaux usées. Dans la suite, nous en présentons quelques uns.

3.2.7.1. Éthylène diamine tétraacétyl (EDTA)

C'est un acide noté H_4Y $((CH_2-COOH)_2-N-CH_2-CH_2-N-(CH_2-COOH)_2)$, l'ion Y^{4-} ayant la propriété de complexer de nombreux cations. Souvent, c'est le sel disodique : Na_2H_2Y qui est utilisé. L'EDTA est un activateur des perborates. Il représente en général moins de 5% de la composition totale du détergent. L'EDTA a été détecté dans les eaux souterraines dans la région de Berlin où s'infiltrent les eaux d'une rivière contaminée (Grischek et al., 1994).

3.2.7.2. Phosphates

Les phosphates sont des constituants majeurs des lessives. Par exemple, les TriPolyPhosphates (TPP) peuvent constituer jusqu'à 30% de leur composition. En 1995, en France, la teneur moyenne des lessives vendues est de 16 %. En Europe, le TPP est utilisé dans 40% des lessives vendues. Cependant, les phosphates ne sont pas conservatifs dans l'environnement aquatique, leur mobilité étant affectée par le pH (Ford et Tellam, 1994).

3.2.7.3. Bore et isotopes du bore

Dans la littérature, le bore est un élément qui a souvent été utilisé pour tracer les eaux usées dans l'environnement aquatique (Vengosh et al., 1994 ; Barth, 1997 ; Neal et al., 1998 ; Jahiruddin et al., 1998 ; Vengosh et al., 1999 ; Gäbler et Bahr, 1999 ; Wyness et al., 2003 ; Lazarova et al., 2003, Chetelat et Gaillardet, 2005). En effet, il est utilisé sous forme de perborate de sodium ($NaBO_3H_2O$), agent blanchissant, dans certains détergents notamment les lessives. Il représente entre 5 et 15% de leur composition totale. Dans ce composé, le bore est sous une forme chimique inerte et n'est pas éliminé lors du traitement dans la station d'épuration. Les eaux usées traitées sont ainsi caractérisées par de fortes concentrations en B (Vengosh et al., 2004). De plus, une fois rejeté dans l'environnement aquatique, B est conservatif ; en particulier, il n'est pas influencé par l'adsorption sur les MES et/ou par la

consommation par les microorganismes (Chetelat et Gaillardet, 2005). Cependant, B est apporté naturellement dans les eaux par lessivage des roches ignées, des évaporites ou encore des roches volcaniques (Neal et al., 1998).

Les isotopes du bore permettent de discriminer ces différentes origines et donc d'identifier les différentes sources de bore dans l'environnement aquatique. Le bore associé à ses isotopes semble être un puissant traceur des eaux usées.

3.2.7.4. Tensioactif : alkylbenzene sulfonate linéaire

L'alkylbenzene sulfonate linéaire de sodium est le tensioactif le plus employé dans les lessives. Sa consommation mondiale, en 1995 était de 2,8 millions de tonnes. Il est employé à 85-90% dans les détergents ménagers. Cependant, son utilisation comme traceur des eaux usées semble limitée étant donné qu'il est éliminé à plus de 90% lors de son passage en station d'épuration (Holt et al., 2003).

Chapitre 1.2

Les terres rares, traceurs des eaux usées dans l'environnement aquatique

Ce chapitre présente l'état actuel des connaissances sur le gadolinium (Gd), élément appartenant à la série des terres rares et traceur potentiel des eaux usées dans l'environnement aquatique. Dans une première partie, nous ferons une description générale de la chimie des Terres Rares, puis dans une seconde partie, nous nous intéresserons plus particulièrement au gadolinium et à son comportement dans l'environnement aquatique.

1. Généralités

Le gadolinium (Gd) fait partie du groupe des lanthanides ou terres rares et est présent à l'état de traces dans la nature. Il existe plusieurs isotopes stables de Gd, le plus abondant ayant la masse 158.

La première étude révélant la présence de Gd d'origine anthropique dans l'environnement aquatique date de 1996 (Bau et Dulski, 1996). Cette présence se manifeste alors par l'existence d'une anomalie positive de Gd visible sur le profil normalisé des 14 terres rares. Nous décrirons plus en détail cette notion d' « anomalie » dans le paragraphe 2.2.

Depuis, un certain nombre d'autres études ont montré la persistance d'une anomalie positive de Gd dans les eaux usées traitées, dans les rivières et les eaux souterraines en France (Elbaz et al., 2002), en République Tchèque (Möller et al., 2002), au Japon (Nozaki et al., 2000; Zhu et al., 2004) et majoritairement en Allemagne dans la région de Berlin (Kümmerer et Helmers, 2000; Möller et al., 2000; Kümmerer, 2001; Knappe et al., 2005).

L'anomalie de Gd est ainsi devenue un traceur potentiel des eaux usées. Pour une meilleure compréhension de l'anomalie de Gd, une description générale des terres rares et de leur comportement dans les eaux est présentée ci-dessous.

2. Les Terres Rares (REE)

2.1. Généralités

Les terres rares, plus communément nommées REE (Rare Earth Elements), constituent une série de 15 éléments allant du lanthane (La 57) au lutécium (Lu 71). Les terres rares sont généralement subdivisées en 2 groupes, les terres rares légères (du La au Eu) et les terres rares lourdes (du Gd au Lu). On les nommera dans la suite de la discussion sous les termes de LREE (light REE) et HREE (Heavy REE).

Malgré leur nom, les REE ne sont pas rares. Le plus abondant, le cérium (Ce) est plus répandu dans l'écorce terrestre que le cuivre alors que le plus rare, le thulium (Tm) est 4 fois plus abondant que l'argent. Les REE sont présentes naturellement dans un très grand nombre de minéraux. On peut citer les deux principaux, la monazite (orthophosphate de terres rares et de thorium) et la bastnaésite (fluorocarbonate à forte teneur en REE notamment en Ce). La signature en REE dans les eaux est héritée en partie de l'interaction entre les eaux et leur encaissant (roches et sédiments) engendrant leur relargage dans les eaux (Johannesson et al., 2000).

Les REE peuvent également être apportées dans l'environnement par certaines activités humaines (catalyse, métallurgie, verres et céramiques et aussi certaines lampes). Certains

fertilisants phosphatés sont aussi susceptibles de contribuer à la contamination des sols par les REE (De Boer et al, 1995).

Les REE sont largement utilisées en géochimie et océanographie chimique comme traceurs des processus et/ou des sources car elles forment un groupe homogène. En effet, elles présentent des propriétés physiques et chimiques similaires en raison de leur charge identique (+3) et de leurs rayons ioniques voisins. Deux REE font exception à cette règle, Ce et Eu, possédant deux degrés d'oxydation avec des solubilités contrastées. Ce³⁺ peut passer à l'état Ce⁴⁺ dans des conditions oxydantes tandis que Eu³⁺ peut passer à l'état Eu²⁺. La forme Ce⁴⁺ est susceptible d'apparaître stable dans les conditions normales de température et de pression contrairement à Eu²⁺ qui n'est possible que dans les fluides de haute température (>200°C) (Bau, 1991).

2.2. Représentation des REE – Notion d'anomalie

L'abondance naturelle des terres rares diffère selon que l'élément a un numéro atomique pair ou impair. Afin de masquer ces variations de concentrations, les géochimistes normalisent les concentrations de leurs échantillons à celles d'un matériau géologique de référence.

Deux références sont couramment utilisées:

- les météorites chondritiques et le manteau primitif pour les roches ignées ;
- les shales pour les concentrations en REE dans les sédiments et les eaux naturelles.

Deux compositions de shales sont couramment utilisées. Il s'agit du PAAS (Post Archean Australian Shales) qui est la moyenne de 23 échantillons de shales d'Australie (McLennan, 1989 ; Taylor et McLennan, 1985) et du NASC (North American Shale Composite) qui est un composite de 40 shales en provenance d'Amérique du Nord (tab. 1).

Le PAAS et le NASC présentent des concentrations très similaires. Que l'on normalise par rapport au PAAS ou au NASC ne change ni la forme des spectres ni les teneurs.

Dans cette étude, nous avons néanmoins choisi de normaliser nos échantillons au NASC car il correspond à des roches sédimentaires détritiques fines représentant la source principale de REE dans les eaux naturelles. Les REE normalisées sont notées REE_N. Les spectres de REE sont obtenus en divisant les concentrations de chaque terre rare par celles de la référence NASC. Ce système de représentation est très utile car il permet de visualiser très rapidement toute déviation par rapport à la référence.

Terres Rares	P.A.A.S	N.A.S.C
La	38200	32000
Ce	796600	73000
Pr	8830	7900
Nd	33900	33000
Sm	5550	5700
Eu	1080	1240
Gd	4660	5200
Tb	770	850
Dy	4680	5800
Ho	990	1040
Er	2850	3400
Tm	410	500
Yb	2820	3100
Lu	430	480

Tableau 1. Valeurs de normalisation (en µg/l) des deux références les plus couramment utilisées pour les roches sédimentaires et les eaux continentales.

En effet, les échantillons pour lesquels les terres rares sont présentes une à une dans les mêmes proportions que dans le composite de référence, sont caractérisés par un spectre plat. A partir du moment où l'on observe une pente non nulle du spectre, on parlera d'**enrichissement ou d'appauvrissement** en HREE ou LREE par rapport à la référence. Ce phénomène correspond à un fractionnement. Les degrés d'enrichissement sont établis en calculant les rapports de REE normalisées. Par exemple, l'enrichissement en HREE par rapport au LREE se traduit par le rapport Lu_N/La_N .

De même si l'on observe une déviation d'un élément par rapport à ses voisins, on parlera d'**anomalie**. Les anomalies sont quantifiées en calculant le rapport entre la concentration normalisée de l'élément dans l'échantillon et la concentration normalisée que devrait avoir cet élément dans le cas où il n'y aurait aucune anomalie, c'est à dire en moyennant les concentrations normalisées des plus proches voisins de cet élément. Par exemple, l'anomalie en Ce (Ce^*) se calcule suivant l'équation suivante:

$$Ce^* = Ce_N / (La_N \times 0.5 + Pt_N \times 0.5)$$

Avec :

Ce_N : Concentration normalisée en Ce

La_N : Concentration normalisée en La

Pt_N : Concentration normalisée en Pt

Un rapport supérieur à 1 indique une anomalie positive tandis qu'un rapport inférieur à 1 une anomalie négative. Un rapport proche de 1 correspond à l'absence d'anomalie.

2.3. Chimie des REE

Dans cette partie, nous ferons une description succincte des processus régissant la distribution des REE dans l'eau. Pour des raisons de commodités, on nommera la fraction $< 0.22 \mu\text{m}$ la fraction dissoute et celle $> 0.22 \mu\text{m}$ la fraction particulaire.

2.3.1 Spéciation des REE

Dans le milieu aquatique naturel, les REE sont très peu solubles et sont donc majoritairement transportées dans la phase particulaire (environ 90% d'après Zhang et al., 1998).

Ici, nous nous intéressons uniquement aux REE transportées en solution puisque les analyses de REE concernent uniquement la phase dissoute.

Dans la charge dissoute, la répartition des REE des eaux de rivières peut être décrite selon l'équation suivante :

$$[\text{REE}]_{<0.22\mu\text{m}} = [\text{REE}]_{\text{colloïd.}} + \underbrace{[\text{REE}]_{\text{libre}} + [\text{REE}]_{\text{complex inorg}} + [\text{REE}]_{\text{complex org}}}_{\text{«Vrai dissous »}}$$

Avec :

$[\text{REE}]_{\text{colloïd.}}$: REE adsorbée/complexée à la surface des colloïdes

$[\text{REE}]_{\text{libre}}$: REE sous forme libre (REE^{3+})

$[\text{REE}]_{\text{complex inorg}}$: REE complexée avec un ligand inorganique en solution

$[\text{REE}]_{\text{complex org}}$: REE complexée avec un ligand organique en solution

Les REE forment des complexes en solution (association d'une REE en solution sous forme ionique avec un ligand inorganique (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} ..) ou organique en solution) ou de surface (association entre une REE partiellement ou totalement déshydratée avec un ligand organique ou inorganique présent à la surface d'une particule).

Bien que les terres rares forment un groupe homogène, il existe des différences d'affinités relatives entre elles pour l'adsorption de surface sur les particules ou pour la complexation en solution. Ces différences d'affinités sont expliquées par les propriétés chimiques des REE notamment ce que l'on appelle communément la contraction des lanthanides, qui correspond à la systématique et graduelle diminution du rayon ionique du lanthane (La) au lutécium (Lu). Cette diminution engendre une augmentation graduelle des constantes de stabilité en solution des REE. **Les HREE sont préférentiellement retenues en solution et les LREE préférentiellement adsorbées en surface de particules** (Sholkovitz, 1995). Ceci implique que les HREE sont préférentiellement relarguées en solution lors du lessivage de roches mères (Elderfield et al., 1990) se traduisant par un enrichissement en terres rares lourdes dans l'eau.

Les particules colloïdales sont enrichies en LREE par rapport aux HREE. Ce sont les colloïdes à grande surface spécifique qui vont jouer un rôle important dans le transport des REE, notamment les colloïdes présentant des charges de surface négatives tels que les argiles, les hydroxydes métalliques (de Fe, Mn ou Al). Shokolvitz (1994) a montré qu'au sein de la charge dissoute, ce sont les colloïdes organiques de fer qui sont les principaux transporteurs de REE.

Les REE, considérées comme des acides forts par Pearson (1963), ont aussi la capacité de se complexer en solution, préférentiellement avec des ligands inorganiques forts tels que F^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{2-} et OH^- mais aussi avec des ligands organiques. Ce sont les complexes carbonatés qui dominent la complexation en solution des REE pour les eaux à pH neutre ou alcalin, tandis que l'ion libre et les complexes de sulfates prédominent dans les eaux acides (Tang et Johannesson, 2002). Les complexes en solution avec des ligands organiques (acides fulviques et humiques, protéines, acides aminées, etc.) ne sont pas à exclure mais à l'heure actuelle, très peu d'études portent sur ces complexes en raison de leur complexité et du nombre de ligands possibles (Wood, 1993 ; Zotov et al., 2002). Des calculs de spéciation effectués par Tang et Johannesson (2002) montrent que, dans certains cas, les complexes de REE avec les substances humiques dans les eaux naturelles sont effectivement en compétition avec les complexes de REE avec les ligands inorganiques. De plus, de nombreuses études soutiennent que la complexation des REE avec les ligands organiques naturels, particulièrement la complexation de surface sur les particules organiques, exerce **un rôle important sur la spéciation des REE dans les eaux naturelles** (Byrne et Kim, 1990 ; Wood, 1993 ; McCarthy et al., 1998a ; McCarthy et al., 1998b).

Dans la suite, nous passerons en revue le rôle du pH et des conditions d'oxydo-réduction sur la spéciation des REE.

2.3.2 Rôle du pH

Le pH joue un rôle important sur la spéciation des REE. Sholkovitz (1995) a montré que les eaux acides présentent des concentrations en REE dissoutes souvent beaucoup plus élevées que les eaux à pH neutre ou basique. Ce phénomène peut être attribué soit à la déstabilisation des colloïdes, soit à une désorption des REE particulières avec le pH (Goldstein et Jacobsen, 1998). De plus, les LREE sont préférentiellement relarguées par rapport aux HREE lors de la diminution du pH impliquant l'apparition d'un enrichissement en LREE (Sholkovitz, 1994).

2.3.3 Rôle des conditions d'oxydo-réduction – cas de la cérianite

Le cérium possède deux degrés d'oxydation (+3 et +4) dans les conditions standard de pression et de température. Lors de la variation des conditions d'oxydoréductions, Ce^{3+} peut s'oxyder en Ce^{4+} qui va alors se combiner avec l'oxygène pour former de la cérianite (CeO_2) très insoluble selon l'équation suivante :



Cette demie réaction montre que la formation de la cérianite est plus sensible au pH qu'au potentiel d'oxydoréduction (Elderfield and Sholkovitz, 1987). La formation de la cérianite engendre l'apparition d'une anomalie négative en Ce sur le profil des REE.

Pour conclure, la chimie des REE dans les eaux est très complexe et dépend de nombreux paramètres physico-chimiques tels que le pH, le potentiel rédox, la matière particulaire et colloïdale, la matière organique etc.

Les différents processus contrôlant la spéciation des REE dans l'environnement aquatique sont résumés sur la figure 4.

3. L'anomalie de Gadolinium (Gd^*)

3.1. Calcul de Gd^*

L'anomalie de Gd est calculée en effectuant le rapport entre la concentration mesurée normalisée de Gd (Gd_{mesN}) et la concentration théorique normalisée ou « naturelle » (Gd_{natN}) calculée en effectuant une interpolation par rapport au Sm et au Tb (fig. 5).

L'euprotium (Eu) est écarté car il peut exister une anomalie sur cet élément (cf. chapitre 1.2 paragraphe 2.1).

L'anomalie de Gd (Gd^*) est calculée selon l'équation suivante:

$$Gd^* = Gd_{mesN} / Gd_{natN} = Gd_{mesN} / (Sm_N \times 0.33 + Tb_N \times 0.67)$$

Avec :

Gd_{mesN} : Concentration mesurée normalisée en Gd

Gd_{natN} : Concentration naturelle ou « théorique » normalisée en Gd

Sm_N : Concentration normalisée en Sm

Tb_N : Concentration normalisée en Tb

Le gadolinium anthropique, c'est-à-dire l'excès de Gd dans les eaux, peut être évalué selon l'équation suivante:

$$Gd_{anth} (\mu g/l) = Gd_{mes} - Gd_{nat} = Gd_{mes} - (Gd_{mes}/Gd^*)$$

Avec :

Gd_{anth} : Concentration en Gd anthropique ($\mu g/l$)

Gd_{mes} : Concentration mesurée en Gd ($\mu g/l$)

Gd_{nat} : Concentration naturelle ou théorique en Gd ($\mu g/l$)

Gd^* : Anomalie de Gd

3.2. Anomalie positive de Gd (Gd^*)

3.2.1. Anomalie positive de Gd naturelle (Gd^*_{nat})

La majorité des études sur les REE dans le milieu aquatique concerne les eaux marines. Parmi ces études, un certain nombre ont mis en évidence la présence d'une anomalie positive naturelle de Gd (De Baar et al., 1985; Kim et al., 1991; Lee et Byrne, 1994; Byrne et Li, 1995). De Baar et al. (1985) précisent notamment que la concentration en Gd dans la phase dissoute dans les océans Atlantique et Pacifique est supérieure de 30 à 50% par rapport à sa concentration théorique ce qui correspond à une anomalie de Gd comprise entre 1.3 et 1.5.

La présence de cette anomalie naturelle dans l'eau de mer s'explique par le fait que, comparé à ses voisins (Eu et Tb), le Gd tend généralement à former des complexes plus stables avec les ligands en solution et de surface, notamment les carbonates (Lee et Byrne, 1992). Une partie de Gd reste donc préférentiellement en solution par rapport à ses voisins et génère une anomalie positive de Gd sur le profil normalisé des REE.

La présence de cette anomalie dans les eaux marines peut engendrer une anomalie de Gd dans certaines roches d'origine marine. Ainsi, Möller et al. (2003) ont montré la présence d'une anomalie positive de Gd dans des roches calcaires ainsi que dans des phosphorites, roches qui sont largement utilisées dans la fabrication de fertilisants phosphatés. Cette anomalie naturelle de Gd peut alors se retrouver dans le milieu aquatique continental par drainage de ces roches ou encore par utilisation d'engrais phosphatés. Malgré tout, Gd^*_{nat} reste faible et n'excède pas a priori 1.5.

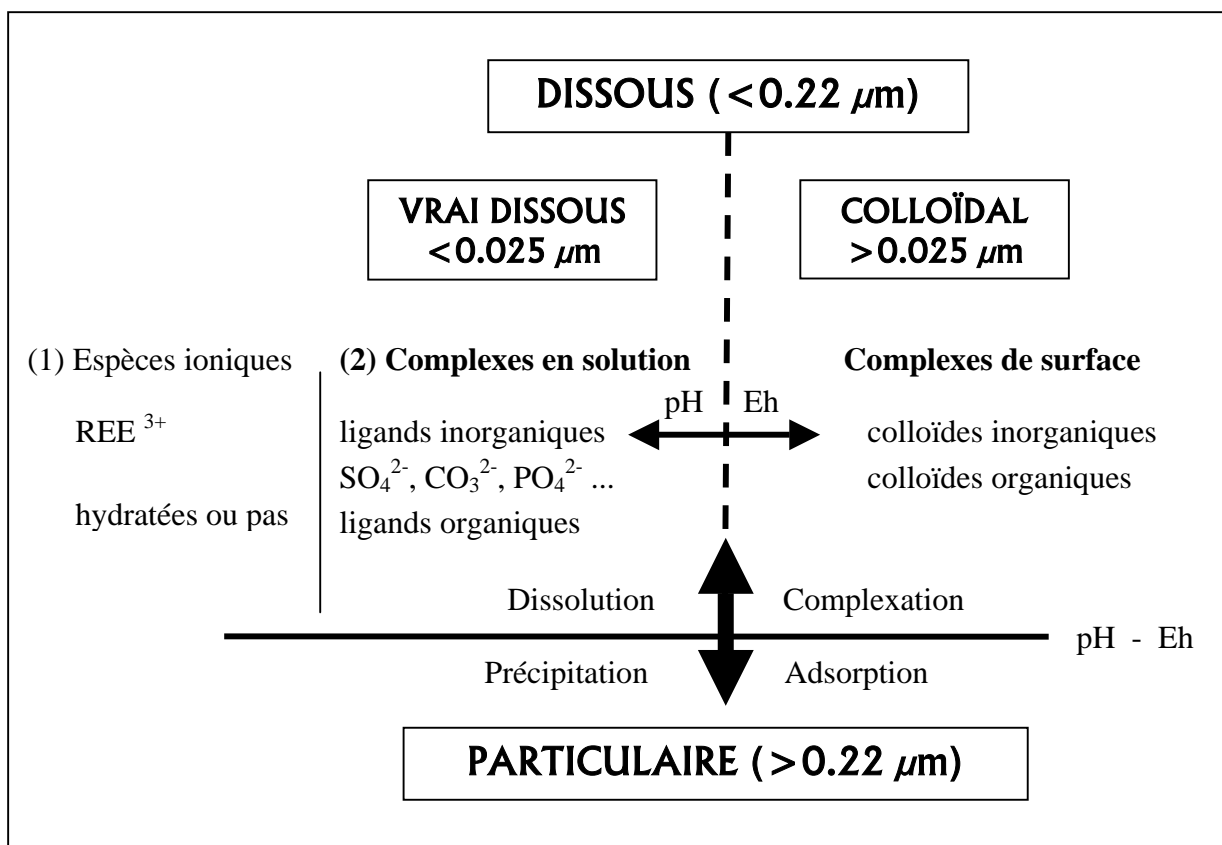


Figure 4. Principaux processus régissant la spéciation des REE dans l'eau.

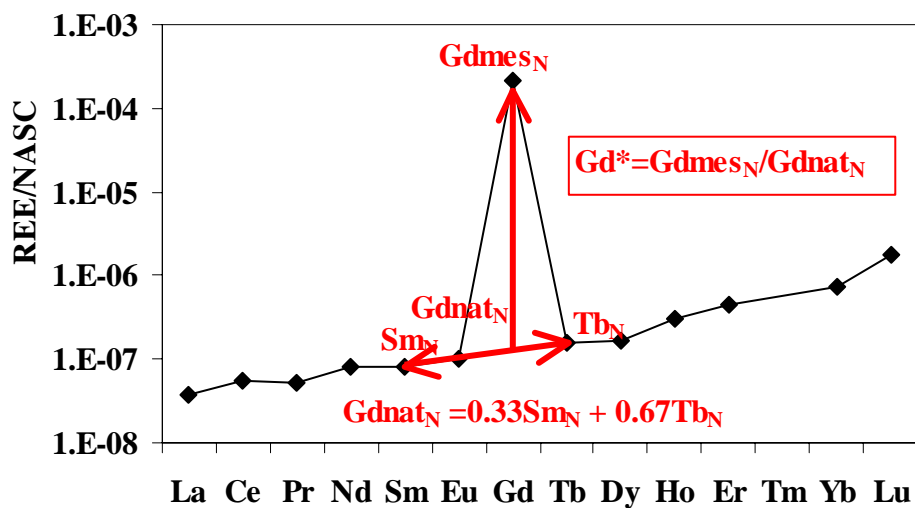


Figure 5. Représentation graphique du calcul de Gd*.

3.2.1 Anomalie positive de Gd anthropique

La première détection d'une anomalie de gadolinium anthropique dans l'environnement aquatique a été réalisée par Bau et Dulski en 1996 lors d'analyses d'effluents de stations d'épuration, d'eaux de surface et d'eaux potables dans la région de Berlin (fig. 6). L'anomalie la plus importante, retrouvée en sortie de STEP, atteignait une valeur de 1680, ce qui correspondait à une teneur en Gd dans les eaux de 7000 pmol/kg, valeur très largement supérieure au bruit de fond naturel estimé à 4 pmol/kg.

La source la plus importante de Gd anthropique dans les eaux usées est l'acide gadopentétique ($\text{Gd}(\text{DTPA})^{2-}$) ou autres sels de Gd, qui sont utilisés depuis les années 80 comme agent de contraste paramagnétique en IRM (Bau et Dulski, 1996 ; Kümmerer et Helmers, 2000). Les autres sources potentielles de Gd dans l'environnement aquatique (industries productrices d'essence ou voitures équipées de pots catalytiques) sont à exclure car d'une part, ce Gd n'est pas véhiculé par les eaux usées et d'autre part, il ne génère pas d'anomalie de Gd dans les eaux car il n'est pas soluble et qu'il s'adsorbe sur la matière particulaire.

Les composés de gadolinium sont injectés sous forme complexée au patient lors des examens par IRM de l'abdomen, du crâne et de la colonne vertébrale à hauteur de 0,1 mmol par kg ce qui correspond à environ 1g de Gd (pour une personne de 70 kg) par examen. Comme l'ion libre Gd^{3+} est toxique, les composés de Gd(III) utilisés dans les diagnostics médicaux doivent être sous la forme d'un complexe chimique inerte et très stable pour permettre une excrétion complète par l'organisme humain. C'est le cas du complexe Gd(DTPA) pour lequel les études cliniques ont montré qu'il est excrété par le patient sans être métabolisé seulement quelques heures après l'examen par IRM. La concentration en Gd dans les urines d'un patient peut atteindre 350 mg/l un jour après l'application et encore 7 $\mu\text{g/l}$ trente-neuf jours après (Kümmerer and Helmers, 2000).

Une fois rejeté dans les eaux usées, le Gd anthropique reste majoritairement en solution (Möller et al., 2002). Ainsi, dans les effluents de STEP, le Gd est présent à 90% dans la phase dissoute (fig. 7) alors que pour une eau non contaminée, la proportion tombe à 50-60% (Bau et Dulski, 1996). De plus, cette anomalie est absente dans les boues d'épuration confirmant que le gadolinium anthropique est sous une forme complexée très stable, moins apte à s'adsorber sur les particules que les autres REE et préférentiellement retenue dans la phase dissoute.

A la suite de cette première détection de Gd anthropique dans les eaux de Berlin, un certain nombre d'études sur le Gd ont suivi dans le monde entier, en Asie (Nozaki et al., 2000 ; Zhu et al., 2004), en France (Elbaz-Poulichet et al., 2002), en République Tchèque

(Möller et al., 2002), en Italie (Möller et al., 2003) et aux Etats-Unis (Verplanck et al., 2003) montrant la présence d'une anomalie positive de Gd dans l'environnement aquatique.

Au Japon, Nozaki et al. (2000) ont montré que certaines rivières, caractérisées par la présence d'une anomalie positive de Gd, arboraient également un fort enrichissement en terres rares lourdes (HREE). Cet enrichissement en HREE a aussi été mis en évidence par Knappe et al. (2005). Il semble être provoqué par un entraînement préférentiel des LREE par floculation sur les particules qui sont abondantes dans les effluents de STEP et une rétention des HREE en solution. Cela se traduit alors par un enrichissement important en HREE dans la phase dissoute.

En raison de la forme très stable sous laquelle il est introduit dans les eaux usées, la majeure partie du Gd anthropique passe à travers la STEP (Möller et al., 2002). Une fois rejeté dans le milieu aquatique, étant donné la stabilité du complexe et sa charge négative, le Gd anthropique n'est ni **absorbé**, ni **coprécipité** et ne **subit pas d'échange ionique avec la matière particulaire organique ou inorganique**. Il est **inerte cinétiquement** (Möller et al., 2002). Sa stabilité dans l'environnement aquatique n'est pas connue précisément mais est supposée très longue. Knappe et al. (2005) ont montré que Gd* est stable au moins pendant 6 mois.

Pour conclure, le Gd semble être un outil intéressant pour tracer les eaux usées dans l'environnement aquatique. Non toxique sous sa forme complexée, il n'est pas éliminé par les traitements subis dans la station d'épuration et semble persister un certain temps dans le milieu aquatique.

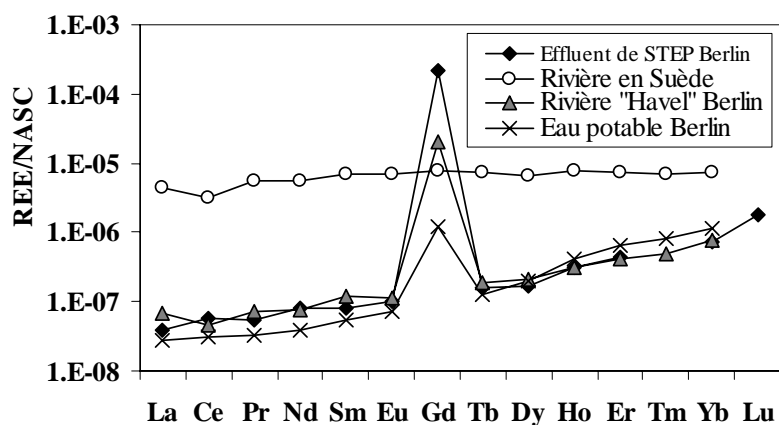


Figure 6. Profils des REE dans un effluent de STEP, dans la rivière Havel et dans l'eau potable de Berlin (Bau et Dulski, 1996). Par comparaison, le profil d'une rivière non polluée (rivière en Suède) a été reporté.

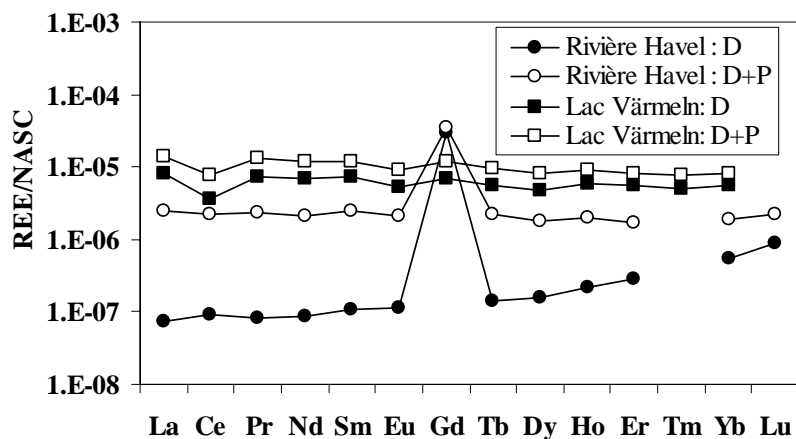


Figure 7. Profils de REE dans la phase dissoute (D) et les phases dissoute + particulaire (D+P) dans une rivière polluée et un lac non pollué (Bau et Dulski, 1996).

PARTIE 2

MATERIELS ET METHODES



1. Campagnes de prélèvements

Deux campagnes de prélèvements ont été effectuées sur l'ensemble de la zone d'étude. La première a été réalisée en février 2003 et la seconde en juillet 2003. A la suite de ces deux campagnes préliminaires, nous avons sélectionné quelques points particulièrement intéressants sur lesquels un prélèvement mensuel a été effectué pendant une année hydrologique de février 2004 à janvier 2005.

Nous avons prélevé différents types d'eau sur le bassin versant de l'Hérault : l'Hérault et ses principaux affluents (23 points), des sources karstiques (8 sources), des eaux souterraines exploitées pour l'alimentation en eau potable (21 captages) et des effluents de stations d'épuration (23 stations d'épurations), répartis sur les 2500 km² du bassin (fig. 8). Les caractéristiques de chaque point de prélèvement sont résumées sur les tableaux 2, 3 et 4.

Nous disposons pour la période 2003-2005 des débits de l'Hérault à Agde, Gignac et Laroque par la banque HYDRO (fig. 9), des chroniques piézométriques à Agde, Bessan et Florensac par le RNDE (Réseau National des Données sur l'Eau) (fig. 10) et des hauteurs de pluies tombées sur Roujan (fig. 11).

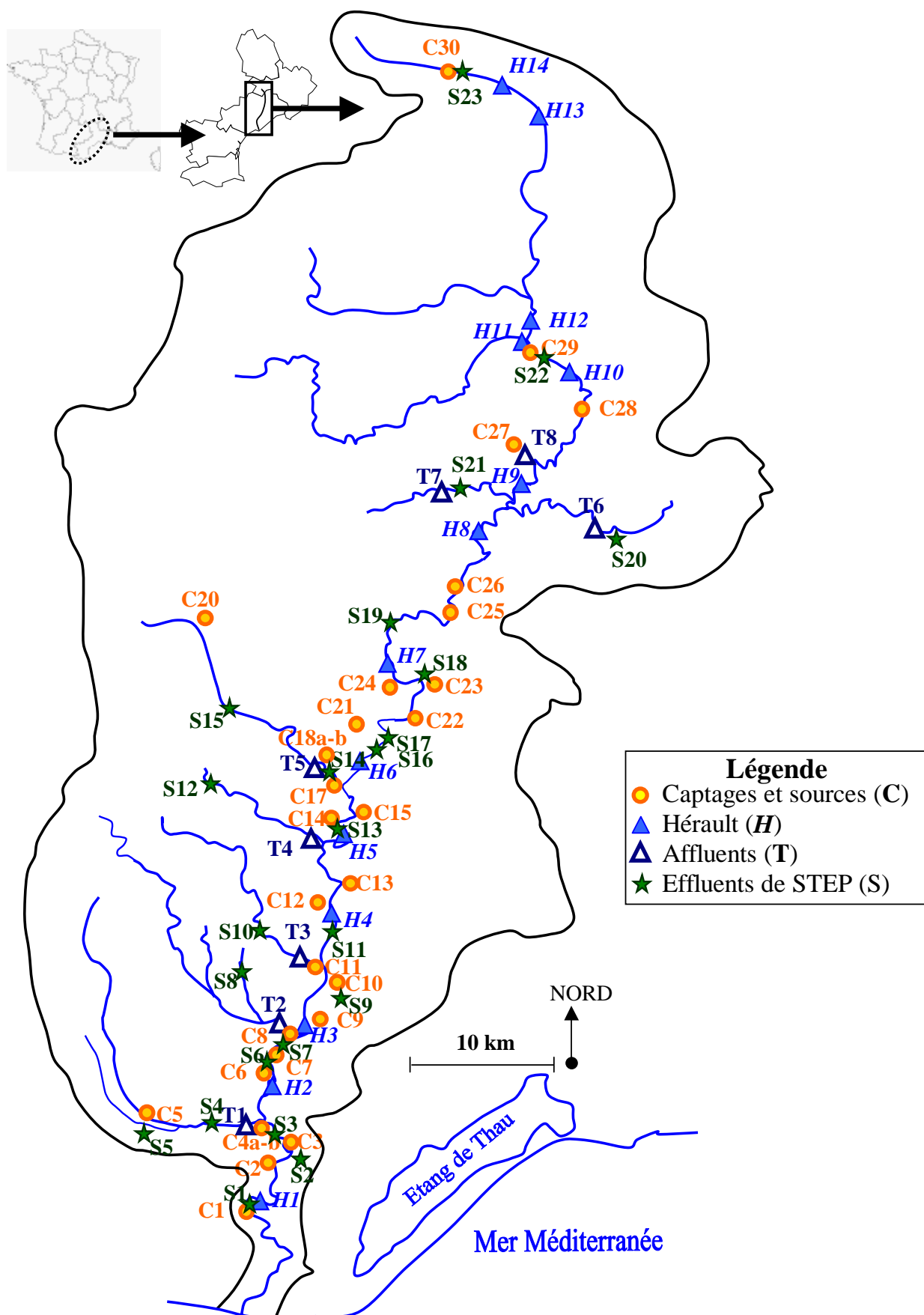


Figure 8. Localisation des points de prélèvements sur le bassin versant de l'Hérault pour les campagnes de février et juillet 2003.

STEP	Ville	Bassin	Capacité	Traitements*	Industries rattachées
S1	Bessan	Hérault	5400	BAa-N-P	Société Ricard
S2	Florensac	Hérault	4000	BAa-N-P	ALTRAD équipement
S3	St Thibéry	Hérault	4000	BAm-P	-
S4	Montblanc	Thongue	3300	Baa-DI-LBF-N-P	-
S5	Servian	Lène	2500	L-LBF	La Littoral oenologie
S6	Castelnau de Guers	Hérault	2500	BAa-Dn-N-P	-
S7	Pézenas	Hérault	32000	BAm-P	Abattoir, intermarché, lycée, distillerie, Languedoc salaisons
S8	Caux	Peyne	1700	DI-LBf -P	-
S9	Montagnac	Hérault	4100	BAa-Dn-N-P	-
S10	Fontes	Boyne	1200	BAa-N-P	-
S11	Paulhan	Hérault	3700	BAa-N-P	Cave coopérative, IRRIFRANCE industries
S12	Mourèze	Dourbie	250	L	-
S13	Canet	Hérault	2100	L	-
S14	Clermont l'Hérault	Hérault	22200	BAa-Dn-N-P	Hôpital rural, cave coopérative
S15	Lodève	Lergue	13300	BAa-Dn-N-P	ETS Beaumes Frères, hôpital local
S16	St André de Sangonis	Hérault	5000	BAa-L-N-P	SARL le Moulin de la Garrigue
S17	Gignac	Hérault	5000	DI-L-P	-
S18	Aniane	Hérault	3500	BAa-N-P	ETS Salles Frères
S19	St Guilhem le Désert	Hérault	1000	BA-Des-P	-
S20	St Martin de Londres	Lamalou	2500	BAa-N-P	Cave coopérative, Société Languedocienne de Panif.
S21	St Jean de Buège	Buège	500	Ir-Inf	Coopérative de vinification
S22	Ganges	Hérault	6000	BAa-Dn-Des-Fs-Filt-N-P	-
S23	Valleraugue	Hérault	2500	BAa-Dn-Ep-N-P	-

Tableau 2. Caractéristiques des stations d'épuration échantillonnées en février et juillet 2003 sur le bassin versant de l'Hérault.

* BAa : Boues Activées aération prolongée, BAm : Boues Activées moyenne charge, N : Nitrification, Dn : Dénitrification, P : Prétraitement physique, Des : Désinfection, L : Lagunage naturel, Ep : Epanchage, Ir-Inf : Irrigation-Infiltration, LBf : Lit Bactérien faible charge, LBF : Lit Bactérien forte charge, DI : Décantation Primaire.

Captage	Commune	V capté 10³ m³/an	Lieu de prélèvement
C1	Bessan	375	Nappe alluviale de l'Hérault
C2	Florensac	18455	Nappe alluviale de l'Hérault
C3	Florensac	668	Nappe alluviale de l'Hérault
C4a	St Thibery	266	Nappe des sables astiens
C4b	St Thibery	65	Nappe alluviale de l'Hérault
C5	Servian	264	Alluvions ancienne de la Thongue
C6	Nézignan l'E.	181	Nappe alluviale de l'Hérault
C7	Castelnau de G.	111	
C8	Pezenas	1897	Nappe alluviale de l'Hérault
C9	Aumes	34	Nappe alluviale de l'Hérault
C10	Montagnac	325	Nappe alluviale de l'Hérault
C11	Cazouls d'H.	1262	Nappe alluviale de l'Hérault
C12	Paulhan		Marnes Miocènes
C13	Plaissan	306	Causse d'Aumelas
C14	Canet	230	Nappe alluviale de l'Hérault
C15	Le Pouget	142	Nappe alluviale de l'Hérault
C17	Brignac	32	Nappe alluviale de la Lergue
C18a	Clermont l'H.	430	Nappe alluviale de la Lergue
C18b	Clermont l'H.	177	Calcaires dévoniens du Causse
C20	Lodève	1620	
C21	St André de S.	429	Nappe alluviale de l'Hérault
C22	Gignac	440	Nappe alluviale de l'Hérault
C23	Aniane	342	Karst lutécien
C24	Montpeyroux	452	Karst lutécien
C25	Puechabon	52	Karst
C26	Causse de la S.	-	Karst du Jurassique
C27	Brissac	84	Karst
C28	St Bauzille de P.	209	Terrasse alluviale
C29	Ganges	744	Hérault
C30	Valleraugue		

Tableau 3. Caractéristiques des captages prélevés en février et juillet 2003 sur le bassin versant de l'Hérault.

Prélèvement	Lieu prélèvement
Hérault	
H1	Hérault à Bessan
H2	Hérault entre Peyne et Thongue
H3	Hérault entre Boyne et Peyne
H4	Hérault entre Dourbie et Boyne
H5	Hérault entre Lergue et Dourbie
H6	Hérault amont Lergue
H7	Hérault au Pont du diable
H8	Hérault au barrage Moulin Bertrand
H9	Hérault amont Buège aval Foux
H10	Hérault aval Ganges
H11	Hérault station pompage Ganges
H12	Hérault Paléozoïque
H13	Hérault Granite
H14	Hérault Métamorphisme
Affluents	
T1	Thongue
T2	Peyne
T3	Boyne
T4	Dourbie
T5	Lergue
T6	Lamalou
T7	Buège
T8	Foux

Tableau 4. Localisation des points de prélèvements sur l'Hérault (H) et ses affluents (T).

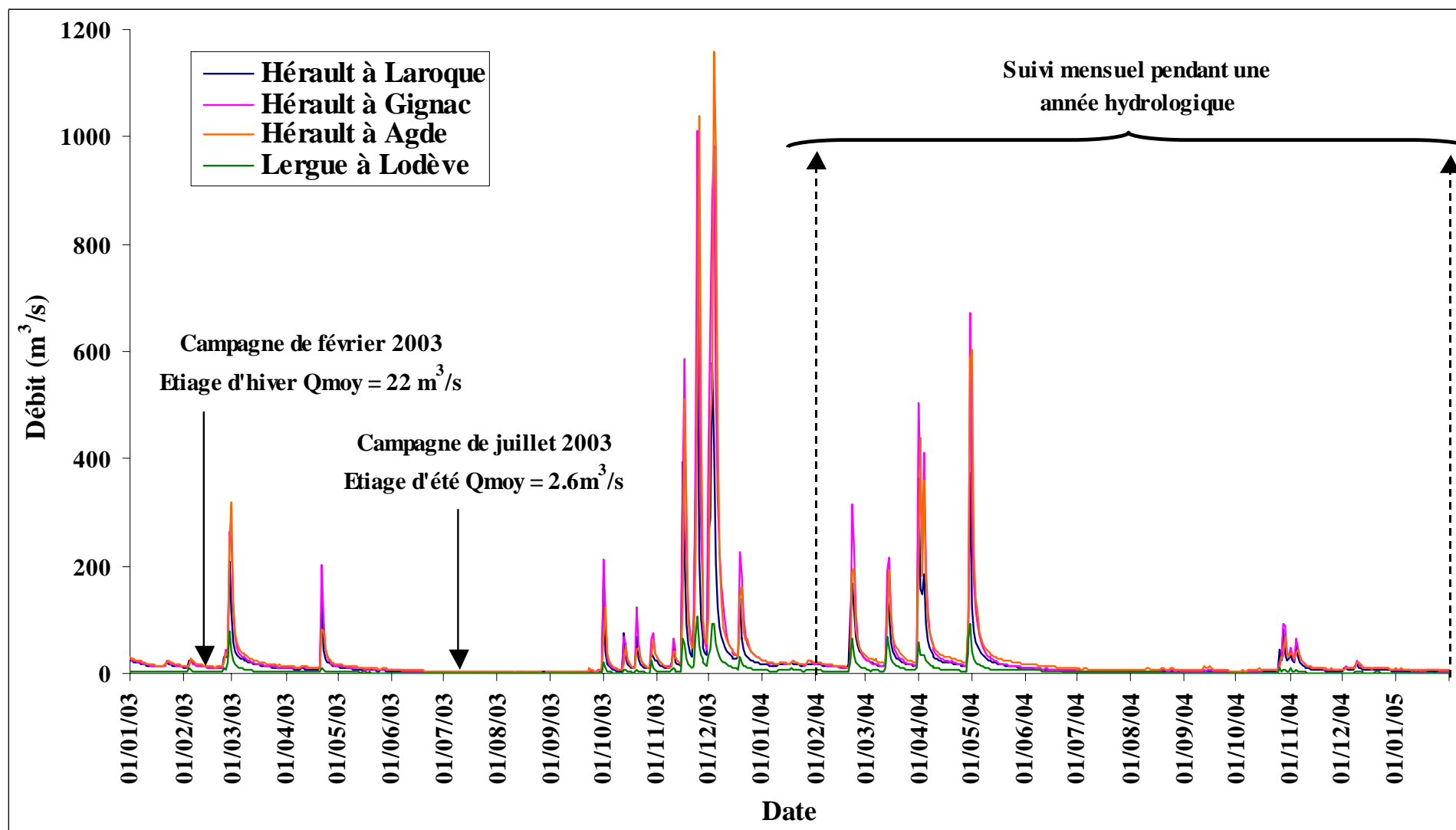


Figure 9. Débits (m^3/s) de l'Hérault à Laroque, Gignac et Agde et de la Lergue à Lodève du 01/01/2003 au 31/01/2005.

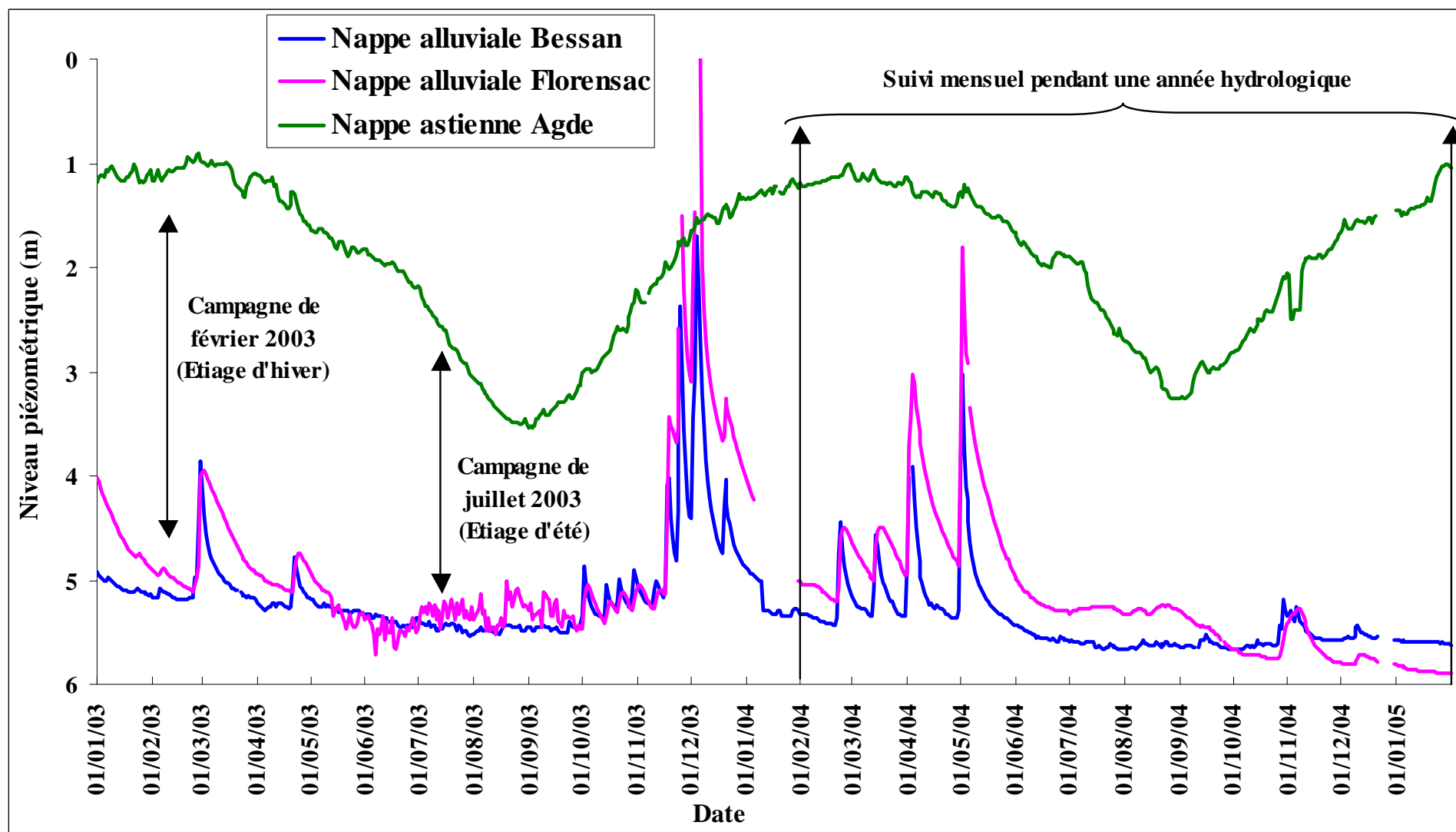


Figure 10. Niveau piézométrique (m) de la nappe alluviale de l'Hérault à Bessan, Florensac et de la nappe astienne à Agde du 01/01/2003 au 31/01/2005.

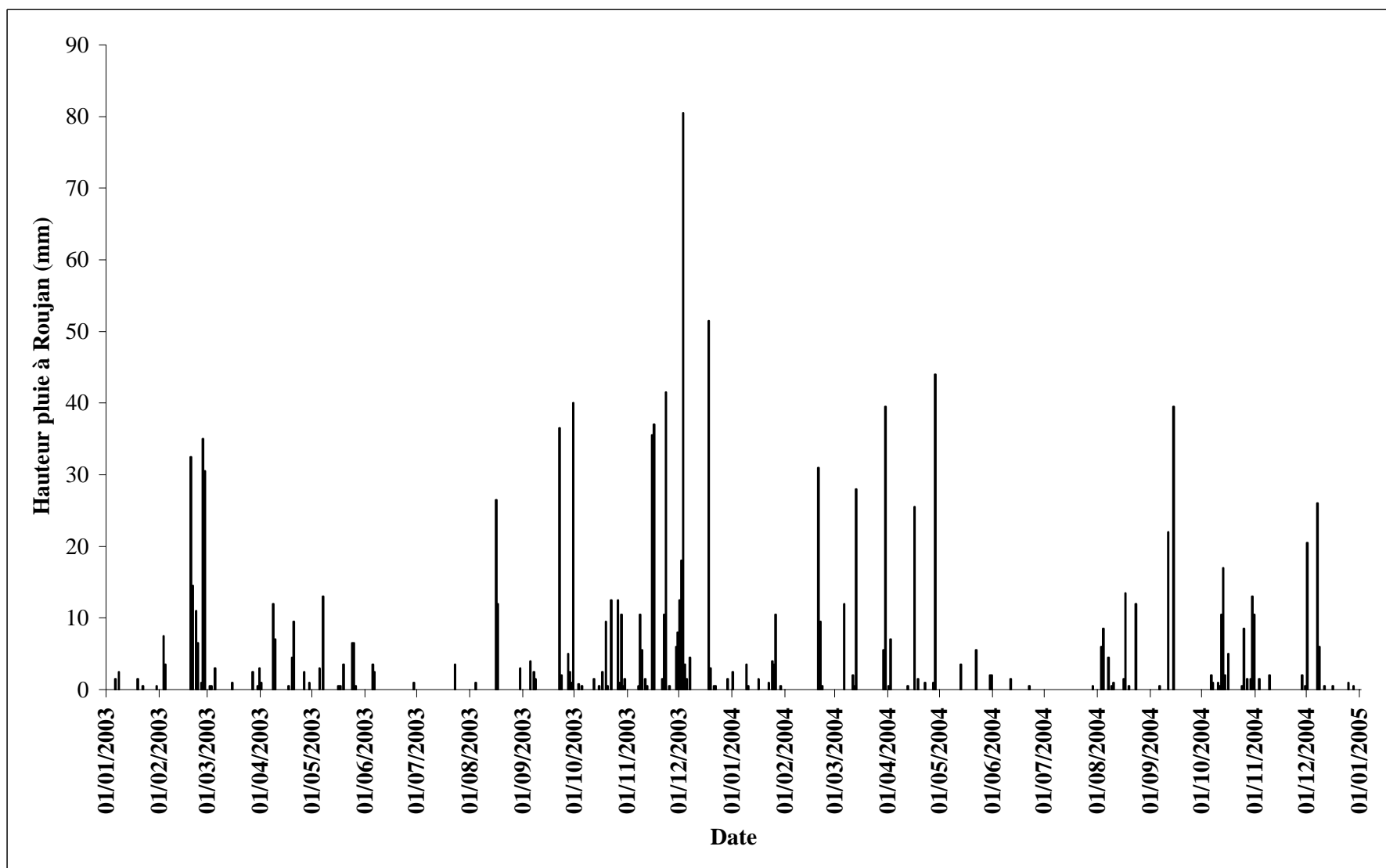


Figure 11. Hauteurs de pluie tombée à Roujan du 01/01/2003 au 01/01/2005.

A la suite des deux campagnes de prélèvements de février et juillet 2003, un prélèvement mensuel sur une année hydrologique a été mis en place sur 6 captages, 2 affluents et 1 station d'épuration.

2. Méthode de prélèvements des échantillons d'eau et conditionnement

2.1. Préparation des flacons avant prélèvement

Les prélèvements ont été effectués dans des flacons en polyéthylène haute densité (HDPE), matériau ne libérant que très peu d'éléments solubles et n'altérant donc pas la composition chimique de la solution stockée. Cependant, la porosité du PE peut entraîner une légère évaporation.

Sur chaque point de prélèvement et chaque échantillonnage, deux fractions ont été prélevées :

une fraction de 250 ml dans des flacons en HDPE non décontaminés destinée à l'analyse des éléments majeurs.

une fraction de 1 l dans des flacons en HDPE décontaminés destinée à l'analyse des éléments traces et des terres rares. Ces flacons ont été préalablement plongés dans un bain de HNO₃ (Merck) 20% pendant une semaine minimum, puis rincés à l'eau ultrapure (milli-Q) et stockés avec HNO₃ ultrapur (Merck) à 1‰.

2.2. Prélèvement sur le terrain

Pour les eaux de surface, les prélèvements ont été effectués dans la mesure du possible dans une zone où l'eau n'est pas stagnante et dans le sens du courant. Ils ont été réalisés à partir de la berge. Pour les eaux souterraines, les prélèvements ne se font pas directement dans le forage ou le puit. L'eau est prélevée par des robinets fournissant l'eau et n'est donc pas exempte de contaminations liées à la tuyauterie. Le prélèvement est effectué après avoir laissé couler l'eau afin de ne pas prélever l'eau stagnante dans le forage. Pour la majeure partie des échantillons, l'eau prélevée est brute et n'a pas subi de traitement. Cependant, il se peut que pour certains captages, l'eau prélevée ait subi une chloration. C'est le cas par exemple de l'eau du captage C15 qui est chlorée. Pour les stations d'épuration, les prélèvements sont effectués en sortie de la station, c'est-à-dire après traitements, de façon ponctuelle.

Les prélèvements ont été effectués avec des gants pour limiter les contaminations. Les flacons sont remplis de façon à laisser le moins d'air possible afin d'éviter d'une part, d'éventuelles contaminations et d'autre part, l'évolution des échantillons au cours du temps.

2.3. Mesure des paramètres physico-chimiques

Les paramètres physico-chimiques mesurés sur le terrain lors des prélèvements sur les échantillons non filtrés sont :

- la température (°C) ;
- le pH ;
- le potentiel d'oxydo-réduction Eh (mV) ;
- la conductivité électrique CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$) ;
- l'oxygène dissous (par méthode colorimétrique).

Pour les eaux de surface, les sondes sont directement plongées dans la rivière. C'est également le cas pour les effluents de STEP. Par contre, pour les eaux souterraines, les mesures sont faites dans un flacon en HDPE.

Le TAC (Titre Alcalimétrique Complet) est mesuré au laboratoire par titration acide immédiatement après le prélèvement (fig. 16).

2.4. Conditionnement des échantillons

Le conditionnement englobe les manipulations de filtration, de stabilisation et de préparation au stockage de l'échantillon. Cette étape vise à conserver de manière spécifique un ou plusieurs paramètres chimiques de manière à maintenir la représentativité de l'échantillon jusqu'au moment de l'analyse.

2.4.1 Filtrations et acidification

Les échantillons sont filtrés au maximum dans les 10 heures qui suivent le prélèvement.

Anions majeurs : les échantillons sont filtrés sur filtre en PVDF de porosité $0.45 \mu\text{m}$ puis congelés jusqu'à l'analyse.

Cations majeurs : les échantillons sont filtrés sur filtres de type Millipore en PVDF de porosité $0.45 \mu\text{m}$ (Millipore®) acidifiés à 1 ‰ avec HNO_3 ultrapur (Merck) et stockés à 4°C .

Eléments traces (métaux et REE) : les échantillons de 1 litre sont filtrés sur filtre en PVDF de porosité $0.22 \mu\text{m}$ montés sur une unité de filtration Nalgène en polycarbonate. Les filtres sont préalablement décontaminés avec HNO_3 ultrapur (Merck) dilué puis rincés à l'eau ultrapure (milli-Q).

Les filtrats sont ensuite acidifiés à pH 2-3 avec HNO_3 Suprapur (Merck).

Les échantillons « propres » (eaux de surface et souterraines) sont filtrés en salle blanche sous hotte à flux laminaire classe 100 afin de minimiser les contaminations. Les échantillons sont ensuite stockés à 4°C.

2.4.2 Préconcentration des REE

La concentration en REE dans l'eau est tellement faible qu'il est nécessaire d'effectuer une préconcentration d'un facteur 50 à 100. Cette étape est réalisée en salle blanche classe 100 sous hotte à flux laminaire. Cette méthode reportée dans Shabani et al. (1992) consiste à effectuer une extraction des REE par complexation par un ligand phosphoré ($C_2H_{19}O_4P$) pour lequel les REE ont une grande affinité (fig. 12). Elle permet l'élimination des éléments majeurs, diminue les effets de matrice et augmente ainsi la sensibilité lors de l'analyse.

Préconcentration des terres rares (REE)

Etape 1 : Préparation de l'échantillon

Ajustement du pH de l'échantillon à 3.5



Etape 2 : Conditionnement des cartouches SPE C18

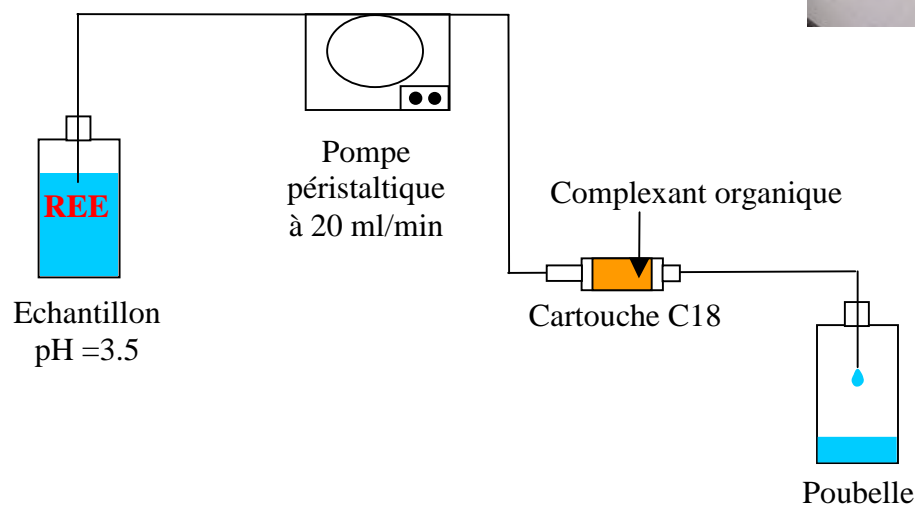
Nettoyage des cartouches à l'acide puis ajout du complexant pour REE



Cartouche SPE Sep-pack C18 « Waters »

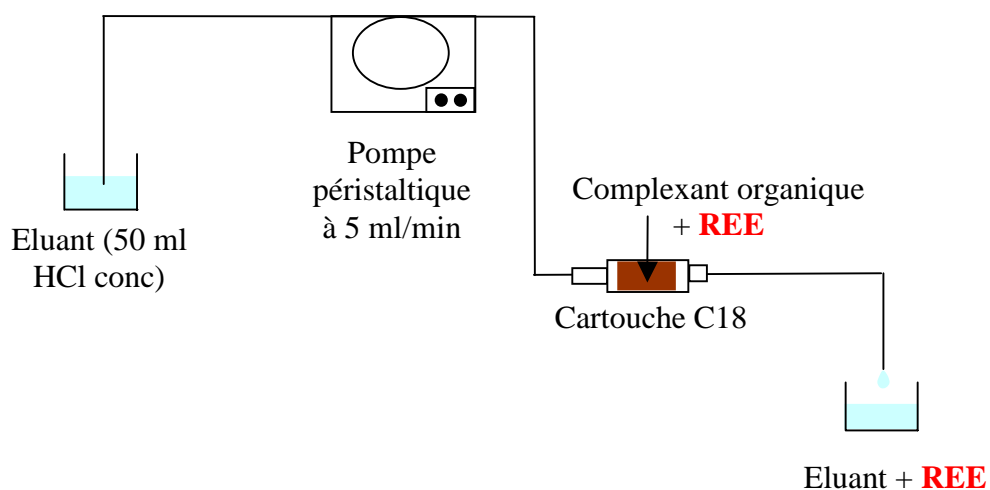
Etape 3 : Préconcentration des REE

Filtration de l'échantillon par la cartouche C18
Fixation des REE dans la cartouche



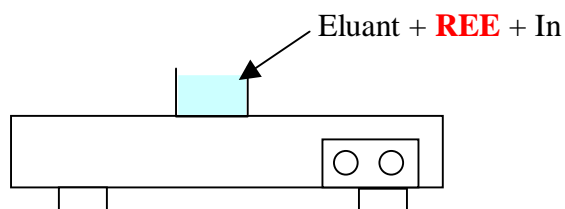
Etape 4 : Elution des REE

Elution des REE fixées sur la cartouche par 50 ml d'acide chlorhydrique concentré et récupération dans un flacon en téflon



Etape 5 : Evaporation de l'éluant

Evaporation de l'éluant à 150 °C – Ajout étalon interne (In)
Une fois l'éluant évaporé, ajout de 0.2 ml de H₂O₂ et de 0.3 ml de HNO₃
ultrapur (méthode modifiée de Shabani et al. (1996))



Plaque chauffante avec
T°C = 150°C

Etape 6 : Reprise du volume dans 9.5 ml H₂O ultrapur avant analyse

Figure 12. Protocole de préconcentration des REE.

3. Analyses

3.1. Analyse des éléments majeurs par électrophorèse capillaire

L'analyse des éléments majeurs (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} et NO_3^-) est réalisée par électrophorèse capillaire au laboratoire Hydrosociences Montpellier (HSM). L'appareil utilisé est de type Waters CIA (Capillary Ion Analysis) (fig. 17).

L'analyse du Titre Alcalimétrique Complet (TAC) a été réalisée par un titrateur automatique de type Crison Compact Titrator sur l'échantillon non filtré dans les heures qui suivent le prélèvement.

3.1.1 Principe de fonctionnement de l'électrophorèse capillaire (EC)

L'EC est une méthode analytique basée sur les différences de mobilité de molécules chargées en solution. L'EC permet la séparation, la détection et la quantification de composés organiques ou inorganiques. La séparation résulte de la migration des ions dans un champ électrique au sein d'un capillaire de séparation de quelques microns de diamètre rempli d'une solution tampon que l'on nomme électrolyte. Cette solution est un milieu conducteur qui permet le transport des espèces. Son choix se fera en fonction de ses caractéristiques d'absorbance, relativement à celles des ions à doser. Les capillaires de séparation sont constitués de tubes en silice fondue. Après avoir rempli le capillaire de séparation avec l'électrolyte, l'échantillon à analyser est injecté à une extrémité du capillaire. Une forte différence de potentiel est imposée entre les deux extrémités du capillaire. Sous l'effet de ce champ électrique, les différentes espèces chargées présentes dans l'échantillon vont migrer vers la charge opposée. Cette séparation est fondée sur la différence de mobilité des éléments, qui dépend de leur taille et de leur charge. Plus un ion est petit et chargé, plus il est mobile. La mesure est effectuée directement sur le capillaire par un détecteur UV à haute énergie utilisant essentiellement une lampe à vapeur de mercure et des filtres permettant de sélectionner des longueurs d'onde spécifiques.

Les paramètres de configuration de l'électrophorèse capillaire pour l'analyse des anions et des cations sont résumés dans le tableau 5. Les électrolytes choisis sont recommandés par le constructeur pour le type de matrice que nous avons à analyser.

	ANIONS	CATIONS
Alimentation	Négative	Positive
Polarité du signal	Inversée	Inversée
Electrolyte	Chromate – OFM- Acide borique	UV Cat2 – Tropolone – 18C6
Capillaire	75 µm × 60cm	75 µm × 60cm
Mode d'injection	Hydrostatique (par gravité)	Hydrostatique (par gravité)
Temps d'injection	20 ou 30 secondes	30 secondes
Potentiel de travail	20 KV	13 KV
Courant	19 µA	9 µA
Temps de sortie des pics	4 mn	10 mn
Mode de détection	UV inverse	UV inverse
Longueur d'onde	254 nm	185 nm
Constante de temps	0.1 s	0.3 s
Déviat ion (saut de DO)	0.045-0.050	250

Tableau 5. Paramètres de configuration de l'EC pour l'analyse des anions et cations.

3.1.2 Préparation des échantillons, des solutions étalons et des blancs

Les échantillons sont dilués ou non de façon à obtenir une conductivité électrique proche de 300 µS/cm. Les calibrations sont effectuées à partir de solutions étalons multi-élémentaires. Les gammes d'étalonnage pour chaque élément sont présentées sur le tableau 6.

Composé	Gamme d'étalonnage (mg/l)
Cations	
Ca ²⁺	5-25-50
Mg ²⁺	2.5-12.5-25
Na ⁺	1-5-25
K ⁺	1-5-25
Anions	
Cl ⁻	10-50-75-100
SO ₄ ²⁻	10-50-75-100
NO ₃ ⁻	1-10-25-50

Tableau 6. Gammes d'étalonnage pour l'analyse des anions et cations par EC.

3.1.3 Limites de détection et de quantification

La limite de détection (LD) d'une méthode est la plus basse concentration pour un composé analysé dans une matrice réelle qui, lorsqu'il subit toutes les étapes d'une méthode, produit un signal détectable avec une fiabilité définie statistiquement différent de celui produit par un « blanc » dans les mêmes conditions. La LD estimée correspond à 3 fois l'écart type (s) d'un étalon à bas niveau analysé 10 fois.

$$LD = 3 \times s$$

La limite de quantification (LQ) d'une méthode est la concentration minimale qui peut être quantifiée à l'aide d'une méthode d'analyse avec une fiabilité définie. C'est la concentration équivalente à 10 fois l'écart type obtenu lors de l'établissement de la LD.

$$LQ = 10 \times s$$

Il existe de nombreuses méthodes pour calculer la limite de détection. Certaines méthodes prennent en compte la moyenne sur le blanc, d'autres encore introduisent la pente de la droite d'étalonnage. De plus, pour être le plus rigoureux, il faudrait calculer la limite de détection pour chaque type de matrice que l'on analyse c'est à dire pour les eaux de surface, souterraines et pour les effluents de STEP ce qui n'est pas le cas dans cette étude.

Les limites de détection et de quantification calculées pour les éléments majeurs sont reportées sur le tableau 7.

Elément	Limite de détection (mg/l)	Limite de quantification (mg/l)
Cations		
Ca ²⁺	0.16	0.29
Mg ²⁺	0.05	0.11
Na ⁺	0.07	0.22
K ⁺	0.03	0.20
Anions		
Cl ⁻	0.16	0.54
SO ₄ ²⁻	0.15	0.6
NO ₃ ⁻	0.15	0.5

Tableau 7. Limites de détection et de quantification pour les éléments majeurs analysés par électrophorèse capillaire.

3.1.4 Validité des analyses

On définit l'exactitude d'une analyse par :

- la justesse qui se rapporte à l'étroitesse de l'accord entre le résultat moyen et la valeur certifiée.
- la fidélité qui se réfère à l'étroitesse de l'accord entre les résultats d'essais.

3.1.4.1. Justesse

L'approche la plus correcte de validation d'une méthode d'analyse consiste à utiliser un matériau de référence certifié, c'est-à-dire dont les concentrations d'un ou plusieurs éléments ont été certifiées par une procédure qui établit la valeur de ces concentrations ainsi que l'incertitude associée.

La justesse correspond à l'écart de l'accord entre la valeur certifiée par un organisme reconnu et le résultat moyen qui serait obtenu en appliquant dix fois le procédé expérimental.

Elle s'exprime par l'erreur relative.

$$\text{Justesse (\%)} = 100 - |\text{Erreur relative (\%)}|$$

$$\text{Erreur relative (\%)} = (V_o - V_s) / V_s \times 100$$

Avec V_o : moyenne des valeurs observées

V_s : valeur certifiée

Cependant, compte tenu de la grande diversité des échantillons, tant au niveau de la matrice ou des éléments, il n'est pas toujours possible de trouver le matériaux adéquat.

Dans cette étude, nous avons calculé la justesse à partir de deux matériaux de référence, le SLRS-3, eau du fleuve St Laurent fourni par le National Research Council (Canada), et le River water - River Thames, qui est fourni par le National Accreditation of Certification Bodies. Les valeurs certifiées sont données avec une incertitude correspondant à un intervalle de confiance à 95% (tab. 8).

Le calcul de la justesse a été effectué sur 10 analyses (tab. 8). Pour les éléments majeurs, on constate que la justesse est toujours supérieure à 90%.

n=10	Valeur certifiée (mg/l)	Intervalle de confiance à 95%	Valeur mesurée (mg/l)	Ecart type (mg/l)	Justesse (%)	Répétabilité (%)	
SLRS-3							
Cations							
	Ca ²⁺	6.0	0.4	5.9	0.14	98	2.4
	Mg ²⁺	1.6	0.2	1.50	0.06	94	4
	Na ⁺	2.30	0.2	2.10	0.16	91	7.6
	K ⁺	0.70	0.1	0.70	0.04	100	5.7
River Thames							
Anions							
	Cl ⁻	38.5	0.6	39.6	0.7	97	1.8
	SO ₄ ²⁻	53.2	1.1	53.1	3.3	99.8	6
	NO ₃ ⁻	39.4	0.5	36.7	3.1	93	8

Tableau 8. Justesse et répétabilité des analyses des éléments majeurs par électrophorèse capillaire.

3.1.4.2. Fidélité : Reproductibilité et répétabilité

Deux conditions, la reproductibilité et la répétabilité, sont nécessaires pour décrire la fidélité d'une analyse.

La répétabilité représente la fidélité sous des conditions où les résultats d'essai indépendants sont obtenus par la même méthode sur des individus d'essais identiques dans le même laboratoire par le même opérateur, utilisant le même équipement et pendant un court instant (norme [ISO 3534-1]). La répétabilité correspond à la variabilité propre à l'appareil analytique.

La reproductibilité correspond à la fidélité sous des conditions où les résultats d'essais sont obtenus par la même méthode sur des individus d'essais identiques dans différents laboratoires, avec différents opérateurs et utilisant des équipements différents (norme [ISO 3534-1]).

Dans le cas de cette étude, seule la répétabilité a été considérée. Les résultats sont donnés dans la tableau 8. On constate que pour tous les composés, l'erreur est inférieure à 10%. L'erreur la plus faible est obtenue pour Ca^{2+} (2.4%) et la plus forte pour NO_3^- (8%).

3.1.4.3. Balance ionique cations-anions

Les solutions sont électriquement équilibrées : la somme des charges positives est égale à la somme des charges négatives. Le calcul de la balance ionique selon l'équation (1) permet de valider une analyse lorsque la différence entre la somme des cations et celle des anions (exprimées en meq/l) rapportée à la somme des deux est inférieure à 7%. Dans le cas contraire, l'analyse est répétée.

$$\left| \Sigma \text{ cations} - \Sigma \text{ anions} \right| / \left| \Sigma \text{ cations} + \Sigma \text{ anions} \right| < 7\% \quad (1)$$

Une balance ionique supérieure à 7% indique soit une mauvaise analyse soit la présence d'un autre composé non pris en compte comme par exemple NH_4^+ .

3.1.4.4. Cohérence entre la composition chimique en éléments majeurs et la conductivité

La conductivité électrique à 25°C est corrélée de façon linéaire avec la somme des cations ou des anions dissous (fig. 13). Pour l'ensemble des échantillons analysés, le coefficient de corrélation est supérieur à 0.9 montrant des données cohérentes.

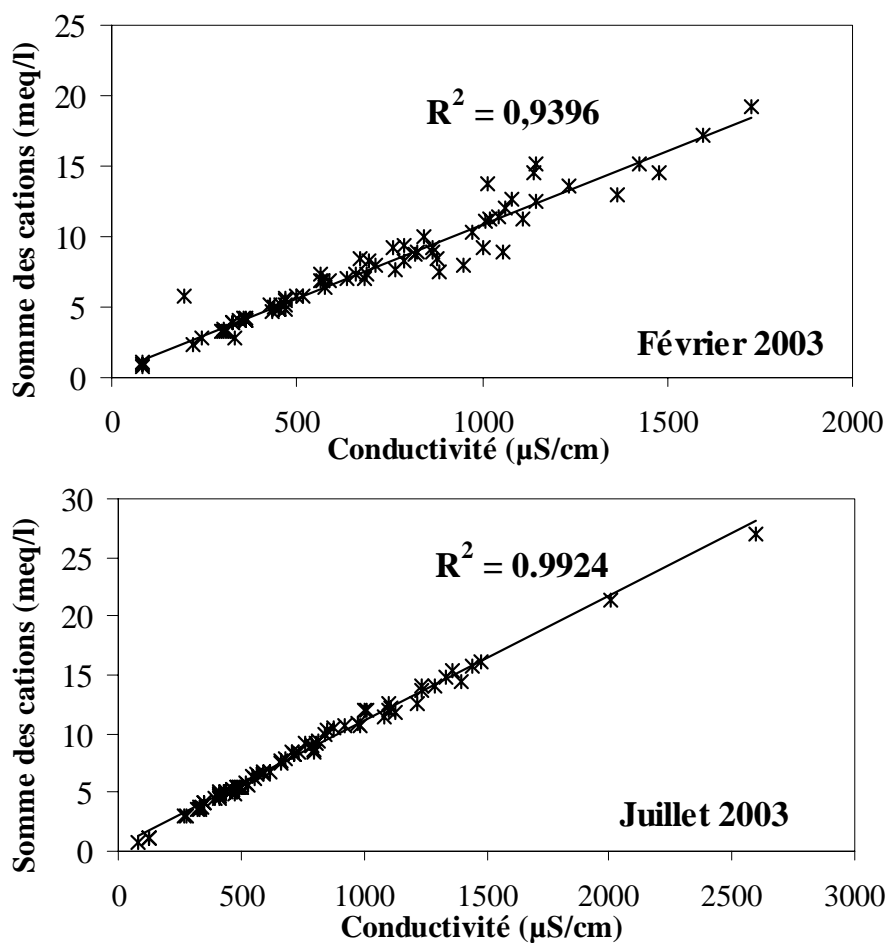


Figure 13. Relation entre la conductivité électrique et la somme des cations dans les échantillons du bassin versant de l'Hérault en février et juillet 2003.

3.2. Analyse des éléments traces et des terres rares (REE) par ICP-MS

3.2.1 Eléments traces

Nous considérons un élément comme « trace » lorsqu'il est présent naturellement dans le milieu aquatique à des concentrations de l'ordre du ppb soit du µg/l. Dans cette étude, les éléments traces analysés sont Li, B, Al, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Mo, Cs, Ba, Pb, et U.

Les analyses sont effectuées sur la phase dissoute de l'échantillon filtré à 0.22 µm et acidifié à pH ≈ 2. Elles ont été effectuées à l'ISTEEM de l'université Montpellier 2 (UM2) sur un ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) VG Plasma Quad PQ2 turbo + (fig. 18).

Tous les éléments ne font pas tous l'objet d'interprétation comme nous le verrons par la suite.

3.2.2 Terres rares (REE)

Les analyses des terres rares (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb et Lu) sont effectuées sur l'échantillon préconcentré (cf. 2. 4. 2). Elles ont été effectuées à l'ISTEEM de l'UM2 sur un ICP-MS VG Plasma Quad PQ2 turbo +.

3.2.3 Principe de l'ICP-MS

L'analyse des échantillons par ICP-MS peut être divisée en quatre étapes:

- (1) introduction-nébulisation ;
- (2) ionisation ;
- (3) séparation en masse et charge ;
- (4) détection.

Une pompe péristaltique permet l'introduction de l'échantillon dans une chambre de vaporisation où le nébuliseur le transforme en un aérosol liquide composé de micro-gouttelettes de quelques μm à l'aide d'argon. L'aérosol ainsi formé est envoyé dans une torche à plasma d'argon ($15 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$) à très haute température (entre 6000 et 10.000 °C), suffisante pour vaporiser, dissocier, atomiser et ioniser complètement la plupart des éléments.

La partie détection s'effectue grâce à un multiplicateur d'électron à dynodes discrètes. Les ions aspirés dans les ouvertures de deux cônes en Ni pur, sont focalisés par un système de lentilles électrostatiques vers le quadripôle. Le spectromètre de masse quadripolaire les sépare sous l'influence de 4 barreaux soumis à des variations de potentiels selon leur rapport masse/charge. Un analyseur multi-canaux enregistre les signaux électriques produits. Le signal se traduit en **nombre de coups** (nombre d'impulsions), une interface informatique assure le transfert des données afin qu'elles soient traitées. Les nombres de coups sont convertis en concentrations grâce à l'utilisation de deux types de calibrations : externe (solutions étalons) et interne. Les étalons internes utilisés pour corriger la dérive instrumentale sont le bismuth (Bi) et l'indium (In).

3.2.4 Les interférences

Pour chaque masse, la présence d'éléments autres que celui que l'on désire analyser peut engendrer des interférences de différentes natures :

- les interférences dues à l'existence d'isotopes naturellement stables d'éléments ayant la même masse ;
- les interférences dues à la formation d'oxydes et/ou hydroxydes dans le plasma par réaction avec les espèces majoritaires (tab. 9);
- les interférences dues aux ions ou molécules ionisées, doublement chargés.

Les interférences les plus fréquentes sont les interférences polyatomiques et isobariques (ions ou molécules dont la masse est la même que celle mesurée).

Il existe différents moyens pour éliminer ces interférences. La première consiste à choisir l'isotope de l'élément considéré sur lequel il n'y a, dans la mesure du possible, pas d'interférences. On choisit en général l'isotope qui a la plus grande abondance atomique mais il existe des exceptions. Par exemple, dans les eaux chargées en Sr, on utilise l'isotope ^{86}Sr qui est peu abondant (9.86%). Pour certains éléments, on analyse plusieurs isotopes. On choisira alors la valeur la plus faible et donc la moins interférée. Pour chaque élément, les isotopes choisis sont reportés sur le tableau 10 et 11. La deuxième méthode pour réduire les interférences est de séparer chimiquement les éléments dans le but d'isoler ceux que l'on désire analyser. Enfin, la dernière méthode consiste à effectuer une correction sur les éléments interférés basée sur la proportion du signal due aux interférences que l'on déduit de l'intensité du signal de l'élément considéré. Cette dernière méthode a été utilisée dans cette étude.

Concernant les éléments traces, les interférences peuvent être corrigées à l'aide d'équations directement effectuées par le logiciel qui gère l'ICP-MS. Il permet par exemple d'éliminer la contribution de ^{86}Kr sur le ^{86}Sr .

Par contre, pour les terres rares, les corrections se font manuellement à l'aide d'équations. Elles portent sur Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb et Lu.

Isotopes mesurés	Interférences possibles
^{139}La	-
^{140}Ce	-
^{141}Pr	-
^{146}Nd	-
^{149}Sm	-
^{151}Eu	^{135}BaO $^{134}\text{BaOH}$
^{157}Gd	^{141}PrO $^{140}\text{CeOH}$
^{159}Tb	^{143}NdO $^{142}\text{NdOH}$
^{163}Dy	^{147}SmO $^{146}\text{NdOH}$
^{165}Ho	^{149}SmO $^{148}(\text{Sm}+\text{Nd})\text{OH}$
^{167}Er	^{151}EuO $^{150}(\text{Nd}+\text{Sm})\text{OH}$
^{169}Tm	^{153}EuO $^{152}\text{SmOH}$
^{174}Yb	^{158}GdO $^{157}\text{GdOH}$
^{175}Lu	^{159}TbO $^{158}\text{GdOH}$

Tableau 9. Liste des interférences liées à la formation d'oxydes et d'hydroxydes par réaction avec Ar, O, H, N sur les terres rares.

Eléments	Li	B	Al	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Mo	Ba	Pb	U
Isotopes	7	11	27	55	59	60-62	63-65	66	75	85	86	95	137	208	238

Tableau 10. Liste des isotopes mesurés.

REE	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Isotopes	139	140	141	146	149	151	155-157	159	163	165	167	169	174	175

Tableau 11. Liste des isotopes des terres rares mesurés.

3.2.5 Préparation des échantillons, des solutions étalons et des blancs

3.2.5.1. *Eléments traces*

Chaque échantillon destiné à l'analyse des éléments traces est préparé de la façon suivante :

- 9.65 ml d'échantillon ;
- 0.25 ml de HNO₃ 15N suprapur (Merck) ;
- 0.1 ml d'une solution de Bi-In à 1 mg/l (étalon interne).

Selon les niveaux de concentration, l'échantillon est dilué afin de se trouver dans la gamme de la droite de calibration. Les gammes de concentration choisies correspondent aux concentrations les plus couramment rencontrées dans nos échantillons. Un blanc analytique est systématiquement passé en début de chaque série analytique pour évaluer le bruit de fond de l'appareil. Il est préparé de la même manière et au même moment que les échantillons avec de l'eau ultrapure et les mêmes réactifs. Il est systématiquement soustrait des valeurs mesurées pour chaque échantillon. Un blanc chimie est aussi régulièrement passé en début de série analytique. Il a subi exactement les mêmes étapes que l'échantillon, c'est-à-dire le transport sur le terrain, la filtration, l'acidification, le stockage et la préparation avant analyse.

3.2.5.2. *Terres rares*

Pour les terres rares, la préparation est différente. L'acide nitrique ainsi que l'étalon interne ont été ajoutés précédemment lors de la préconcentration. Les échantillons sont dilués deux fois avant l'analyse. La préparation des blancs est la même que pour les éléments traces.

3.2.6 Limites de détection et de quantification

Les limites de détection et de quantification des éléments traces et des terres rares sont présentées sur le tableau 12.

3.2.7 Validité des analyses

3.2.7.1. Justesse

Concernant les éléments traces, nous disposons d'un matériau de référence, le SLRS-4, qui est composé d'eau riveraine pour l'analyse des métaux traces. Il est fourni par le National Research Council (Canada). Les valeurs certifiées du SLRS-4 sont données avec une incertitude correspondant à un intervalle de confiance à 95% (tab. 13).

Le SLRS-4 est analysé en début de chaque série analytique. Il existe une bonne corrélation entre la valeur certifiée et celle mesurée. Les valeurs mesurées sont comprises dans l'intervalle de confiance des valeurs certifiées pour la majorité des éléments analysés validant ainsi les analyses (fig. 14). Cependant, l'aluminium s'écarte légèrement de la valeur certifiée mais reste compris tout de même dans l'intervalle de confiance, il est légèrement sous-estimé. Le calcul de la justesse (cf. 3.1.4.1) est présenté sur le tableau 13. La justesse est supérieure à 90% pour la majorité des éléments. Seuls Co et Zn ont des justesses inférieures à 90% mais qui restent tout de même importantes (>80%).

Elément	Limite de détection (µg/l)	Limite de quantification (µg/l)
⁷ Li	0.1	0.4
¹¹ B	0.3	1.1
²⁷ Al	3.6	12.2
⁵² Cr	0.9	2.9
⁵³ Cr	1.4	4.7
⁵⁵ Mn	0.03	0.11
⁵⁹ Co	0.05	0.2
⁶⁰ Ni	0.2	0.7
⁶² Ni	0.9	2.9
⁶³ Cu	0.1	0.3
⁶⁵ Cu	0.1	0.3
⁶⁶ Zn	0.3	1.0
⁷⁵ As	0.3	1.1
⁸⁵ Rb	0.02	0.06
⁸⁶ Sr	0.07	0.24
⁹⁵ Mo	0.03	0.09
¹³⁷ Ba	0.02	0.07
²⁰⁸ Pb	0.01	0.04
²³⁸ U	0.001	0.003
¹³⁹ La	0.001	0.003
¹⁴⁰ Ce	0.001	0.004
¹⁴¹ Pr	0.001	0.003
¹⁴⁶ Nd	0.009	0.029
¹⁴⁹ Sm	0.007	0.022
¹⁵¹ Eu	0.002	0.007
¹⁵⁷ Gd	0.007	0.022
¹⁵⁹ Tb	0.001	0.004
¹⁶³ Dy	0.004	0.015
¹⁶⁵ Ho	0.001	0.003
¹⁶⁷ Er	0.005	0.016
¹⁶⁹ Tm	0.001	0.004
¹⁷⁴ Yb	0.004	0.012
¹⁷⁵ Lu	0.001	0.004

Tableau 12. Limites de détection et de quantification des éléments traces et des REE par ICP-MS.

3.2.7.2. Répétabilité

Le SLRS-4 a été analysé 30 fois sur la période 2001-2004. Les résultats sont présentés sur le tableau 13. La répétabilité est inférieure à 10% pour la majorité des éléments. Seuls Co et Pb ont une valeur de répétabilité forte avec respectivement 26.6 et 20.3%. Pour ces deux éléments, les valeurs devront être interprétées avec précaution. La meilleure répétabilité a été obtenue pour Ba avec une erreur de 3%.

Métaux-traces	Valeur certifiée (µg/l)	Intervalle de confiance à 95%	Valeur mesurée (µg/l)	Ecart type (µg/l)	n	Justesse (%)	Répétabilité (%)
Al	54	4	48.9	3.6	30	90.6	7.3
As	0.68	0.06	0.74	0.08	30	91.8	10.5
Ba	12.2	0.6	12.3	0.4	30	99.6	3.2
Co	0.033	0.006	0.039	0.010	30	80.6	26.6
Cu 63	1.81	0.08	1.76	0.09	30	97.2	5.1
Cu 65			1.73	0.11	30	95.6	6.3
Mn	3.37	0.18	3.21	0.14	30	95.4	4.4
Mo	0.21	0.02	0.20	0.02	30	93.1	8.0
Ni 60	0.67	0.08	0.65	0.06	30	97.0	9.2
Ni 62			0.58	0.05	30	86.6	8.6
Pb	0.086	0.007	0.080	0.016	30	92.8	20.3
Rb			1.444	0.083	30		5.8
Sr	26.3	3.2	26.8	1.4	30	98.2	5.4
U	0.050	0.003	0.047	0.003	30	94.7	5.4
Zn	0.93	0.10	0.81	0.04	30	87.1	4.9

Tableau 13. Justesse et répétabilité des mesures du SLRS-4 par ICP-MS.

3.2.7.3. Etalon interne

Deux étalons internes sont ajoutés dans chaque échantillon pour corriger la dérive de l'ICP-MS. Il s'agit de l'indium (In 115) et du bismuth (Bi 209). Le logiciel se base sur le nombre de coup sur In et Bi dans le blanc analytique et suppose qu'il doit rester constant tout au long de l'analyse. Il va donc effectuer une correction du nombre de coups sur chaque élément dans chaque échantillon par rapport à cet échantillon de référence. Ceci permet de corriger la dérive naturelle de l'ICP au cours du temps.

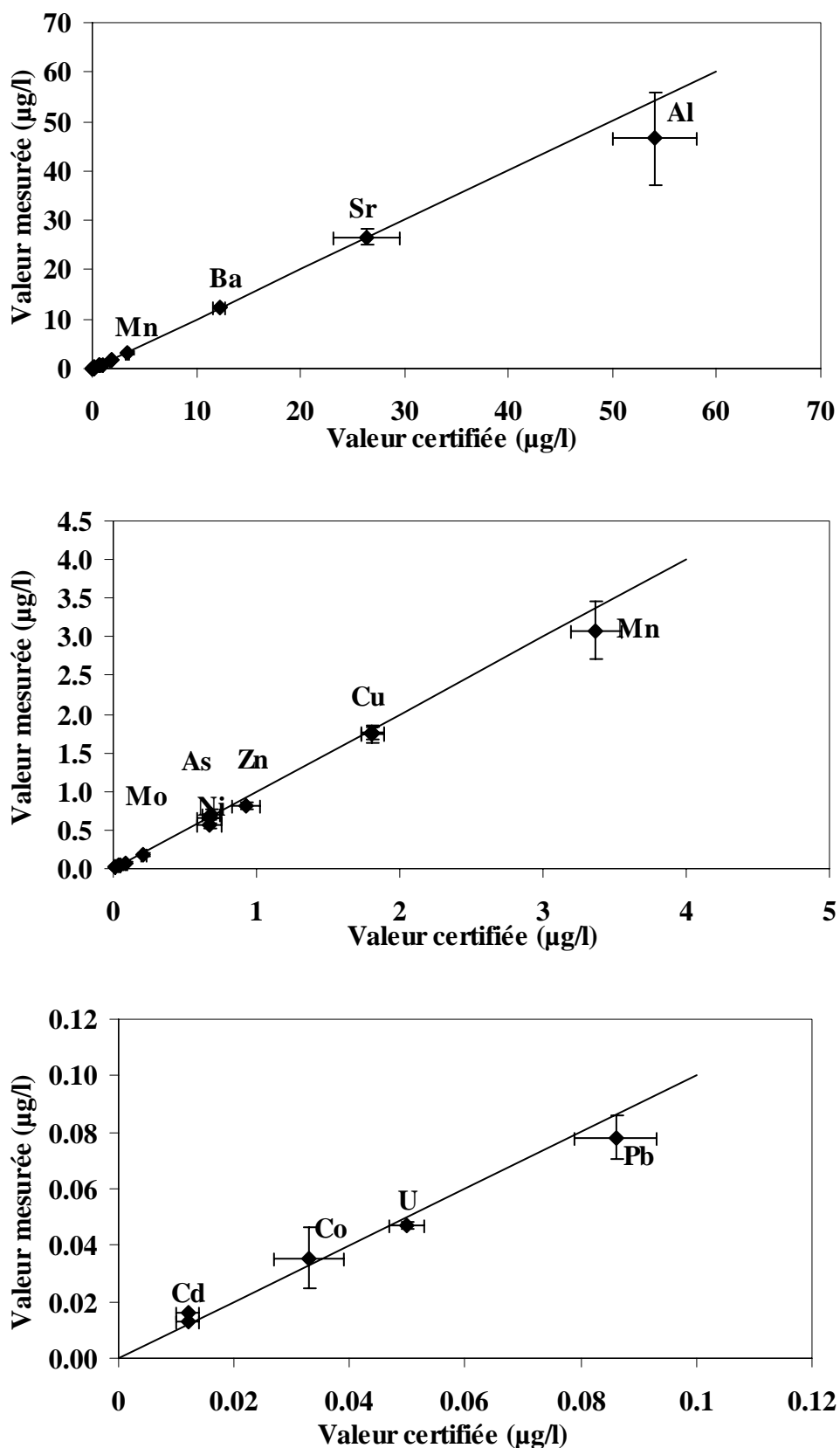


Figure 14. Comparaison entre valeur certifiée et valeur mesurée pour les métaux du SLRS-4.

3.3. Analyse des substances pharmaceutiques

Au cours de cette étude, 17 substances pharmaceutiques ont été analysées sur 11 sites prélevés lors de la campagne mensuelle d'avril 2004. Les analyses, réalisées au laboratoire LPTC de l'Université Bordeaux 1, ont été effectuées par GC-MS après extraction et purification. Les limites de détection obtenues sont décrites dans le tableau 14.

	Eaux souterraines	Eaux de surface	Eaux usées
Amitriptyline	0.7	2.2	3.4
Aspirine	0.2	2.1	7.8
Caféine	1.5	2.5	14.3
Carbamazépine	0.8	1.4	11.6
Clenbutérol	0.6	0.3	2.0
Diazépam	0.4	1.4	6.9
Diclofénac	0.9	0.7	4.5
Doxepine	0.7	2.1	8.3
Gemfibrozil	0.1	0.3	1.6
Ibuprofène	0.0	0.1	2.4
Imipramine	0.7	1.2	6.9
Ketoprofène	0.3	0.7	5.8
Naproxène	0.3	1.0	3.1
Paracétamol	5.3	8.5	17.5
Salbutamol	0.6	0.5	3.9
Terbutaline	0.6	0.3	3.5

Tableau 14. Limite de détection (ng/l) des substances pharmaceutiques dans différents types d'eau.

4. Représentation graphique des résultats

Les résultats sont représentés sous la forme de graphique permettant de visualiser la variation spatiale des éléments ou des rapports d'éléments à partir du nord du bassin versant (Valleraugue) jusqu'au point le plus en aval (Bessan).

Les prélèvements sur l'Hérault et ses affluents seront notés H et T respectivement. Les prélèvements sur les eaux souterraines et sources seront notés C et enfin, les prélèvements effectués en sortie de station d'épuration seront notés S. Concernant les captages, on distingue les captages localisés proches de l'Hérault (captages H) de ceux proches des affluents (captages A).

Enfin, pour simplifier les interprétations, on a divisé le bassin versant de l'Hérault en 3 domaines, le socle, le karst et le domaine alluvial (fig. 15).

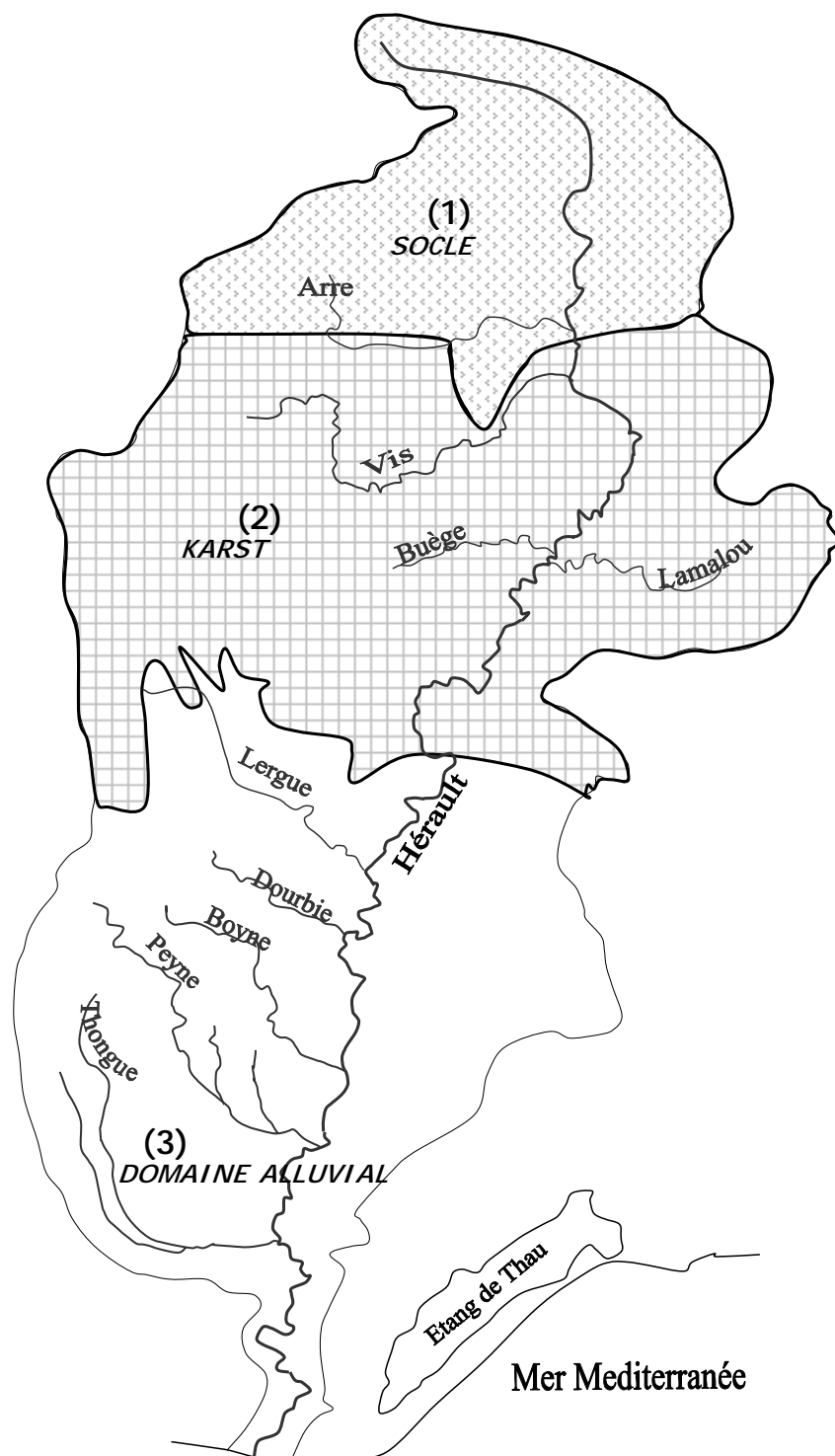


Figure 15. Découpage du bassin versant de l'Hérault en 3 domaines: socle, karst et domaine alluvial.



Figure 16. Titrateur automatique (laboratoire HSM).



Figure 17. Electrophorèse capillaire (laboratoire HSM).



Figure 18. ICP-MS (laboratoire ISTEEM).

PARTIE 3

LE BASSIN VERSANT DE L'HERAULT

Cette partie décrit le site d'étude : le bassin versant de l'Hérault. Elle présente une synthèse de ses principales données - caractéristiques géologiques, hydrogéologiques, hydrologiques et anthropiques disponibles.



1. Avant propos

Cette partie propose un bilan des connaissances acquises sur la bassin versant de l'Hérault. Les diverses informations présentées sont extraites d'un nombre important de documents ou de rapports collectés auprès de différents organismes. La description de la géologie et de l'hydrogéologie s'appuie sur les livrets des cartes géologiques 1/50.000 du BRGM ainsi que sur « la géologie de l'Hérault » de Bousquet (1991). De même, nous avons largement puisé des informations dans la thèse de E. Petelet (1998) ainsi que dans les documents de la SDVMA (Schéma Départemental de Préservation, de restauration et de mise en valeur des Milieux Aquatiques de l'Hérault) qui sont disponibles sur le site Internet de la Direction Générale de l'Environnement du Languedoc-Roussillon. Le Conseil Général 34 ainsi que le BRGM nous ont fourni toutes les informations nécessaires à la compréhension de l'hydrogéologie des aquifères du bassin versant de l'Hérault ainsi que les différentes études visant à mieux caractériser son fonctionnement (Berga-Sud, 1993). De plus, l'Agence de l'Eau Rhône-Alpes nous a apporté des informations chiffrées sur les captages destinés à l'Alimentation en Eau Potable (AEP). Les caractéristiques des stations d'épuration proviennent du SATESE 34 et du réseau de bassin Rhône Méditerranée Corse (RMC).

2. Localisation du site d'étude

Le bassin versant de l'Hérault est situé dans les départements de l'Hérault et du Gard à une cinquantaine de kilomètres à l'Ouest de Montpellier. Le fleuve Hérault, né sur le versant sud des Cévennes à 1288 mètres d'altitude, à proximité du Mont Aigoual, s'étend des Cévennes à la côte méditerranéenne. De sa source à la mer, le fleuve parcourt 150 km et avec ses 10 affluents, son bassin versant s'étend sur plus de 2550 km² englobant 174 communes (fig. 19).

3. Contexte géographique

3.1. Relief

Les contrastes physiques dans le bassin versant sont particulièrement marqués avec une zone nord montagnaise, dominée par le Mont Aigoual et la zone sud littorale (fig. 20). La zone la plus élevée composée des granites du massif de St Guiral-Liron dépasse souvent 1000 mètres. Les formations paléozoïques au sud de ce massif ont une altitude moyenne de 700 mètres. On trouve ensuite les basses montagnes calcaires qui constituent la zone des garrigues montpelliéraines, aux altitudes comprises entre 180 et 400 mètres.

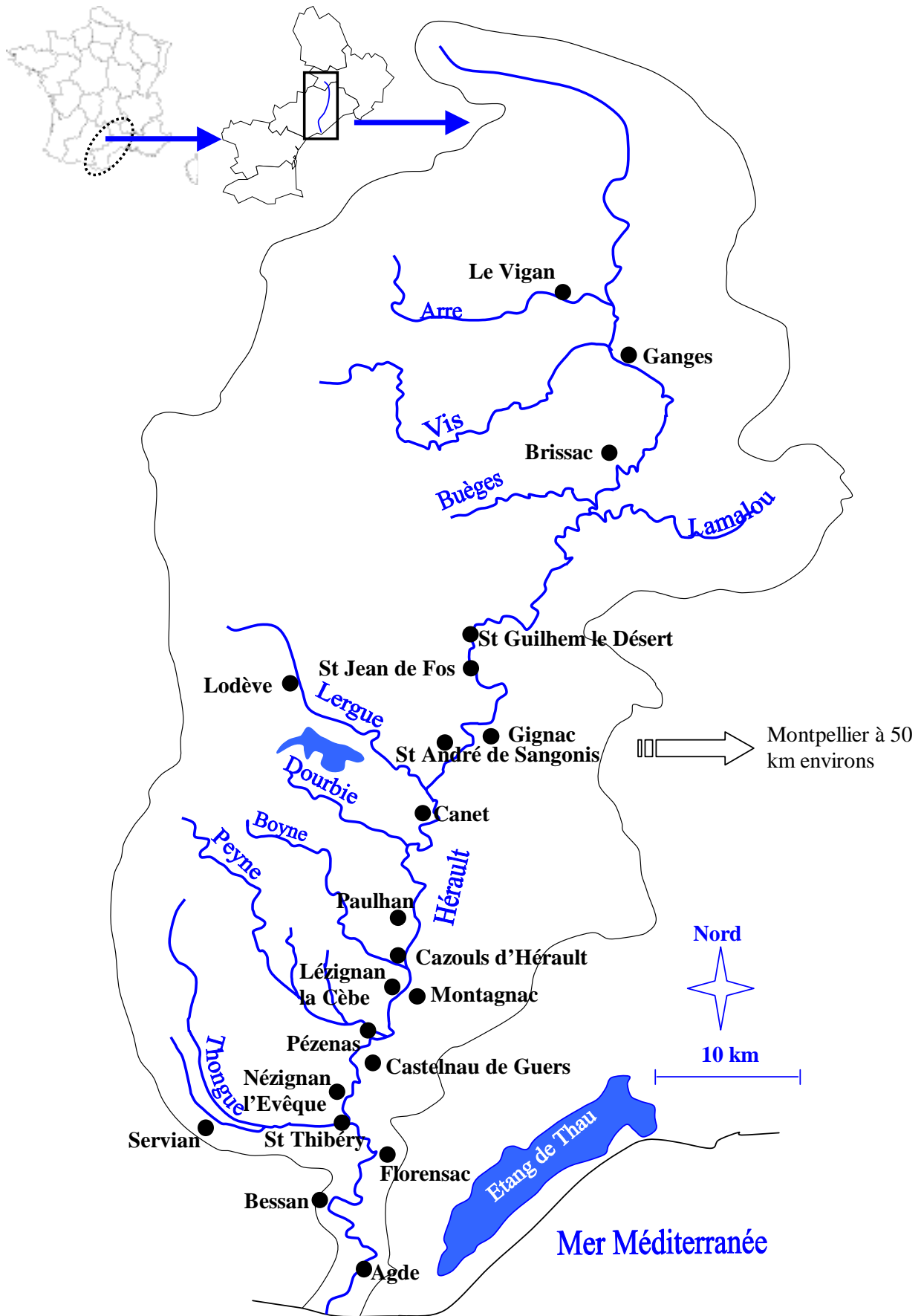


Figure 19. Le bassin versant de l'Hérault et ses principales agglomérations.

Enfin, la plaine alluviale passe de 45 mètres d'altitude au niveau 0 à l'exutoire. La pente du fleuve est forte dans la haute vallée (de 5 à 2%) puis diminue sensiblement dans la plaine alluviale (0.08%) où se forment des méandres, pour atteindre sa valeur la plus faible à l'approche de l'embouchure (0.02%).

3.2. Réseau hydrographique

Torrent cévenol près de sa source, l'Hérault coule rapidement au milieu des schistes et des blocs de granite avant de traverser calcaires et dolomies de l'ère primaire près de St Julien de la Nef. Après la confluence de la Vis, l'Hérault prend des allures d'un fleuve et à partir de Ganges, il recoupe les Hautes Garrigues, composés de terrains de l'ère secondaire. De Ganges à Brissac, l'Hérault coule dans une vallée étroite. De Brissac à St Jean de Fos, l'Hérault coule le plus souvent au fond de gorges profondes creusées dans les calcaires et dolomies de la période du Jurassique. L'écoulement est rapide, mais ponctué par les retenues de Moulin Bertrand et de Belbezet. A la sortie des gorges du Pont-du-Diable, le changement de paysage est brutal et l'Hérault commence à serpenter plus paisiblement au milieu des vignes. Entre St Jean de Fos et St Thibéry, il a développé sa vallée dans les dépôts qui ont peu à peu comblé le golfe occupé par la mer miocène, pendant la deuxième moitié de l'ère tertiaire. Ainsi, l'Hérault coule dans la plaine alluviale avec un ralentissement de sa vitesse lié à la prépondérance de zones de plat.

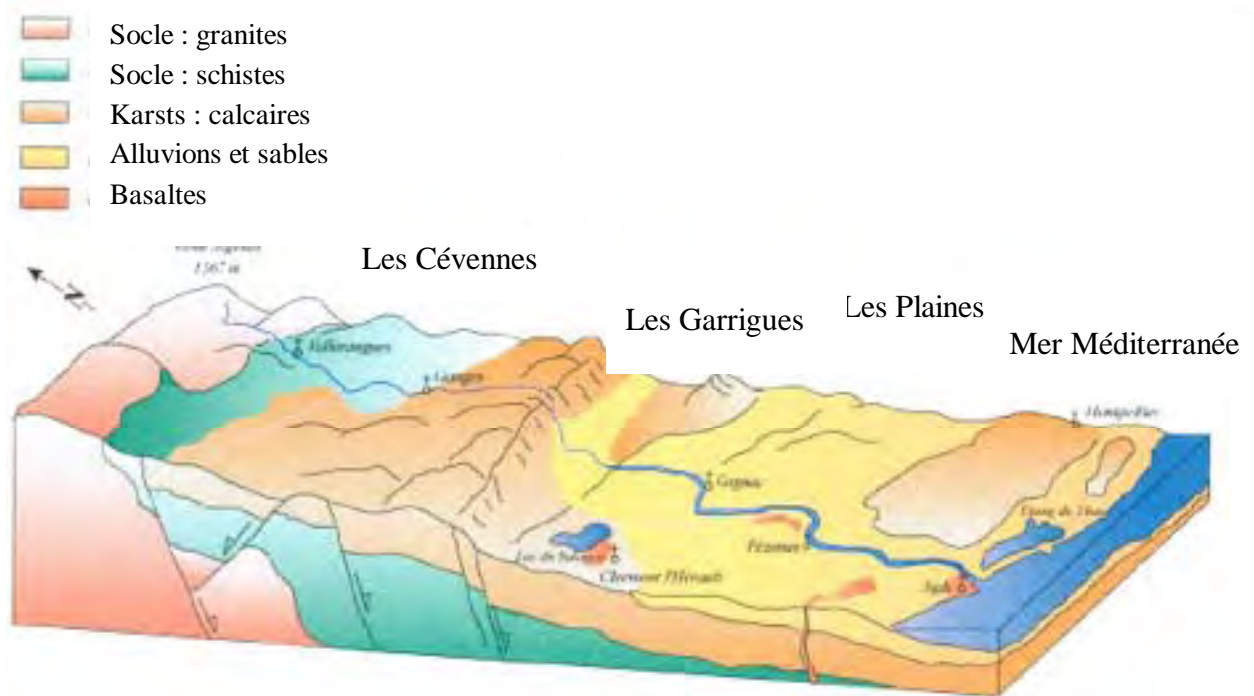


Figure 20. Représentation en relief du bassin versant de l'Hérault (Peron-Pinvidic, 2002).

Les principaux affluents du fleuve (tab. 2) s'écoulent en rive droite. Ces petits cours d'eau drainent les versants sud des monts de Faugères et de Cabrières puis atteignent la plaine alluviale de l'Hérault.

Les faibles pluviométries estivales, conjuguées à la nature karstifiée du sous-sol, induisent des assèchements plus ou moins temporaires de portions de cours d'eau comme les parties aval du Lamalou et de la Buèges. L'Hérault est le seul fleuve issu du massif cévenol qui ne soit pas totalement asséché durant l'étiage, bien qu'une bonne partie de la circulation soit souterraine (Petelet, 1998). Le débit moyen annuel de l'Hérault à Agde (exutoire), calculé sur 54 ans, est de **44.5 m³/s**.

Nom	Rive	Pente (%)	Longueur (km)	Bassin versant (km ²)
Arre	droite			181
Vis	droite		56	316
Foux	droite	12	2.2	
Buèges	droite	7	11.5	53
Lamalou	gauche	7	15	121
Lergue	droite	17	40	518
Dourbie	droite	15	13	43
Boyne	droite	14	23	89
Peyne	droite	10	33	122
Thongue	droite	13	32	156

Tableau 2. Principaux affluents de l'Hérault de l'amont vers l'aval.

3.3. Végétation et occupation du territoire (documents de la SDVMA)

Les espaces naturels couvrent majoritairement la zone de relief. Les gorges et les plateaux constituent des milieux d'un fort intérêt environnemental. La végétation de type méditerranéen évolue de l'étage du chêne vert à celui du chêne blanc. Les faciès de végétation sont très diversifiés : bois et futaies de chênes, pinèdes, garrigues, formations de buis, pelouses à genêts. Sur la zone de plaine, la ripisylve de l'Hérault, très large par endroit (supérieure à 100 m), constitue un environnement d'une grande richesse et représente la quasi totalité des milieux naturels préservés. Le secteur de piémont (Monts de Faugères et de Cabrières) est couvert majoritairement d'espaces boisés. La végétation évolue entre les étages du chêne vert et du chêne pubescent : taillis et maquis (chênes vert et blanc), garrigue. L'emprise agricole est peu développée même si on observe des parcelles viticoles.

Sur la plaine alluviale, c'est l'occupation agricole qui prédomine (fig. 21 et 22). Les vignobles s'étendent sur les terrasses alluviales, en alternance avec des futaies de pins d'Alep (70 à 80 % de la surface agricole). Les autres productions agricoles (céréalières pour l'essentiel mais également légumières, fourragères ...) sont implantées majoritairement sur les alluvions récentes de part et d'autre de l'Hérault (sont également concernés ses principaux affluents tels la Peyne dans sa partie basse). Les ripisylves de cours d'eau constituent l'essentiel des milieux naturels sur la zone de plaine. Leur développement est parfois tel qu'elles constituent un véritable écran végétal entre le cours d'eau et les terrains agricoles.

4. Régime climatique (Claudet et Langon, 2000)

La vallée de l'Hérault est soumise pour une grande partie à un climat de type méditerranéen tempéré, caractérisé par l'irrégularité de son régime pluviométrique. Il tombe par an de 550 à 2200 millimètres d'eau sur le Languedoc-Roussillon. Avec une moyenne proche de 1000 mm, la région est ainsi plus arrosée que la plupart des régions du Nord de la France. Cependant, le nombre de jours de pluie y est nettement plus faible : le littoral montpelliérain reçoit l'essentiel de ses précipitations (750 mm) en une soixantaine de jours. Le L-R est marqué par des extrêmes climatiques. Des épisodes de plusieurs mois sans précipitation sont assez fréquents, provoquant des sécheresses d'été ou d'hiver. A l'opposé, des précipitations dites diluviennes, de très fortes intensités (100 mm en quelques heures) mais souvent assez localisées surviennent chaque année en plusieurs endroits de la région. Sur le bassin versant de l'Hérault, le climat présente du nord au sud de grands contrastes en raison des différences d'altitudes. Ainsi, dans le Nord du bassin, les précipitations peuvent atteindre une hauteur d'eau de plus de 2000 millimètres par an tandis que dans la basse vallée, elles peuvent être inférieures à 600 millimètres par an (fig. 23).

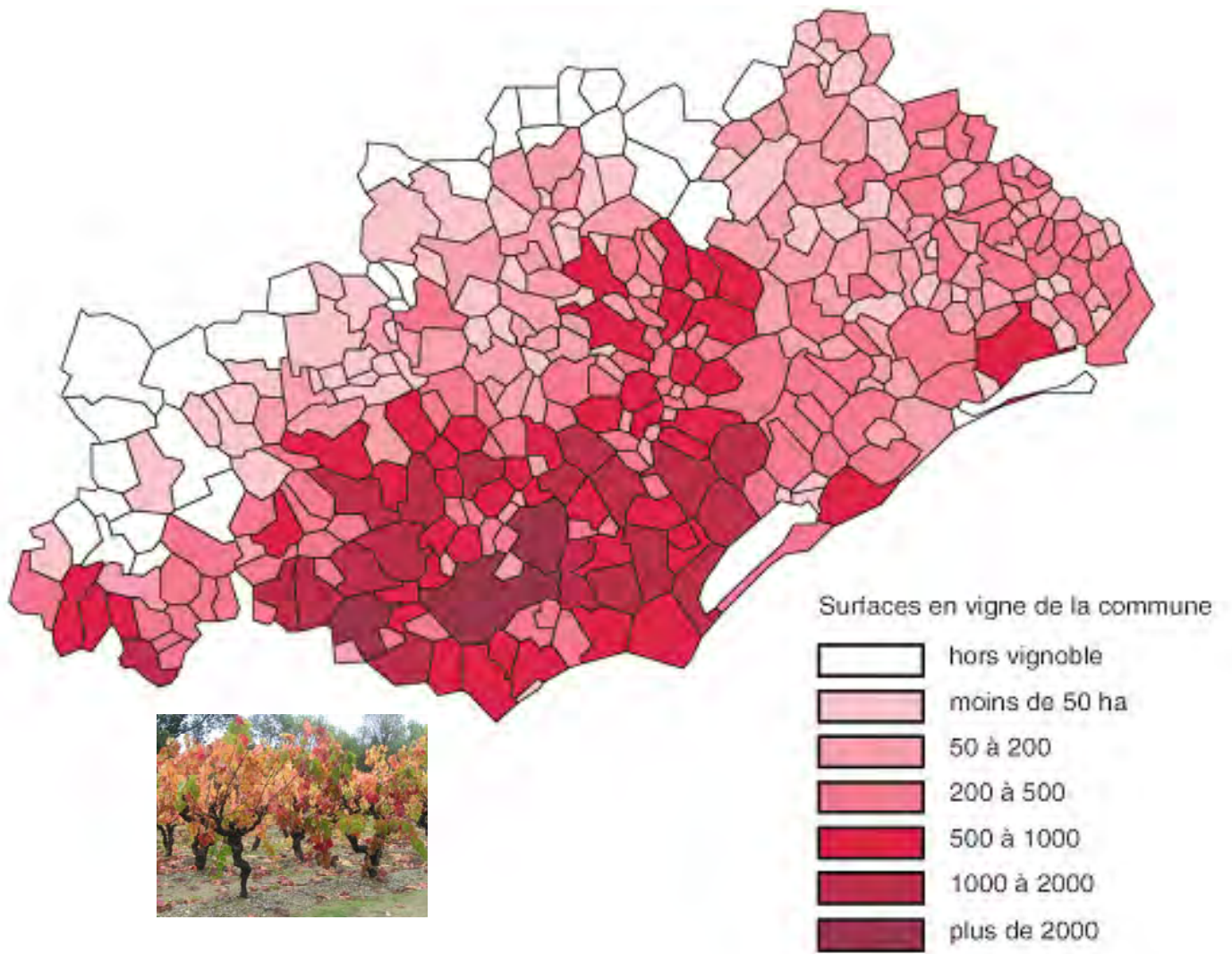


Figure 21. Surfaces en vigne sur le département de l'Hérault (source : Agreste - recensement 2000).

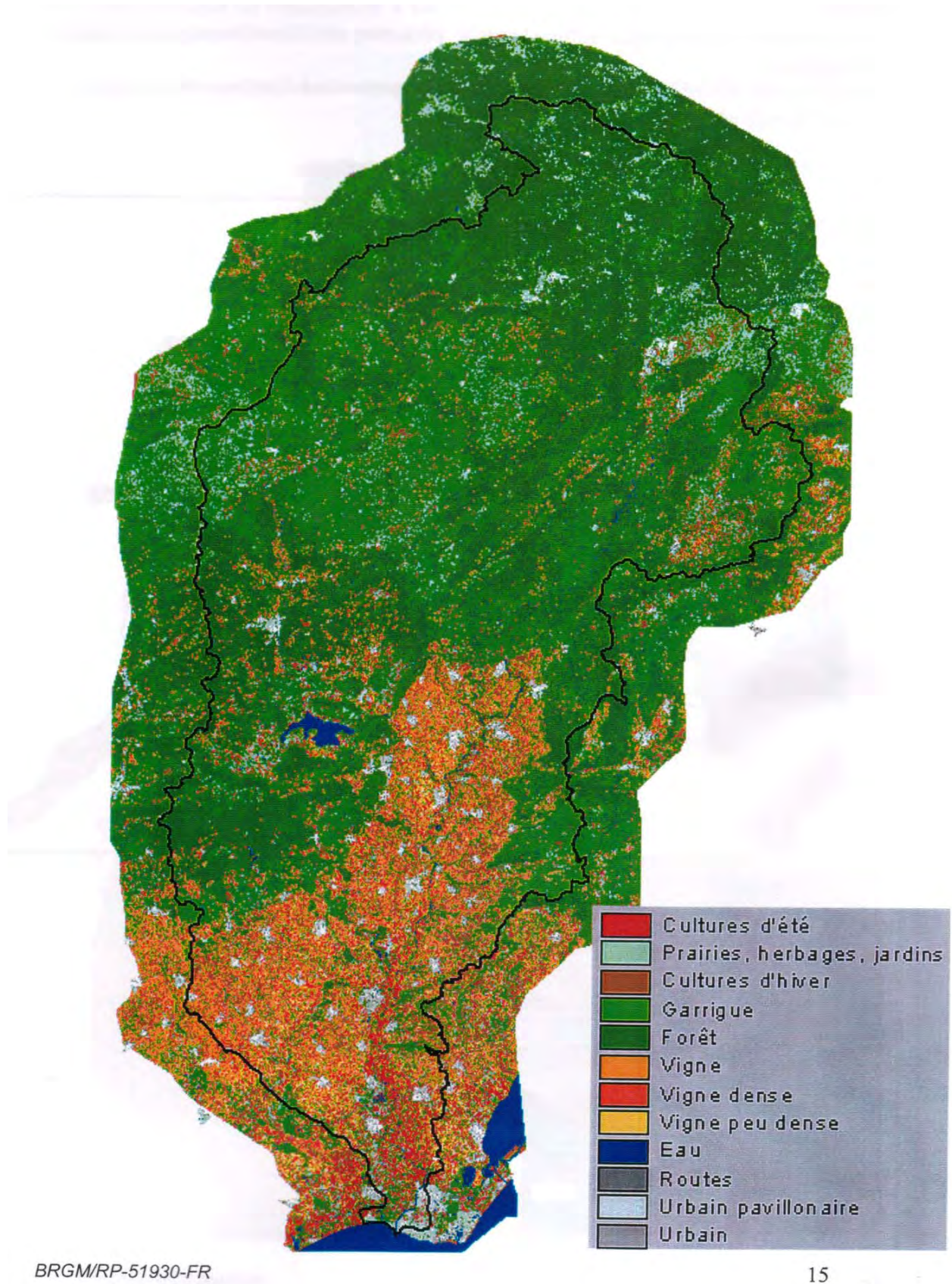


Figure 22. Occupation des sols du bassin versant de l'Hérault (BRGM).

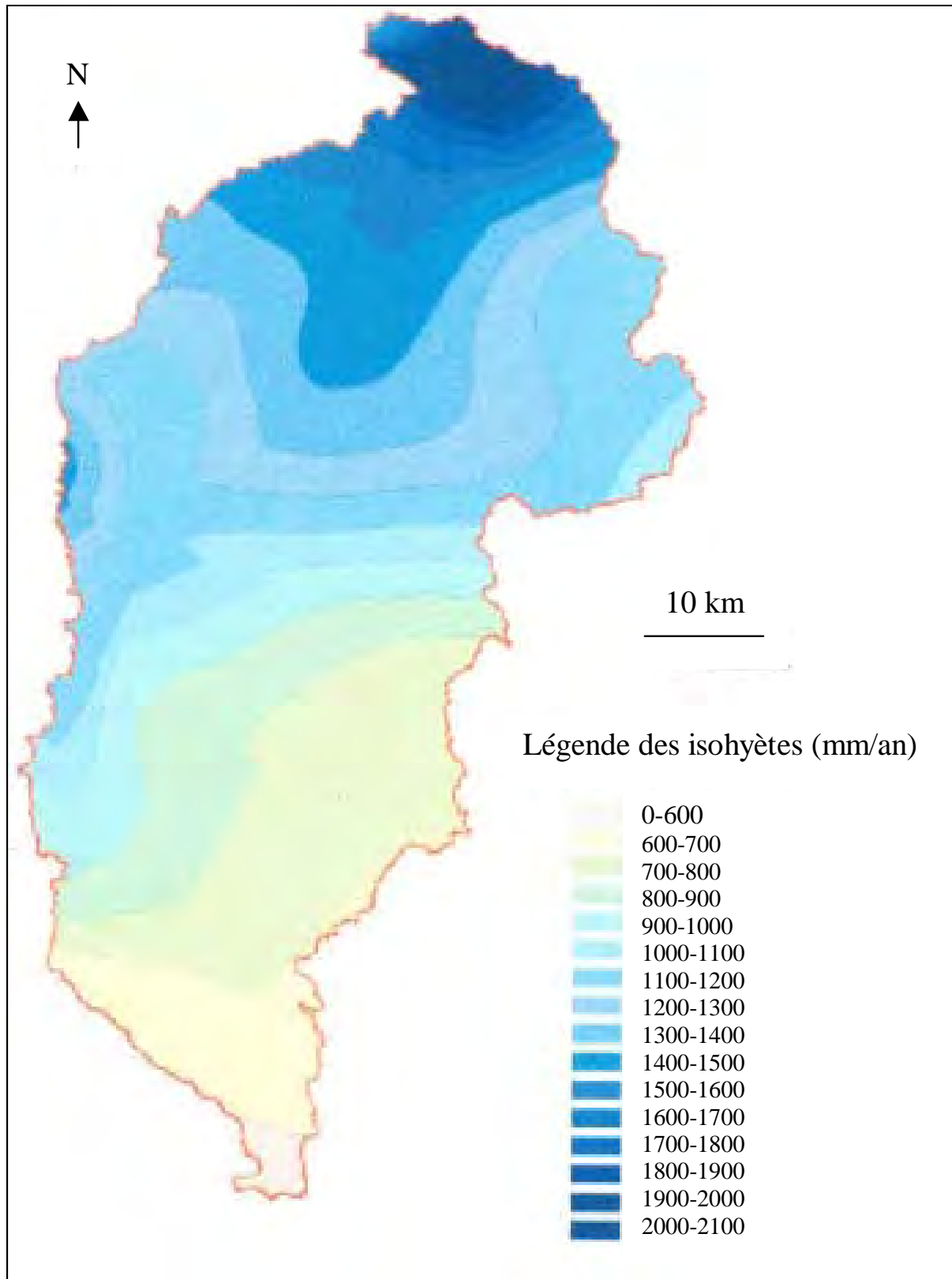


Figure 23. Isohyètes déterminées pour le bassin versant de l'Hérault en se basant sur une période allant de janvier 1990 à décembre 2001 (Peron-Pinvidic G., 2002).

5. Contexte géologique

Le bassin versant de l'Hérault comporte plusieurs ensembles géologiques. La vallée de l'Hérault occupe en effet une position charnière entre un domaine occidental où affleurent les formations anciennes du Paléozoïque (Primaire : granites et schistes) et un domaine oriental où le socle effondré, supporte une épaisse couverture sédimentaire plissée et faillée (fig. 24). Cette disposition est le résultat des événements tectoniques d'échelle régionale qui ont structuré le domaine pyrénéo-provençal depuis le Paléozoïque.

Le premier, à l'ère primaire, correspond à l'orogénèse hercynienne et est à l'origine de la mise en place des roches les plus anciennes du domaine et de la genèse des grandes failles qui le découpent (Arthaud et Matte, 1975). Le second correspond à la formation essentiellement éocène de la chaîne pyrénéenne qui s'est traduite par des plissements majeurs et des mouvements tectoniques importants le long de failles souvent existantes (Arthaud et Séguret, 1981). Le dernier de ces épisodes structurants majeurs, qui coïncide avec l'ouverture à l'Oligocène du Golfe du Lion, correspond à la création de bassins d'effondrement oligocène et de mouvements verticaux le long de failles normales.

5.1. Primaire (Paléozoïque)

5.1.1 Infracambrien et Cambrien

L'Infracambrien ou Cambrien inférieur est constitué de schistes plus ou moins gréseux en alternance avec des grès chloriteux massifs. Le délitement assez aisé des schistes associés à une tectonique active a donné naissance à des vallées longues et très encaissées dominées par des crêtes étroites avec pentes escarpées et ravines : les « serres cévenols ». Les formations de l'Infracambrien affleurent au nord du bassin versant entre les deux affluents de l'Hérault, l'Arre et la Vis.

Le Cambrien moyen est constitué de calcaires et dolomies lités avec des alternances gréso-carbonatées ainsi que quelques niveaux sédimentaires d'origine volcanique.

Le Cambrien moyen à supérieur est composé de 3 séries, une série gréso-pélimitique avec des schistes noirs, une série terrigène gréso-pélimitique affleurant au niveau de l'Arre et au nord de la confluence avec l'Hérault et une série schisto-gréseuse avec des niveaux de quartzites. Ces 3 séries cambriennes sont métamorphisées.

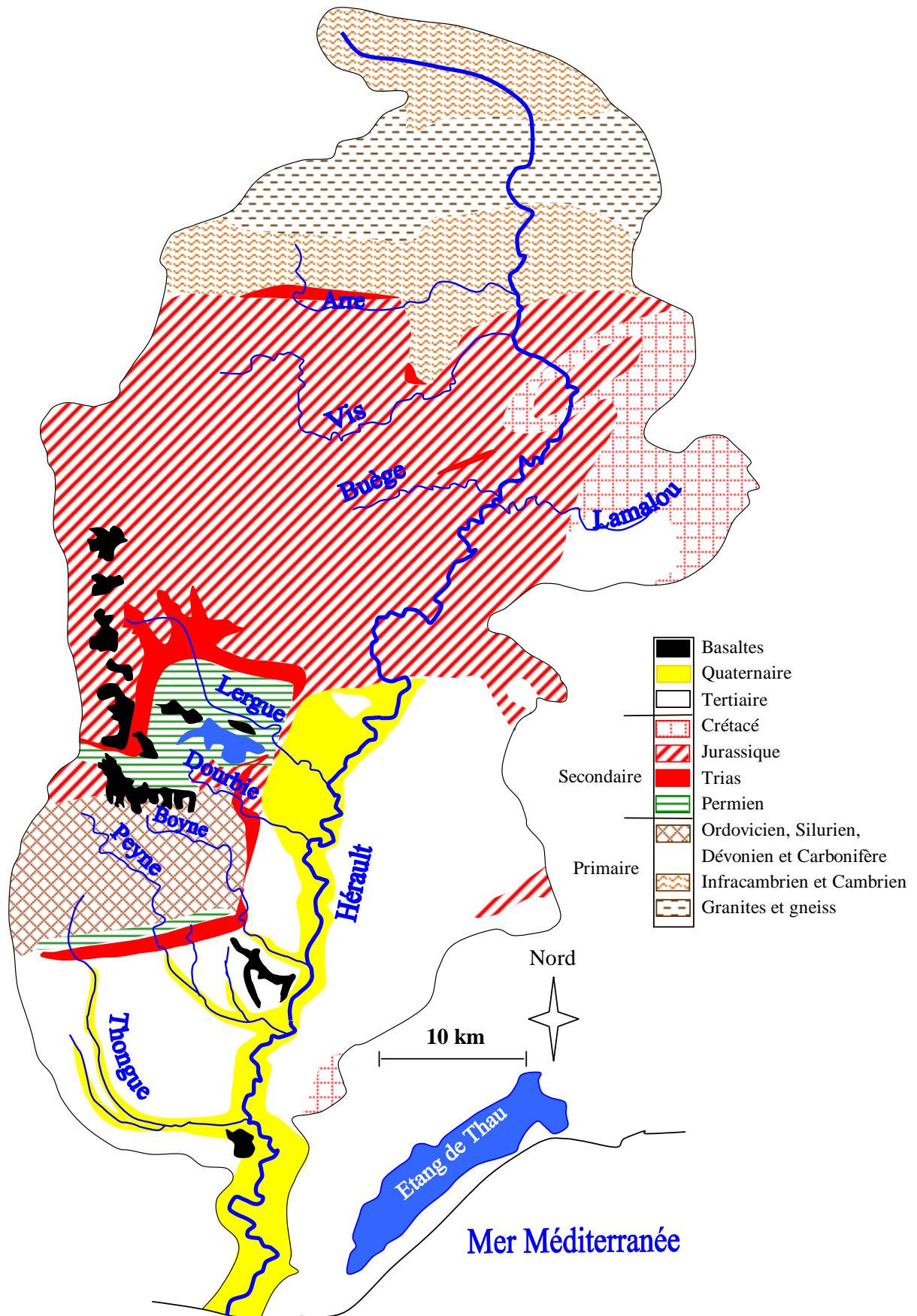


Figure 24. Carte géologique simplifiée du bassin versant de l'Hérault.

5.1.2 Ordovicien, Silurien, Dévonien et Carbonifère

L'Ordovicien est constitué de grès quartziques et schistes gréseux micacés très fossilifères. Le Silurien est composé de calcaires gréseux en plaquette. Enfin, le Dévonien et le Carbonifère sont formés de séries gréseuses ferrugineuses à la base, surmontées de dolomies massives karstifiées dont les poches contiennent de la barytine. Elles sont surmontées de calcaires à silex et de marnes calcaires de plus en plus argileuses vers le sommet. Au-dessus, on trouve des calcaires micritiques noirs avec des niveaux de marnes pyriteuses. Le Dévonien supérieur est constitué de calcaires et d'argilites. Le Carbonifère inférieur est constitué de calcaires et de lydiennes à nodules phosphatés.

5.1.3 Granites et gneiss : socle faiblement métamorphisé

Cette zone est constituée de granites et gneiss du bas Cévenol datant du primaire.

5.1.4 Bassin Permien de Lodève

Les sédiments permien désignés par le terme général de grès rouges ou « ruffes » occupent toute la partie orientale du bassin de Lodève. La série permienne comprend près de 3000 m de sédiments laguno-détritiques. Plusieurs faciès s'y distinguent comprenant principalement des grès jaunes dolomitiques, des shales mais les pelites, grès et argilites grise et rouge (Autunien, Saxonien, Thuringien) associés à des conglomérats et des cinérites plus localisés occupent la plus grande superficie.

Les constituants minéralogiques du Permien sont les carbonates de calcium et de magnésium (15 à 80%), les feldspaths potassiques et sodiques (20 à 50%), les argiles, illites et chlorites (10 à 15% dans les grès et jusqu'à 75% dans les niveaux les plus argileux), le quartz (5 à 25%), l'analcime (0 à 10%) et des minéraux accessoires (pyrites, hématite, sidérite, gypse) (Elbouch, 1996).

5.2. Secondaire

5.2.1 Trias : Faciès calcaréo-marneux dominant

Le Trias est constitué par une épaisse série de marnes gréseuse bariolées ou d'argiles; fortement plissotées, le Trias présente fréquemment des intercalations de bancs peu épais de calcaire dolomitique, de dolomie ou de grès. Il existe à différents niveaux de puissantes lentilles d'anhydrite ou de gypse.

5.2.2 Jurassique : Calcaires et dolomies

Située en dessous de 600-800 mètres d'altitude, cette unité rassemble les "petits causses" bien répandus dans tout l'Hérault. Les formations de calcaires durs sont fortement affectées par des phénomènes de karstification. Sur les calcaires dolomitiques et les dolomies, l'altération prend un aspect ruiniforme avec apparition de blocs et de rognons de roches résistants alternant avec des creux plus ou moins développés, tapissés de sables gris ou blancs. Les formes de dissolution donnent naissance à des dépressions plus ou moins vastes ou à des vallées sèches. Un ensemble de formes souterraines avec pertes, grottes et résurgences est associée aux modelés de surface.

5.2.3 Crétacé

Le Crétacé inférieur (autour du Lamalou) est constitué de calcaires en gros bancs massifs à la base desquels succède une série de calcaires argileux (Berriasien). On retrouve aussi des calcaires argileux gris intercalés de marnes (Berriasien-Vallanginien) ainsi que des marnes bleues avec de petits bancs calcaires argileux surmontés de calcaires sableux et argileux (Hauterivien).

Le Crétacé supérieur (à l'est de la plaine alluviale) fait partie de la série du Crétacé supérieur où prédominent des faciès marneux. On les retrouve essentiellement dans la plaine alluviale.

5.3. Tertiaire

Les formations d'âge miocène constituent le substrat d'ensemble du bassin de l'Hérault. L'Hérault y a recréusé son lit et déposé des formations alluviales anciennes, qui se superposent au substratum molassique et s'étagent depuis le Pliocène terminal et le Quaternaire ancien jusqu'au lit majeur de la rivière actuelle. Le Miocène marin est largement transgressif sur les différentes formations antérieures ; il s'enfonce progressivement dans un golfe correspondant à la vallée de l'Hérault. Il est caractérisé essentiellement par de puissantes couches argilo-sableuses, bleues ou jaunes par altération, entrecoupées dans la partie supérieure de bancs de calcaires molassiques parfois gréseux.

Le Pliocène et le début du Quaternaire correspondent sur la région à une phase de nivellement et de comblement par des dépôts fluviaux. Les formations pliocènes du bassin de l'Hérault sont issues d'un épisode marin suivi d'un épisode continental et peuvent se regrouper en deux ensembles, le Pliocène marin (pM) et le Pliocène continental (pC). Le pM est constitué de sables jaunâtres, fins et micacés à stratifications entrecroisées et le pC de

limons rougeâtres plus ou moins caillouteux et gréseux, associés à des poudingues de galets calcaires ou siliceux.

5.4. Quaternaire

5.4.1 Pléistocène inférieur : les cailloutis du Villafranchien

Cette formation correspond en rive droite de l'Hérault aux alluvions fluviales les plus anciennes dont il ne subsiste que des lambeaux de terrasses disséquées par l'érosion et étagées entre 90 et 60 m au dessus du cours actuel. Ces alluvions sont constituées essentiellement de galets siliceux, très arrondis : quartz blancs abondants, quartzites, schistes quartzeux et rares lydiennes. Ces dépôts fluviaux reposent sur la surface ravinée des plateaux miocènes et sont nettement séparés des autres alluvions.

5.4.2 Alluvions anciennes

D'une puissance de 3-4 m, les alluvions anciennes constituent de part et d'autre de la vallée de l'Hérault des petites terrasses perchées à 20-30 m au-dessus du cours actuel. Ces alluvions sont constitués de galets et graviers entourés d'argile et une forte proportion d'éléments fins basaltiques plus ou moins altérés (Dubois, 1988).

5.4.3 Alluvions récentes

Les alluvions récentes occupent le fond des larges vallées de l'Hérault et de ses principaux affluents de la rive droite, la Boyne, la Peyne et la Thongue. Elles s'étendent sur 75 km² de Canet à l'embouchure. Elles sont constituées par des formations détritiques dont la granulométrie croît avec la profondeur. La composition de ces alluvions est variable et diffère selon leur origine. L'Hérault en provenance des Cévennes a déposé une puissante couche (10 à 15 mètres) de sable (30-50%), graviers et galets (50-70%) surmontés dans le lit majeur d'une couverture limoneuse dont l'épaisseur augmente progressivement vers l'aval (2 à 8m). Des vases et des argiles s'intercalent dans cette série à proximité du littoral. Ces galets et graviers sont constitués de calcaires, de quartz blanc, de quartzites, de schistes et de rares basaltes. Les alluvions des affluents de la rive droite de l'Hérault sont caillouteuses en amont, composées de quartz, grès et basaltes provenant de la Montagne Noire ; elles sont très limoneuses en aval sur le substratum miocène.

5.4.4 Formations volcaniques (basaltes)

Toutes ces coulées basaltiques appartiennent à des phases volcaniques d'âge différent

qui s'étalent depuis le début du Pliocène jusqu'au Pléistocène moyen pour les plus récentes (0,7 millions d'années pour St Thibéry et Agde). L'épaisseur du basalte est de l'ordre de 4 à 5 mètres. La roche est généralement compacte, noire ou gris verdâtre, prismée dans la partie supérieure des coulées et litées à la base.

6. Ressource minérales et métallifères

Bénéficiant d'un cadre géologique riche, le Languedoc-Roussillon dispose de substances minérales variées, réparties sur l'ensemble de son territoire. La composition chimique des eaux du bassin versant de l'Hérault est fortement influencée par la présence de ces substances ; les teneurs dans les eaux dépendent du type de gisement, diffus ou concentré, et de sa capacité à être lessivé par les eaux de surface ou souterraines. Voici ici une énumération sommaire des principales ressources minérales et métallifères que l'on retrouve sur le bassin versant de l'Hérault.

6.1. Les métaux

Les principaux métaux exploités dans l'histoire métallogénique du Languedoc-Roussillon sont en premier lieu le plomb (Pb), le zinc (Zn), l'argent (Ag), l'uranium (U), l'or (Au), et l'aluminium (Al) (fig. 25). Ensuite, on trouve la fluorine, la barytine, l'arsenic, le fer, la pyrite, l'antimoine, le manganèse, les phosphates et le cuivre. A titre indicatif, il faut citer aussi le tungstène, le bismuth, l'antimoine, l'étain, le molybdène, le béryllium et le lithium.

6.1.1 Le plomb et le zinc

La série schisto - gréseuse au nord du bassin ainsi que les anciens sites miniers de la Vis aval situés sur la commune de Saint-Laurent-le-Minier et Montdardier (Mine des Malines) constituent des sources avérées de pollution par les métaux lourds, Pb, Zn et Cd (Petelet, 1998 ; Barrière, 1994 ; Barrière et al, 1995 ; Savory et al, 1992).

6.1.2 L'uranium

A la fin de l'ère primaire, l'érosion d'une chaîne de montagnes permet l'accumulation de plusieurs centaines de mètres de sédiments dans la région de Lodève, tout d'abord riches en matières organiques qui se transformeront en bitume, et pétrole exploité autrefois à Gabian. Dans ce milieu réducteur, l'uranium est fixé. Plusieurs dizaines de millions d'années plus tard, il migrera et se concentrera sur des failles et fractures, pour donner les gisements du Lodévois. L'uranium a ainsi été reconnu en trois gisements principaux, au Sud-Est de Lodève (Mas Lavayre-Tréviels, Mas d'Alary et St Jean de la Blaquièrre). Cet ensemble de gisements représente une concentration de 20.000 tonnes d'uranium métal ce qui le classe parmi les grands gisements français.

6.1.3 Le baryum

Le baryum est retrouvé dans une dizaine de gîtes barytiques situés dans les monts de Faugères dont les plus importants ont livré ensemble environ 300.000 tonnes de barytine purifiée. A la barytine sont souvent associées dans la plupart des gîtes de faibles quantités de sulfures, chalcopryrite, pyrite, cuivre gris et dans le secteur de Cabrières un peu de fluorine.

6.1.4 Le cuivre

Le cuivre constitue de petites occurrences stratiformes dans l'Autunien (Permien) et coexiste avec l'uranium. Il existe aussi en imprégnation dans de minces niveaux gris dans les argilites rouges du Saxonien (Permien) et peut aussi être retrouvé dans la région de Cabrières où plusieurs filons de quartz sont minéralisés en cuivre.

6.1.5 L'aluminium

On retrouve de l'aluminium dans les mines de bauxite de Bédarieux et Villeveyrac. Le bassin de Villeveyrac a fourni entre 10.000 et 100.000 tonnes d'un minerai constitué de boehmite ($\text{AlO}(\text{OH})$) associée à la kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) et l'hématite (Fe_2O_3).

6.2. Le gypse et l'anhydrite

Les argiles à évaporites du Trias supérieur contiennent régulièrement des niveaux ou lentilles de gypse. Le gypse ou sulfate de chaux hydraté ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) est fréquemment présent dans les horizons du Keuper (Trias) souvent associé à l'anhydrite (CaSO_4). Ils furent anciennement exploités pour fabriquer du plâtre au nord de Roujan en rive gauche de la Peyne. De nombreux sondages pétroliers ayant traversés le Trias ont recoupé des lentilles importantes d'évaporites.

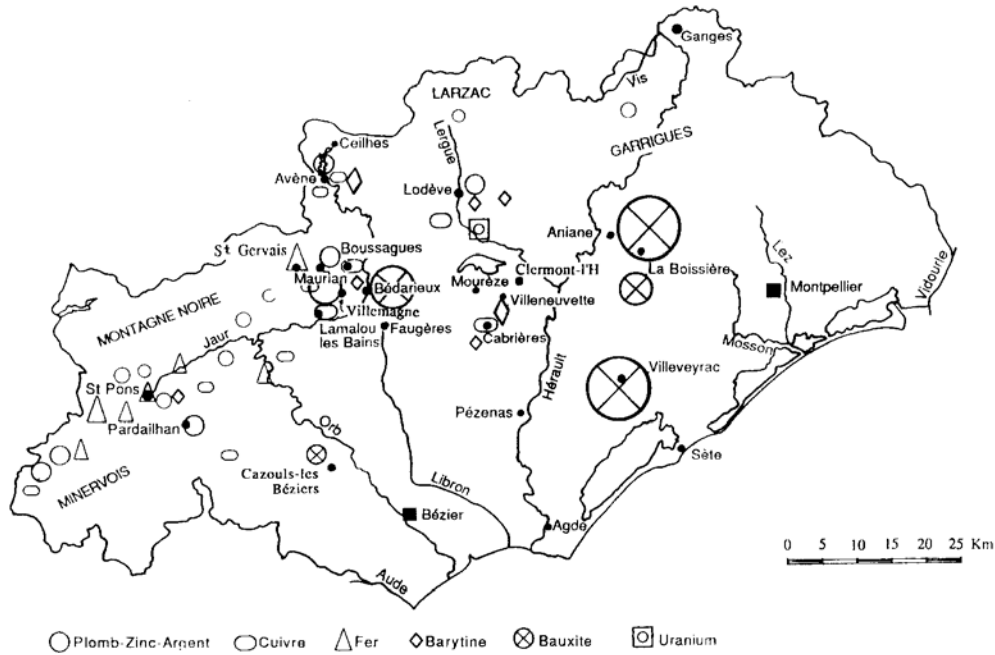


Figure 25. Gîtes métallifères du département de l'Hérault (Bousquet, 1991).

7. Contexte hydrogéologique et hydrologique

Compte tenu de l'intérêt que suscite le bassin versant de l'Hérault que ce soit sur le plan agricole, ressources en eau ou touristique, de nombreuses études ont été réalisées au cours des 30 dernières années afin de mieux décrire son fonctionnement hydrologique. Nous présentons dans cette partie quelques éléments du fonctionnement hydrogéologique et hydrologique du bassin versant. Pour simplifier le découpage du bassin, nous distinguons sur le bassin versant de l'Hérault quatre entités différentes, le socle constitué par les terrains primaires en amont du bassin, le karst représenté par les terrains secondaires, la plaine alluviale correspondant aux dépôts tertiaires et quaternaires et enfin la région du bassin de Lodève avec sa ceinture triasique et son bassin Permien (à l'ouest du bassin).

7.1. Domaine de socle (Primaire)

La partie amont du bassin versant de l'Hérault fait partie des Cévennes cristallines et schisteuses. Les schistes des Cévennes affleurent au niveau du versant sud du Mont Lozère. Ces schistes ou micaschistes constituent des domaines globalement non aquifères. Dans les roches métamorphiques (schistes, micaschistes, gneiss) et magmatiques (granites) du massif de l'Espinouse, l'eau s'infiltré difficilement. En dehors du quartz, leurs minéraux essentiels (micas et feldspaths) s'altèrent en argiles. Aussi, ces roches sont elles recouvertes de sols argileux imperméables.

Dans la région du Vigan, de nombreuses sources sont situées au contact dolomies-schistes. On pourra citer notamment la source d'Isis et celle de Le Verdier.

7.2. Région du bassin de Lodève

Ce sont les formations permienes qui dominent à l'affleurement, celles-ci constituant un niveau très peu perméable comme en atteste la densité du réseau hydrographique (Petelet, 1998). Les quartzites, les grès et les conglomérats formant une discontinuité dans la sédimentation permettent occasionnellement une convergence des infiltrations et peuvent fournir des petits débits. Quelques forages ont ainsi permis de réaliser des captages aux débits très modestes (inférieur à 2 m³/h) mais dont les possibilités d'exploitation peuvent rarement être maintenues.

Au nord du bassin, on trouve à l'affleurement sur une zone restreinte des calcaires et dolomies qui ne présentent pas de venues d'eau importantes (Petelet, 1998). Cependant, l'ennoyage vers le sud de ces formations permet l'existence d'une nappe captive à la base du Permien, nappe présentant en certaines de ces zones une température élevée (de 25 à 50°C) qui justifie son exploitation à des fins de chauffage (Alabouvette et al., 1982). Dans les écailles de Cabrières, on signalera la source de Vallombreuse, issue de la dolomie dévonienne avec un débit de 15 à 20 l/s en étiage qui constitue l'un des captages de la ville de Clermont l'Hérault (Alabouvette et al., 1982).

Les calcaires dolomitiques du Dévonien, perméables en grand, constituent la principale réserve d'eau du domaine Paléozoïque et ainsi donnent naissance à de nombreuses sources au contact des schistes carbonifères représentant au total 90 m³/h (alimentant notamment Neffies et Fontès).

Le Trias contient quelques quantités d'eau très minéralisée surtout en sulfate de calcium. Les dolomies du Trias moyen et les calcaires dolomitiques peuvent représenter localement des petits aquifères.

7.3. Domaine karstique (Secondaire)

7.3.1 Jurassique

La partie centrale du bassin versant de l'Hérault appartient à la région des garrigues nord-ouest montpelliéraines composées de massifs calcaires fortement karstifiés. Elle s'étend de Ganges jusqu'au Pont du Diable (St Guilhem le Désert). Elle est caractérisée par une morphologie de plateaux peu accidentés, fortement entaillés par l'Hérault ainsi que par la Vis, la Buèges et le Lamalou. Cette région a vu se développer au cours des émerisions successives un réseau karstique d'une ampleur considérable aussi bien en surface qu'en profondeur (Petelet, 1998). Les plus importants écoulements représentant le drainage d'une très vaste zone calcaire de la partie méridionale du Larzac se situent au sud de St Guilhem le Désert.

On peut ainsi citer la source de Clamouse (de quelques litres/s à 5 m³/s en crue), la source des Cent-Fonts ou encore la source des Fontanilles.

En bordure du Causse, les calcaires et les dolomies du Jurassique inférieur très fissurés qui reposent sur les argiles imperméables du Trias, contiennent une nappe aquifère. Elle alimente de nombreuses sources, dont celle du Mas de Mérou près de Lodève. Au-dessus des marnes noires du Jurassique inférieur, une seconde nappe aquifère recueille les eaux infiltrées à la surface du Causse dans les calcaires et les dolomies du Jurassique moyen et supérieur. Ces mêmes dolomies fournissent l'eau de nombreuses sources entre Mourèze et Bédarieux. En 1998, une thèse a été réalisée sur le bassin versant de l'Hérault pour caractériser le schéma dynamique des circulations d'eau dans la haute vallée de l'Hérault (Petelet, 1998). Cette étude visait en partie à décrire le fonctionnement hydrodynamique des sources de la zone karstique. Les résultats géochimiques ainsi que des expériences de coloration ont permis de mettre en évidence plusieurs types de schéma dynamique des aquifères karstiques. Ils ont montré par exemple qu'il existait une relation entre les pertes de la Buèges et les sources des Cent-Fonts. Il a aussi été mis en évidence des différences de circulation et d'origine des eaux entre hautes et basses eaux.

7.3.2 Crétacé

La série du Crétacé supérieur est extrêmement pauvre en ressources en eau souterraine. Les faciès marneux qui prédominent sont stériles à l'exception d'une zone altérée en surface. Les niveaux de grès et calcaires sont aquifères dans les zones où ils affleurent, avec des débits généralement réduits en raison d'une faible perméabilité. Les calcaires valanginiens de la série du Crétacé inférieur (dans la zone du Lamalou) affleurent sur un grand domaine dans la zone des garrigues, plus précisément à l'Est de St Martin de Londres. A cet endroit, l'aquifère est isolé du réservoir karstique principal jurassique par une épaisse couche marneuse, le drainage de ce causse est en grande partie assuré par les sources du Lamalou se situant à la limite d'envoyage de ces calcaires sous les formations tertiaires du bassin de St Martin de Londres.

7.4. La plaine alluviale

7.4.1 Tertiaire

Dans la partie haute de la plaine de l'Hérault, les calcaires lutéciens se révèlent aquifères, ils alimentent plusieurs sources dans la région d'Aniane. Certains niveaux détritiques ou calcaires du Miocène donnent des rendements non négligeables (de 6 à 30 m³/h), cependant un grand nombre de forages sont restés secs.

La molasse Miocène, sableuse ou calcaire, présente un ou deux niveaux aquifères. Dans les régions de Paulhan, Roujan, les débits sont de l'ordre d'une dizaine de m³/h.

En contact direct avec les alluvions récentes de la vallée de l'Hérault sur 13 km² au niveau de St Thibéry - Bessan, les **sables astiens** contiennent une nappe d'importance régionale. La nappe des sables astiens est caractérisée par un faciès d'origine détritique (sables calcaires plus ou moins grossiers, parfois consolidés, jaunes) dont la conductivité hydraulique est de 3.10⁻⁴ m/s. Elle constitue une réserve permanente de 4,5 million de m³. La partie continentale de l'aquifère représente une superficie de 450 km². Il est limité à l'est par les terrains du Jurassique supérieur, à l'ouest par les calcaires du Crétacé inférieur et, au nord, par les affleurements des sables astiens. Entre Nézignan l'Evêque et Florensac, la nappe alluviale et la nappe astienne sont confondues. Vers le sud, elle s'enfonce rapidement et est séparée de la nappe alluviale par les marnes du Pliocène continental. La profondeur varie de 10 à 30 m. Sa transmissivité est comprise entre 10⁻⁴ m²/s et 7.5.10⁻³ m²/s. La nappe astienne est rechargée par ses aires d'affleurement (surface totale des affleurements astiens : 17 km²) et par la nappe alluviale au niveau des régions à forte drainance descendante. Dans la région de Florensac, le potentiel des nappes du Pliocène continental est nettement supérieur à celui de la nappe d'alluvions ce qui permet de supposer qu'il existe des échanges entre ces 2 nappes (astiens et alluvions) au profit des alluvions. La nappe est rendue captive à sa base par les puissants sédiments marno-sableux de l'Helvétien (Miocène), et au toit par l'épaisse formation argilo-marneuse réputée imperméable du Pliocène continental. La géométrie du toit et du mur est relativement homogène; l'épaisseur des sables atteint en moyenne 20 m sur l'ensemble de l'aquifère en domaine continental.

7.4.2 Quaternaire

Les dépôts quaternaires où siègent l'aquifère alluvial sont de deux types :

- *les alluvions anciennes*, organisées en terrasses superposées dont l'importance diminue en allant vers le sud de la vallée pour disparaître complètement à l'aval de Pézenas.
- *Les alluvions modernes* ou récentes, portant l'Hérault. Elles contiennent la nappe alluviale proprement dite, en équilibre avec le cours d'eau.

De perméabilité relativement faible (3.10⁻⁴ m²/s) (Dubois, 1988), les alluvions anciennes sont organisées en 3 terrasses qui ont rarement été préservées de l'érosion. Elles sont absentes en aval de Pézenas-Montagnac et dominent la partie haute de la vallée en amont de Canet.

Une étude géochimique et hydrologique de la nappe alluviale effectuée par le BRGM en 2001 (Weng et al., 2001) a mise en évidence la très forte hétérogénéité de la composition

géochimique des eaux souterraines d'une même terrasse. Cette hétérogénéité est à relier à des hétérogénéités lithologiques locales et met en évidence le relativement faible mélange des eaux.

Les alluvions anciennes sont essentiellement alimentées par l'eau de pluie, l'apport des formations miocènes des versants étant assez restreint.

Les alluvions récentes sont caractérisées par une faible perméabilité ($2-8 \cdot 10^{-6}$ m/s) à l'aval de Pézenas. L'épaisseur de limon s'accroît de plus en plus vers l'aval, soumettant ainsi la nappe normalement libre à une légère pression (<1m) en aval de St Thibéry.

Ce sont les sables, graviers et galets qui contiennent la nappe alluviale. Ils constituent un horizon particulièrement perméable ($>10^{-2}$ m/s) avec une porosité comprise entre 3 et 5%. D'origine marine, les vases et les argiles s'organisent en dépôts très fins imperméables (10^{-7} m/s). Ils entravent la circulation des eaux à l'aval de Florensac.

L'étude menée par Weng et al. (2001) a permis de mettre en évidence une hétérogénéité de la nappe des alluvions récentes avec en particulier la présence de passées argileuses au sein de ces alluvions. Les auteurs ont ainsi montré qu'à quelques dizaines de mètres de distance, les eaux souterraines peuvent avoir des signatures géochimiques très différentes traduisant à la fois le stockage des eaux au contact de matrices distinctes mais aussi des temps de séjours différents liés aux perméabilités de ces matrices. On ne parlera ainsi plus d'une nappe alluviale mais de plusieurs.

Les nappes alluviales de l'Hérault sont délimitées par les contacts géologiques entre les terrains quaternaires et les terrains pré-quaternaires qui jouxtent ces nappes, imposant leurs conditions aux limites du système aquifère. Ils constituent donc un facteur important du régime des nappes. Les alluvions récentes contenant la nappe reposent sur des formations dans l'ensemble peu perméables, excepté à l'aval de Nézigian l'Evêque où elles sont en contact avec les sables astiens et forment ensemble un aquifère de type bicouche.

Du nord au sud, le substratum est constitué par :

- marnes bleues miocènes (amont de Pézenas) ;
- calcaires éocènes (Castelnau de Guers) ;
- sables astiens puis cailloutis villafranchiens du Pliocène continental (sud de Nézigian l'Evêque).

L'épaisseur des alluvions s'accroît du nord au sud et des bordures de l'aquifère de l'Hérault, avec un maximum de 35 à 40m à l'embouchure du fleuve.

A l'amont de Pézenas, les alluvions grossières (graviers essentiellement) de 2 à 10 mètres d'épaisseur, sont surmontées par une couche limoneuse de faible importance (<5m). La puissance de l'ensemble ne dépasse pas une douzaine de mètres y compris en bordure de l'Hérault. L'extension latérale des alluvions est maximum à la hauteur de Lézignan-la-Cèbe où elle atteint 2.5 km. De Pézenas à Florensac, les alluvions de la Peyne de faible épaisseur se confondent avec celles de l'Hérault au niveau de la confluence des deux cours d'eau.

Immédiatement au sud de Pézenas, le chenal alluvionnaire s'individualise nettement avec un surcreusement maximum au niveau de son axe entre St Thibéry et Florensac, et un remplissage constitué par des sables et des graviers sur une vingtaine de mètres d'épaisseur, recouverts par 5 à 10m de limons.

En rive gauche du cours d'eau (entre Néziguan l'Evêque et Florensac), on trouve des lentilles argileuses (50 cm à 2 m d'épaisseur) qui perturbent la série en s'intercalant à différents niveaux.

L'aquifère est limité latéralement par :

- en rive gauche: les formations crétacées, les calcaires lacustres et les affleurements de sables astiens ;
- en rive droite : les marnes miocènes.

A l'aval de Florensac, les alluvions récentes sont à leur extension maximale avec 4 km au sud de Bessan. Ce secteur est géologiquement le plus complexe avec la présence sous-jacente de sables astiens et l'intercalation à l'embouchure des formations vaso-argileuses qui constituent au niveau du littoral une limite quasi-imperméable, privant ainsi la nappe d'un exutoire aval. Au sud de Florensac, on trouve des lentilles d'argile (5 à 10m) entre les limons et les sables et graviers reposant encore partiellement sur les sables astiens.

Les formations du Pliocène continental (graviers argileux du Villafranchien), peu perméables, transgressent sur les sables astiens et séparent définitivement les deux nappes en s'épaississant progressivement vers la côte.

La série de coulées volcaniques qui va de l'Escandorgue au Cap d'Adge fossilise un ancien réseau hydrographique datant du Pliocène. Démarrant au nord, depuis le département de l'Aveyron, ces coulées traversent l'Hérault de part en part. Leur dureté a permis à ces roches de résister à l'érosion depuis leur mise en place. Les coulées basaltiques sont très fissurées en surface et renferment des nappes peu importantes et peu profondes. Les contacts basaltes-alluvions sont considérés comme étanches. Leur transformation en argile en profondeur conduit au colmatage des fissures.

7.4.3 Synthèse des différentes études réalisées sur le fonctionnement hydrogéologique de la plaine alluviale

Il existe un certain nombre d'études visant à caractériser le fonctionnement de la vallée de l'Hérault. Les études de Rieux (1985), Dubois (1988) ainsi que plus récemment du BRGM ont permis d'établir des cartes piézométriques par observations ou par simulations permettant de caractériser les écoulements au sein de la plaine alluviale. Les cartes piézométriques qui ont été établies montrent que l'Hérault draine les nappes alluviales aussi bien en période de hautes eaux que de basses eaux. Cela signifie qu'il existe tout au long de l'année une contribution de ces nappes alluviales aux débits de l'Hérault. A une échelle plus

locale, l'effet d'une montée importante du débit de l'Hérault ou la présence de seuils peut entraîner une inversion temporaire des écoulements et donc une infiltration de l'Hérault dans les alluvions

Une première modélisation de la nappe alluviale a été réalisée en 1985 par le Service Régional d'Aménagement des Eaux du Languedoc-Roussillon et le département de l'Hérault. Les résultats de cette modélisation, effectuée par le CEMAGREF au moyen du logiciel WATASI et publiés par T. Rieu (Rieu, 1985), a montré le manque de connaissance de la partie sud de l'aquifère et de sa géométrie. Des investigations supplémentaires réalisées par le BRPG en 1991 (mesures géophysiques) (BRPG, 1992) ainsi que le cabinet BERGA-Sud en 1993 (Berga-Sud, 1993) ont permis d'établir des cartes précises de la géométrie de l'aquifère ainsi que des cartes piézométriques détaillées. Cette étude a permis de mieux caractériser les échanges existant entre la nappe alluviale et la nappe des sables astiens. Concernant cette dernière, une première modélisation a été réalisée en 1974 (Bonniol et Brissaud, 1974) suivie par une seconde en 1985 (Leduc, 1985).

En 1995, une étude réalisée à la demande du Conseil Général par Hydroexpert (Hydroexpert, 1995) et portant sur la modélisation des interactions hydrauliques dans la vallée de l'Hérault de Cazouls d'Hérault à Agde a montré que, malgré une influence visible de la piézométrie de la nappe alluviale de l'Hérault sur celle de la nappe Astienne, les échanges entre les deux aquifères sont tout à fait négligeables (moins de 1% du bilan total de la nappe alluviale). De même, la recharge par les pluies n'apporte qu'une contribution très négligeable au bilan de la nappe alluviale. Même pour une infiltration moyenne de 100 mm/an (maximum d'après les données climatologiques), la part de l'infiltration n'atteint que 2% de l'alimentation du système. Ainsi, cette étude a conclu que la quasi-totalité de l'alimentation de la nappe alluviale provient de l'Hérault et y retourne (97%). La succession des sections drainantes et alimentantes est réglée par la position et les niveaux de retenue des seuils ainsi que par les implantations et l'intensité des captages. Le modèle a montré que les captages actuels tirent la quasi-totalité de leur eau de l'Hérault à leur proximité. Les sections alimentant prédominent sur la partie amont du fleuve jusque et y compris la Thongue. Plus à l'aval, les zones d'alimentation sont liées à la présence de captages.

En 2001, une étude du fonctionnement de la plaine alluviale de l'Hérault de St Jean de Fos à Florensac a été réalisée par le BRGM afin d'améliorer la connaissance des relations entre les eaux souterraines et le fleuve (Weng et al., 2001). Elle a montré que l'Hérault draine les nappes alluviales avec une contribution des eaux souterraines d'environ 10% du débit moyen inter-annuel de l'Hérault ($53 \text{ m}^3/\text{s}$) et jusqu'à 60% du débit d'étiage ($9 \text{ m}^3/\text{s}$). Le suivi piézométrique a montré que la nappe est peu sensible aux variations de la côte de l'Hérault mais directement influencée par les précipitations. Ceci suggère que la réalimentation de la nappe par l'Hérault est limitée et/ou extrêmement localisée dans l'espace. L'étude souligne qu'une réalimentation possible de la nappe par l'Hérault de manière ponctuelle est possible (i) à Florensac sur un site soumis à de forts pompages et (ii) dans la partie aval de la plaine,

phénomène très limité dans l'espace mais pouvant être important en débit.

Une étude intitulée « contribution des eaux souterraines aux crues et inondations ; site de l'Hérault » menée par le BRGM en 2002 a permis de mettre en évidence qu'à l'échelle de la plaine alluviale, l'Hérault draine les nappes alluviales quelle que soit la période hydrologique. De la même manière, la Lergue et la Thongue présentent un drainage marqué des alluvions.

De plus, il existe une contribution variable des nappes alluviales au débit de l'Hérault tout au long de l'année. Il a aussi été montré que le karst contribue en moyenne annuelle à hauteur de $14 \text{ m}^3/\text{s}$ aux débits de l'Hérault. Cette contribution est de l'ordre de $2 \text{ m}^3/\text{s}$ en période d'étiage important. En période de crues, la contribution du karst est supérieure à 30% et peut tendre vers 50%.

Enfin, en 2002, le BRGM a entrepris de modéliser la nappe alluviale à l'aide de deux modèles, le modèle global Gardénia et un modèle utilisant une approche maillée MARTHE (Peron-Pinvidic, 2002). L'approche globale a permis de montrer que sur la période 1990-2001, les flux d'eau entrant et sortant du bassin sont quasiment équilibrés et sont de l'ordre de $1300 \text{ Mm}^3/\text{an}$. Les entrées prises en compte concernent les précipitations efficaces sur le bassin qui sont de l'ordre de 45% des précipitations totales ($500 \text{ mm}/\text{an}$), et les sorties sont les débits mesurés à Agde ($41 \text{ m}^3/\text{s}$ de moyenne sur la période 1990-2001).

Pour conclure, malgré les conclusions souvent contradictoires des différentes études, il semble maintenant établi qu'à l'échelle de la nappe alluviale, l'Hérault draine les nappes alluviales qui sont essentiellement alimentées par les précipitations efficaces, aussi bien en période de hautes eaux que de basses eaux. Cela signifie qu'il existe tout au long de l'année une contribution des nappes alluviales au débit de l'Hérault. A une échelle plus locale, l'effet d'une montée importante du débit de l'Hérault, la présence de seuils ou les pompages dans la nappe alluviale peuvent entraîner une inversion temporaire des écoulements et donc une infiltration de l'Hérault dans les alluvions.

8. Contexte anthropique

8.1. Ouvrages hydrauliques

Les débits et hauteurs d'eau du fleuve ont été influencés au cours du temps par les diverses modifications anthropiques du cours d'eau. Ainsi, le bassin versant de l'Hérault a subi un certain nombre d'aménagements agricoles et hydroélectriques (notamment sur le bassin supérieur) ainsi qu'une succession de seuils sur le cours aval, susceptibles de modifier localement la piézométrie et d'inverser le sens des échanges nappes-rivière.

L'Hérault est ponctué par 23 ouvrages (non détruits) qui, pour l'essentiel,

correspondent aux anciens moulins qui jalonnaient le fleuve. Leur principale fonction est la production hydroélectrique (6 ouvrages dont les microcentrales de Cazouls d'Hérault et de St Thibéry), le prélèvement dans la nappe alluviale (dont le principal est le barrage Bladier-Ricard qui permet la gestion du niveau de la nappe exploitée par le champ captant de Florensac).

Les affluents ne sont pas moins dépourvus d'aménagements puisqu'on en dénombre plus de 100 sur les 9 principaux affluents ; ce sont pour la plupart des petits seuils, d'anciennes chaussées de moulins, d'ouvrages de dérivation ou de pompage d'eau.

8.2. Prélèvements d'eaux

8.2.1 Captages pour l'alimentation en eau potable (AEP)

8.2.1.1. Nappes alluviales

Les alluvions récentes de l'Hérault constituent une ressource privilégiée largement exploitée pour l'alimentation potable de l'Hérault (fig. 26). Cette exploitation est de l'ordre de 24,2 millions de m³/an. L'exploitation de la nappe alluviale de la Thongue est de l'ordre de 400.000 m³/an sur la commune de Servian et celle de la Lergue de 365.000 m³/an sur les communes de Ceyras (60%) et Brignac (40%). La répartition spatiale des captages est très hétérogène puisqu'on peut observer une concentration de 13 sites de captage se répartissant depuis Canet jusqu'à Bessan, sur 10 communes et représentant 80% du volume total annuel prélevé. Le champ captant le plus sollicité est le champ de Filliol sur la commune de Florensac dont l'exploitation est régulée par le barrage clapets de Bladier-Ricard : le volume annuel prélevé est supérieur à 18.7 Millions de m³.

8.2.1.2. Hérault

La prise directe dans l'Hérault (captage de Ganges) avoisine 748.000 m³/an.

8.2.1.3. Karst

L'exploitation de la ressource karstique se fait principalement au niveau de la source de la Foux (69.560 m³/an) située sur la Vis, du captage de la source de la Buèges (4500 m³/an). Sur le bassin de la Lergue, la ressource karstique est exploitée à hauteur de 1.200.000 m³/an prélevés dans les karsts Jurassiques de l'Escandorgue et du Larzac-Sud Séranne.

8.2.2 Prélèvements à usage agricole

L'économie du bassin est principalement supportée par la vocation agricole du terroir. L'activité viti-viticole, développée sur l'ensemble du bassin en est le moteur déterminant. Les autres productions agricoles (céréales, fourrages...) plus florissantes par le passé demeurent au second plan. Il est très difficile d'obtenir une estimation précise des prélèvements à usage agricole, du fait de la méconnaissance des surfaces irriguées ainsi que de la diversité des cultures. Le volume annuel maximum prélevé par les réseaux d'irrigation BRL avait été évalué à près de 4.5 millions de m³/an. La prise directe en rivière représente 93 % (Aspiran, Castelnau-de-Guers et Le Pouget) tandis que le captage dans la nappe alluviale à Montagnac représente seulement 7%.

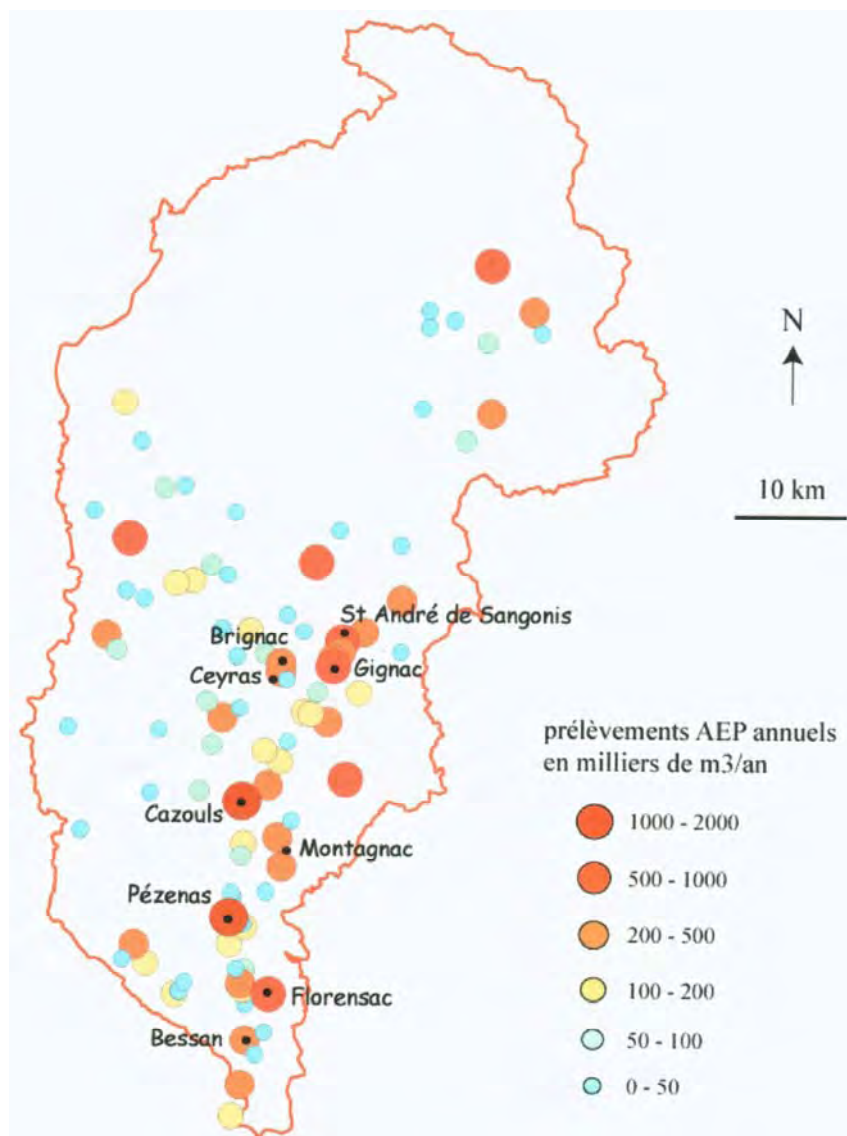


Figure 26. Principaux captages AEP sur le bassin versant de l'Hérault (BRGM).

8.2.3 Prélèvements industriels

Les prélèvements à usage industriel identifiés sur le bassin sont quantitativement très limités. On ne dénombre que quelques industries agroalimentaires.

8.3. Rejets d'eaux usées

8.3.1 Rejets urbains

Le bassin versant de l'Hérault dispose d'environ 96 dispositifs collectifs d'épuration répartis du nord au sud correspondant à 194.000 équivalents habitants (EH). 18 d'entre eux ont une capacité comprise entre 2000 et 10.000 équivalents habitants (eq/h) et un (Pézenas), une capacité supérieure à 10.000 eq/h (tab. 15).

Capacité (eq/h)	<200	200-2000	2000-10.000	>10.000	Total
Hérault	5	27	14	1	47
Thongue	2	9	1	-	12
Peyne	2	4	2	-	8
Boyne	-	4	-	-	4
Dourbie	-	1	-	-	1
Lergue	4	6	-	2	12
Lamalou	-	2	1	-	3
Buèges	1	1	-	-	2
Vis	6	-	-	-	6
Arre	-	-	-	1	1
Total	20	54	18	4	96

Tableau 15. Nombre et capacité des stations d'épuration rejetant leurs effluents sur le bassin versant de l'Hérault.

Il existe encore sur le bassin versant de l'Hérault quelques habitations qui ne sont pas reliées à une station d'épuration. Considérant le volume moyen journalier d'eaux usées rejetées égal à 200 litres par équivalent habitant, on estime le volume global annuel d'eaux usées rejetées sur l'ensemble du bassin versant à 14.2 Mm³/an soit environ 450 litres/s.

Sur la période considérée, c'est-à-dire 2003-2004, le débit moyen annuel de l'Hérault est de 33.4 m³/s soit 1053 Mm³/an. Ainsi le volume d'eaux usées rejetées représente environ **1.3 %** du volume total. En étiage, le débit de l'Hérault est proche de 2 m³/s et ainsi la contribution des eaux usées peut atteindre alors **22.5 %**.

Sur les 96 STEPs, 16 ne disposent pas de traitement biologique. Le type de traitement majoritairement présent est le système Boues-Activées aération prolongée (qui concerne

environ 37 STEPs), suivi par le lagunage naturel (29 STEPs). Certaines STEPs sont équipées de lits bactériens, de disques biologiques ou encore de lits d'infiltration mais elles sont minoritaires.

Après le passage dans la station d'épuration, les eaux usées traitées sont rejetées dans le milieu aquatique. Sur notre site d'étude, il existe deux pratiques de rejet, le rejet direct dans une rivière importante (l'Hérault et ses affluents) et le rejet dans ce que l'on nommera une zone tampon. C'est le deuxième cas qui est majoritairement présent sur le bassin versant de l'Hérault. Cette pratique consiste à rejeter les eaux usées dans un ruisseau ou un fossé qui rejoindra alors une rivière plus importante. L'auto épuration des eaux usées va se poursuivre dans le ruisseau. Une partie des eaux usées traitées va s'évaporer et s'infiltrer limitant ainsi l'apport dans le réseau hydrographique. Cette stratégie de rejet vise à protéger l'Hérault et notamment les zones de baignades des contaminations par les eaux usées.

8.3.2 Rejets industriels : industries vini-viticoles

Les rejets industriels sur le bassin versant de l'Hérault concernent essentiellement les industries vini-viticoles. Ces rejets ont pour seule origine le lavage des cuves au cours du processus de vinification. Ils sont particulièrement chargés en matière organique et présentent une carence relative en azote et phosphore par rapport à un effluent domestique. Toutes les caves coopératives à l'exception de 2 (St Jean de Buèges et Clermont l'Hérault) disposent d'un système de traitement par bassin d'évaporation, épandage ou collecte vers une autre cave. Cependant, le SDVMA mentionne quelques dysfonctionnements des systèmes d'épuration de certaines caves (Puilarcher, Montagnac, St Jean de la Blaquière et Gabian) qui sont soit sous-dimensionnés au niveau du bassin d'évaporation soit présentent une défectuosité du dispositif de collecte des effluents.

8.4. Rejets agricoles

Sur le bassin versant de l'Hérault, très peu d'activités d'élevage sont recensées. On dénombre quelques piscicultures.

Concernant les pesticides, la DDASS a recensé trois communes dont les teneurs en pesticides dans l'eau potable dépassent les normes. Il s'agit de Servian, Le Pouget et Paulhan. Au Pouget, il a été détecté du terbuthylazin (pesticides triazines) et du diuron (pesticides urées substitués) à des concentrations atteignant 0.22 µg/l et 0.81 µg/l respectivement. A Paulhan, c'est de la simazine qui a été détectée au départ de la distribution d'eau potable à hauteur de 0.2 µg/l.

Comme on l'a montré au paragraphe 3.3, la viticulture est l'activité agricole prépondérante sur le bassin versant de l'Hérault. Pour une croissance optimale, un hectare de

vigne « moyenne » nécessite annuellement l'apport de :

- 5 à 20 kg d'azote ;
- 10 à 50 kg d'acide phosphorique (P_2O_5) ;
- 50 à 120 kg de potasse (K_2O) sous forme de chlorures ou sulfates ;
- 60 à 80 kg de calcium (dans le cas de sol décalcifié) ;
- 15 à 50 kg de magnésie (MgO) sous forme de sulfates ;
- 400 à 600 g de fer ;
- 150 à 200 g de bore ;
- 180 à 300 g de manganèse ;
- 200 à 300 g de cuivre ;
- 150 à 200 g de zinc ;
- 4 à 10 g de molybdène.

L'apport se généralement immédiatement après la vendange, pour favoriser la constitution des réserves nutritives avant la chute des feuilles.

PARTIE 4

RESULTATS ET DISCUSSION

Chapitre 4.1. : Signature chimique des effluents de stations d'épuration du bassin versant de l'Hérault

Chapitre 4.2. : Caractérisation de la contribution naturelle sur la composition chimique des eaux du bassin versant de l'Hérault

Chapitre 4.3. : Identification des apports d'eaux usées dans le bassin versant de l'Hérault en février et juillet 2003

Chapitre 4.4. : Caractérisation de l'origine des contaminations - Variabilité saisonnière de l'impact anthropique

Chapitre 4.5. : Conséquences des apports d'eaux usées sur la contamination pharmaceutique des eaux

Chapitre 4.1.

Signature chimique des effluents de stations d'épuration du bassin versant de l'Hérault



Effluents de S3 – canal de sortie

Ce premier chapitre décrit la signature chimique des effluents de stations d'épuration (STEP) du bassin versant de l'Hérault afin d'en extraire des traceurs potentiels qui permettront par la suite d'identifier la présence d'eaux usées dans l'environnement aquatique. Ainsi, l'analyse des éléments majeurs, des éléments traces et des terres rares a été effectuée sur 23 effluents de stations d'épuration situées dans le bassin versant de l'Hérault. Les prélèvements ont été effectués en février et juillet 2003.

1. Introduction

Afin d'identifier des traceurs potentiels des eaux usées, il est important d'étudier la signature chimique caractéristique des eaux usées traitées rejetées dans le bassin versant de l'Hérault. Pour cela, nous disposons des résultats des analyses des effluents de STEP prélevés lors des deux campagnes de prélèvements (février et juillet 2003). Il est important de préciser que les effluents ont été prélevés de manière ponctuelle et non sur 24 heures, la plupart des stations d'épuration n'étant pas équipées de système d'auto-surveillance.

De plus, pour 14 d'entre elles, nous avons échantillonné le captage d'eau potable de la même commune. Ainsi, nous disposons de la composition chimique de l'effluent de STEP et de l'eau potable de 14 communes, ce qui nous permet de calculer l'apport d'éléments résultant de l'usage de l'eau. Il faut noter que ce calcul prend en compte le traitement dans la STEP et intègre aussi la reconcentration des éléments, car le volume d'eau rejeté est souvent inférieur à celui de l'eau consommée (évaporation, arrosage...). Ce paramètre que l'on nommera « contribution anthropique », calculé selon l'équation (1), permettra d'évaluer la possibilité d'utiliser certains éléments pour identifier les contaminations par les eaux usées. Cependant, il faut bien garder en mémoire que pour effectuer ce calcul, nous disposons seulement de 14 effluents de STEP, ce qui est relativement faible comparé aux 96 stations présentes sur le bassin.

$$\text{Contribution anthropique (\%)} = \{([X]_{\text{effluent}} - [X]_{\text{captage}}) * 100\} / [X]_{\text{effluent}} \quad (1)$$

Avec :

$[X]_{\text{effluent}}$: Concentration de l'élément (ou valeur du paramètre) X dans l'effluent de STEP.

$[X]_{\text{captage}}$: Concentration de l'élément (ou valeur du paramètre) X dans le captage associé.

1. Paramètres physico-chimiques

1.1. La conductivité électrique

La Conductivité Electrique (CE) d'une eau est fonction de sa teneur en ions, elle représente sa minéralisation totale.

Dans les effluents de STEP, la CE est très variable avec des valeurs qui sont comprises entre 273 $\mu\text{S/cm}$ (S23) et 2600 $\mu\text{S/cm}$ (S5) (fig. 27). Une évolution de l'amont vers l'aval est bien observée, avec des effluents plus concentrés en aval du bassin. D'une façon générale, on observe une tendance à la hausse de la CE entre février et juillet 2003.

Lors de l'usage de l'eau, sa conductivité augmente en moyenne de $42 \pm 18\%$. L'augmentation la plus importante est observée pour S7 (augmentation de $1009 \mu\text{S}/\text{cm}$), station d'épuration reliée à un abattoir et à une entreprise de salaison. De la même façon, en juillet 2003, l'usage de l'eau augmente sa CE de $45 \pm 16\%$ ce qui est sensiblement similaire à février 2003

La forte variabilité de la contribution anthropique selon la station d'épuration est à relier à la conductivité initiale de l'eau captée (qui dépend de la lithologie et de la contamination anthropique de l'eau), aux industries reliées à la STEP et à l'efficacité du traitement dans la STEP.

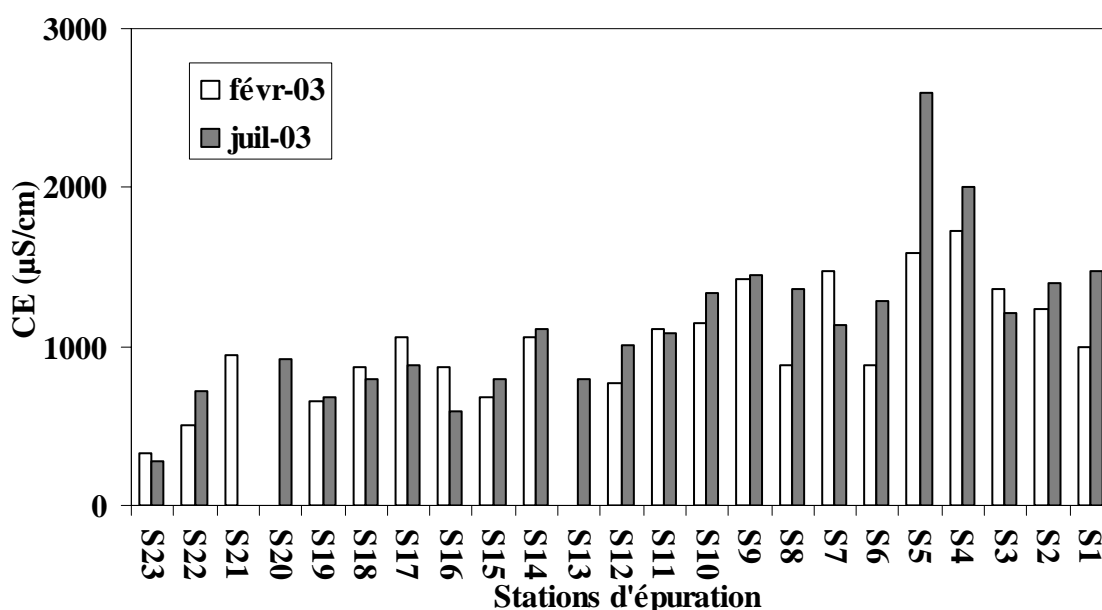


Figure 27. Conductivité électrique en $\mu\text{S}/\text{cm}$ dans les effluents de STEP en février et juillet 2003.

1.2. Le pH

Dans les effluents de stations d'épuration, le pH est compris entre 7.1 (S22) et 8.6 (S12) en février 2003 et entre 6.0 (S23) et 9.8 (S16) en juillet 2003 (fig. 28). Les pH les plus faibles sont observés dans la partie amont du bassin versant, au niveau du socle cristallin. A l'inverse, S16, S13 et S12 présentent des pH très alcalins avec des valeurs comprises entre 8.1 et 9.8. Ces pH élevés sont expliqués par le traitement de l'eau par lagunage dans la STEP.

La variation de pH entre les deux périodes de prélèvements n'est pas significative.

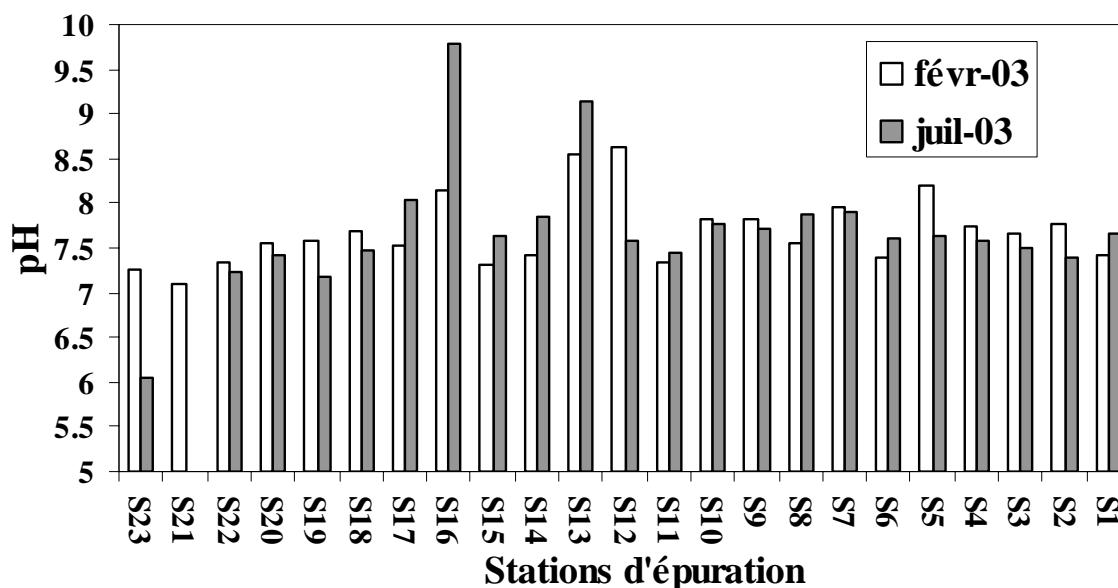


Figure 28. pH dans les effluents de STEP en février et juillet 2003.

2. Eléments majeurs

2.1. Les anions (NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-})

D'une manière générale, on observe une augmentation des concentrations dans les rejets de STEP de l'amont vers l'aval, qui reflète l'influence de la composition chimique initiale de l'eau sur la qualité du rejet (fig. 29).

Les concentrations en Cl^- sont comprises entre 20.5 mg/l (S23) et 211.5 mg/l (S4) en février 2003, et entre 17.4 mg/l (S23) et 329.1 mg/l (S5) en juillet 2003. Comme pour la conductivité électrique, cette forte disparité entre les sites est à relier à la signature naturelle de l'eau (apport de Cl^- par les embruns marins, par la lithologie), à la qualité initiale de l'eau captée (apport de Cl^- par l'agriculture, les eaux usées) et enfin aux industries reliées à la STEP (ex: entreprise de salaisons reliée à la station S7).

La contribution anthropique pour Cl^- est de $73 \pm 19\%$ en février et $82 \pm 20\%$ en juillet 2003 (fig. 31). Etant donné sa stabilité dans l'environnement aquatique, Cl^- semble ainsi être un bon candidat pour tracer les eaux usées.

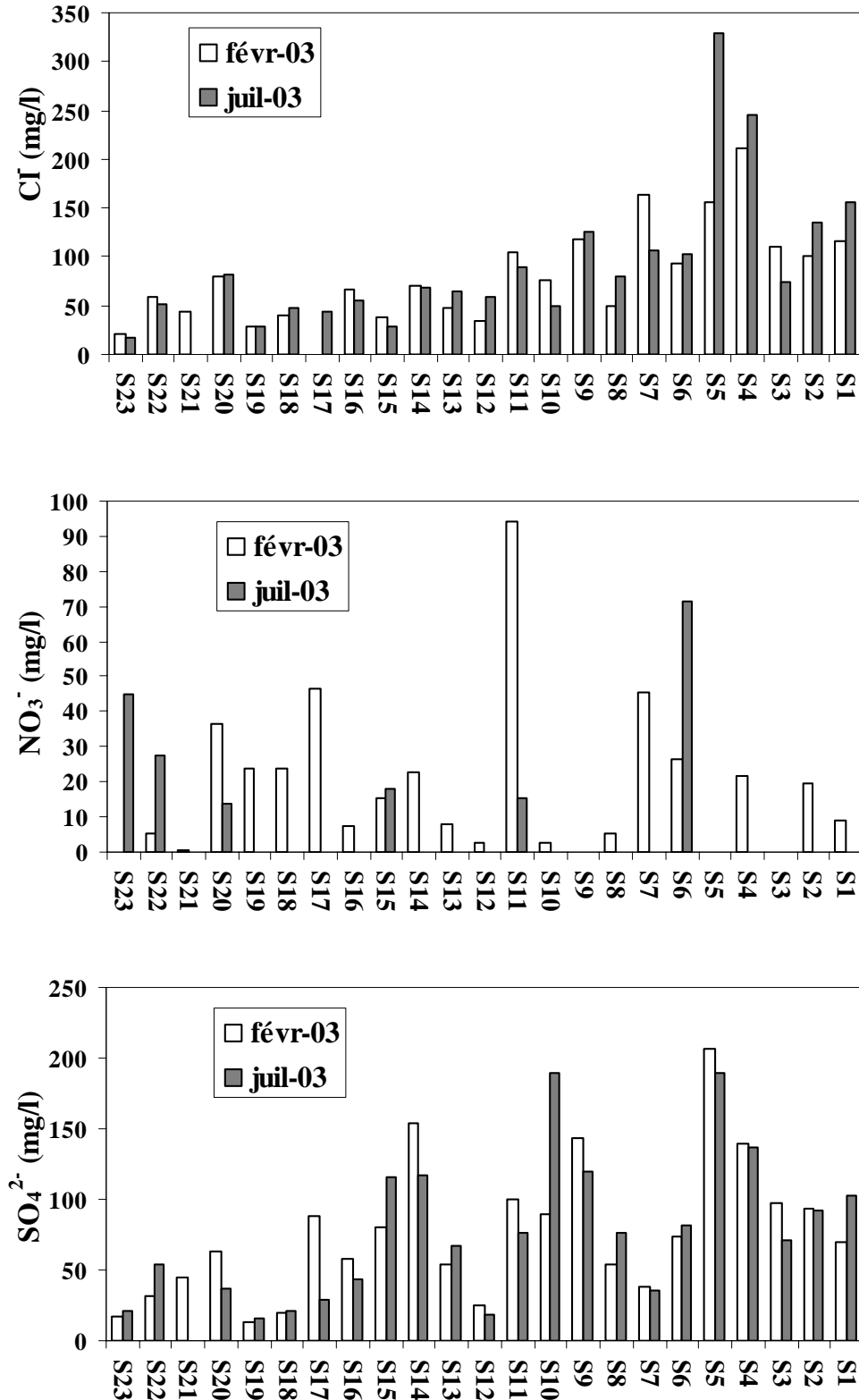


Figure 29. Cl⁻, NO₃⁻ et SO₄²⁻ (mg/l) dans les effluents de STEP en février et juillet 2003.

Les concentrations en sulfates dans les effluents de STEP varient entre 13.7 mg/l (S19) et 207.0 mg/l (S5) en février 2003, et entre 15.5 mg/l (S19) et 190.1 mg/l (S5) en juillet 2003. L'usage de l'eau augmente les teneurs en sulfates de $48 \pm 32\%$ en février et $52 \pm 33\%$ en juillet (fig. 31). Dans les eaux usées, les sulfates sont apportés par les détergents, sous forme de sulfates de sodium (Na_2SO_4). Cependant, la contribution anthropique correspondante est relativement faible par rapport à celle du Cl⁻, en raison d'un bruit de fond important dans le bassin versant de l'Hérault, lié à des sources naturelles (présence d'évaporites et de pyrites) et agricoles (utilisation de sulfates de cuivre et sulfates de potasse en viticulture).

Les teneurs en nitrates sont comprise entre « < Limite de Détection (LD) » et 94 mg/l (S11) en février 2003, et entre « < LD » et 72 mg/l (S6) en juillet 2003. Certaines stations d'épuration sont capables de nitrifier, c'est-à-dire de transformer l'azote réduit (l'azote organique et l'azote ammoniacal) en nitrates. Elles peuvent également, dans certains cas, dénitrifier, c'est-à-dire réduire les nitrates en azote gazeux (N_2), et donc éliminer totalement la matière azotée de l'eau. Sur les 23 stations d'épuration échantillonnées, seules 6 (S6, S9, S14, S15, S22 et S23) possèdent un traitement de dénitrification. L'absence de nitrates dans plusieurs effluents de STEP non équipées de ce système (fig. 29), indique une absence de nitrification. Il est donc fort probable que la matière azotée soit rejetée sous forme réduite, c'est-à-dire sous forme d'azote ammoniacal (NH_4^+), qui est susceptible de s'oxyder en NO_3^- une fois dans l'environnement aquatique. Ainsi, malgré les faibles teneurs en nitrates observées en sortie de STEP, on peut tout de même considérer que les eaux usées traitées contribuent à l'apport de nitrates dans l'environnement aquatique.

Entre février et juillet 2003, les teneurs en nitrates décroissent fortement indiquant une diminution de l'efficacité de traitement des eaux en juillet.

2.2. Les cations (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+)

Les concentrations en Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ et K^+ , dans les effluents de STEP ainsi que dans l'eau captée correspondante prélevée en février, sont présentées sur la figure 30.

Dans les eaux, le calcium provient majoritairement du lessivage des roches calcaires comme la calcite, largement dominante dans le domaine karstique du bassin, ou encore le gypse (présent au niveau de la ceinture triasique). Le Ca^{2+} peut également avoir une origine anthropique puisqu'il est utilisé sous forme de chaux dans l'industrie du bâtiment pour la préparation du mortier, du stuc et du plâtre. Enfin, le calcium peut aussi être apporté en viticulture sous forme de chaux pour les sols acides ou décalcifiés, ce qui n'est pas le cas pour notre site d'étude, ou encore associé au sulfate de cuivre communément nommé « bouillie bordelaise », pour protéger la vigne contre le mildiou. Cependant, cet apport est certainement négligeable comparé au calcium naturel du bassin.

Si on compare les valeurs de Ca^{2+} dans l'eau captée avec celles de l'effluent de STEP associé (fig. 30a), on remarque qu'elles sont relativement proches, excluant l'apport de calcium par l'usage de l'eau. Dans les effluents de STEP, le calcium a donc une origine principalement naturelle.

Les conclusions sont les mêmes pour Mg^{2+} (fig. 30b), qui est aussi d'origine naturelle au même titre que Ca^{2+} et n'a pas d'origine anthropique connue.

Na^+ et K^+ se comportent différemment. En effet, leurs concentrations dans les effluents de STEP sont largement supérieures à celles de l'eau captée correspondante, montrant un apport important de ces éléments lors de l'usage de l'eau (fig. 30c et 30d). Na^+ provient du sel de table (NaCl) et est utilisé dans les lessives sous forme de perborate de sodium. K^+ provient de la potasse (KOH), utilisée dans la fabrication des savons et détergents. La contribution anthropique est d'environ **78%** pour Na^+ et **93%** pour K^+ , faisant de ces éléments des traceurs potentiels des eaux usées. Cependant, Na^+ et K^+ sont des éléments naturellement présents dans l'environnement, ils peuvent être apportés par le lessivage des argiles, des granites, des feldspaths, ou encore par les aérosols marins. Le Na^+ a un comportement conservatif dans l'eau une fois qu'il a été libéré par les argiles, contrairement au potassium, qui a tendance à se réincorporer rapidement dans les minéraux argileux (Hem, 1985).

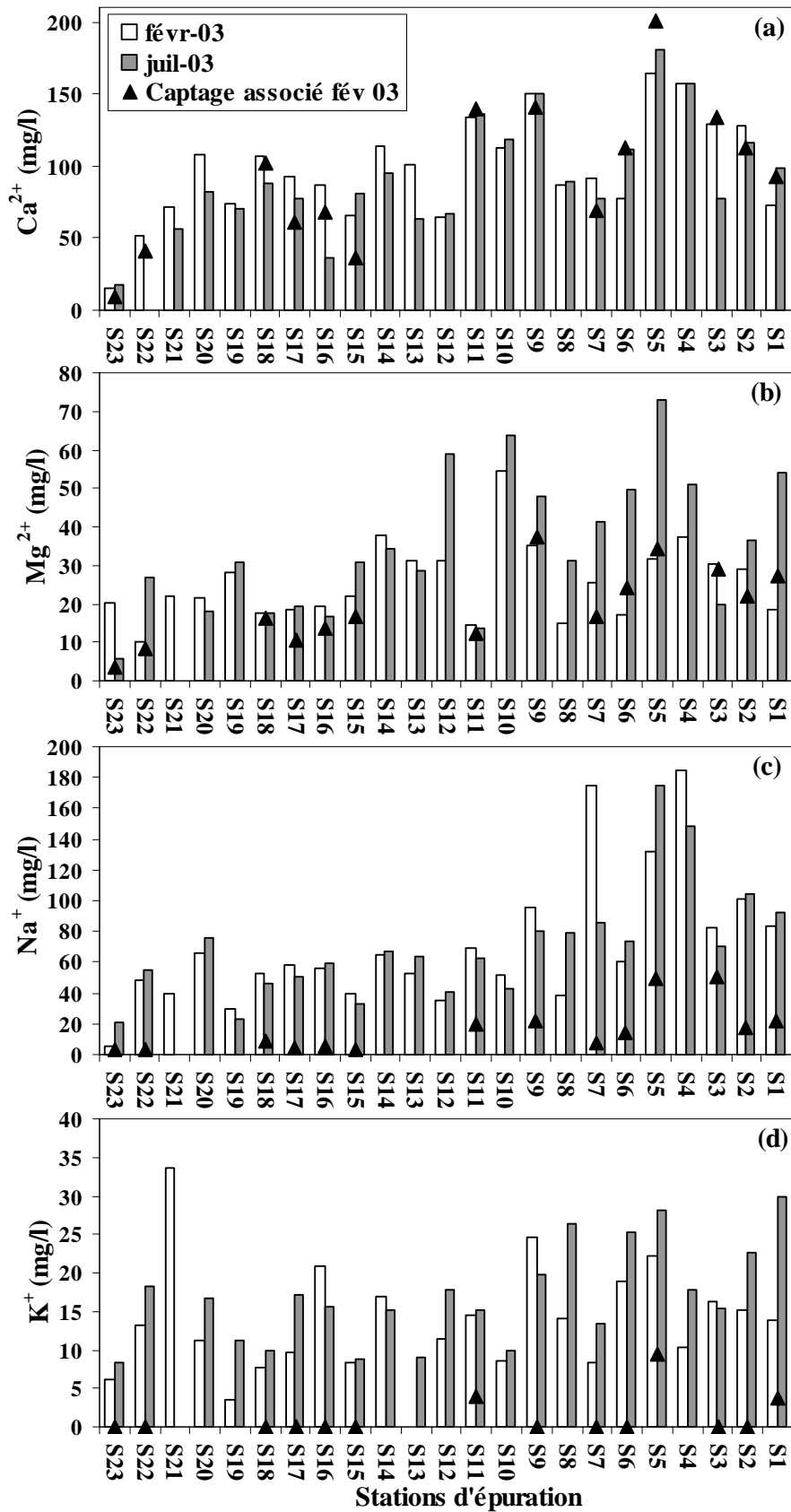


Figure 30. Teneurs en Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ et K^+ (mg/l) dans les effluents de STEP en février et juillet 2003.

▲ représente la concentration dans le captage associé pour la campagne de février 2003.

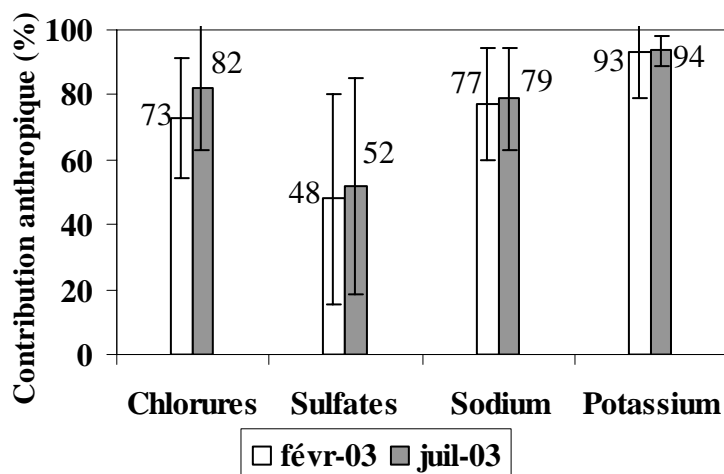


Figure 31. Contribution anthropique des chlorures, sulfates, sodium et potassium calculée à partir des données de 14 effluents de STEP en février et juillet 2003.

3. Eléments traces

Les effluents de STEP sont caractérisés par une concentration totale en Eléments Traces (ET) (la concentration totale en ET correspond à la somme des éléments traces analysés dans la phase dissoute) variant entre 275 $\mu\text{g/l}$ (S19) et 1417 $\mu\text{g/l}$ (S20) en février 2003, et entre 211 $\mu\text{g/l}$ (S19) et 1555 $\mu\text{g/l}$ (S10) en juillet 2003 (fig. 32). Si on examine la distribution par élément (fig. 33), on remarque que la signature chimique des effluents de STEP est marquée par une prédominance de deux éléments traces, le bore (B) et le strontium (Sr). Ils représentent, à eux deux, plus de 80% de la concentration totale en éléments traces. Viennent ensuite le Zn (3.9% - 4.4% en février et juillet 2003 respectivement) et le Ba (4.0% - 3.9%)

Les concentrations en bore dans les effluents de STEP varient entre 194 $\mu\text{g/l}$ (S19) et 785 $\mu\text{g/l}$ (S5) en février 2003, correspondant à une moyenne de $410 \pm 152 \mu\text{g/l}$. De même, en juillet, elles sont comprises entre 105 $\mu\text{g/l}$ (S19) et 568 $\mu\text{g/l}$ (S5), avec une moyenne de $336 \pm 112 \mu\text{g/l}$. Sur la figure 34 est reportée la contribution anthropique calculée pour chaque élément et moyennée à partir des 14 effluents de STEP. Il apparaît donc que le bore, qui représente plus de 50% de la concentration totale en ET, est à plus de 90% d'origine anthropique en février ($94 \pm 5\%$) ou en juillet 2003 ($93 \pm 4\%$). Rappelons que le bore est utilisé sous forme de perborate de sodium, composé largement présent dans les lessives et non éliminé des eaux usées lors du traitement dans la STEP. Sa grande mobilité et son caractère conservatif en font un traceur potentiel des eaux usées.

Le Rb est aussi majoritairement apporté par l'usage de l'eau avec une contribution anthropique de $88 \pm 9\%$ en février et $90 \pm 9\%$ en juillet. Il provient essentiellement de l'urine et sérums humains.

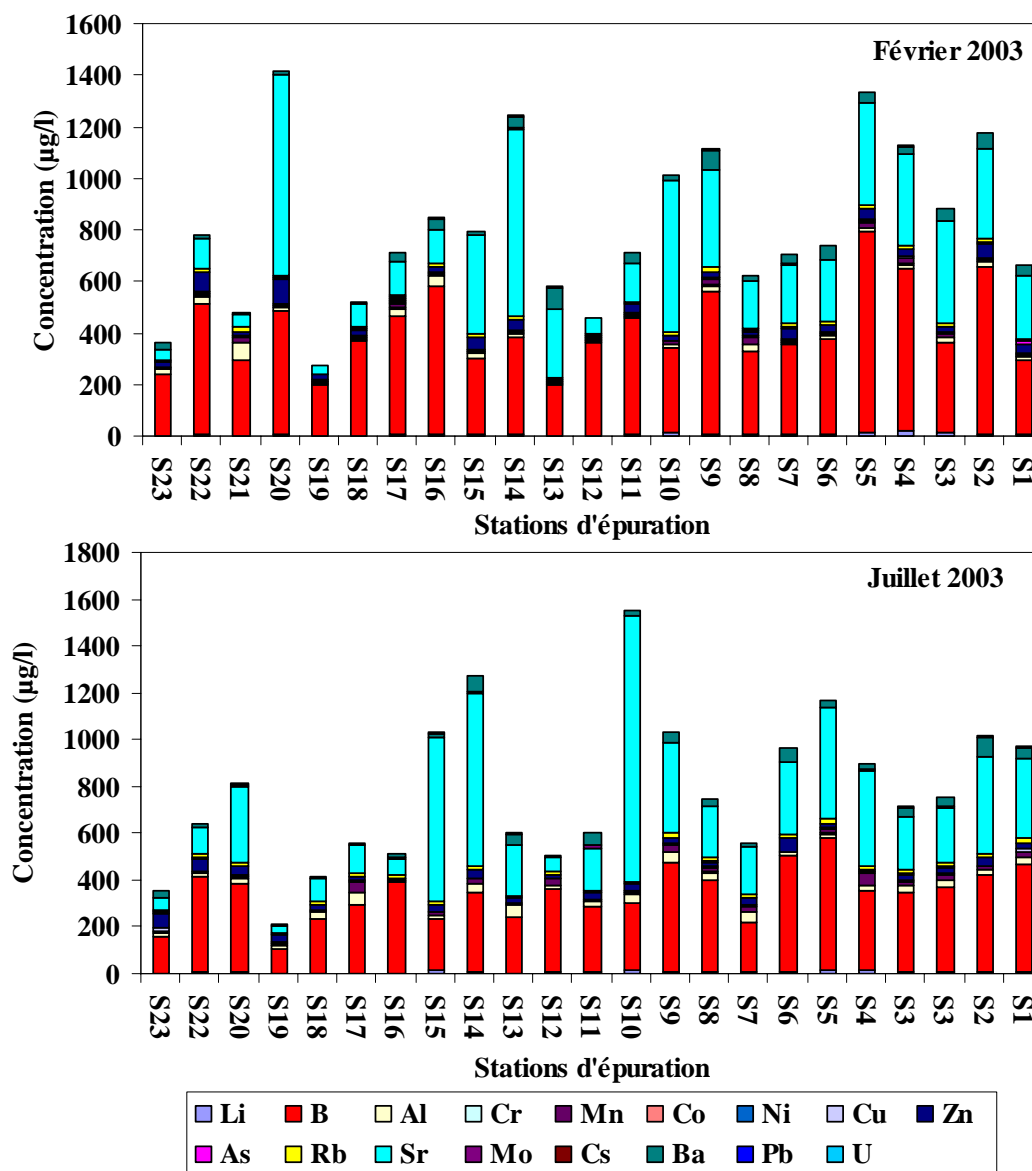


Figure 32. Répartition des éléments traces (µg/l) dans les effluents de STEP en février et juillet 2003.

Mn, Cu, Zn, As, Sr, Mo, Cs, Ba, Pb et U sont définitivement écartés comme traceurs des eaux usées. Ils sont soit présents en trop faibles concentrations dans les effluents de STEP par rapport au bruit de fond naturel (lessivage des roches (Ba, U, Mo...) ou drainage d'anciennes mines (Pb, Zn)), soit ils n'ont pas d'origine anthropique *via* les eaux usées. On note que le strontium (Sr), qui est l'un des éléments trace prédominants dans les effluents de STEP, est majoritairement d'origine naturelle puisqu'il est retrouvé à des teneurs similaires dans les effluents de STEP et les captages. En effet, il peut être apporté dans les eaux par le lessivage des évaporites triasiques ou encore par les carbonates et n'a pas d'origine anthropique connue. Il est donc à exclure comme traceur des eaux usées.

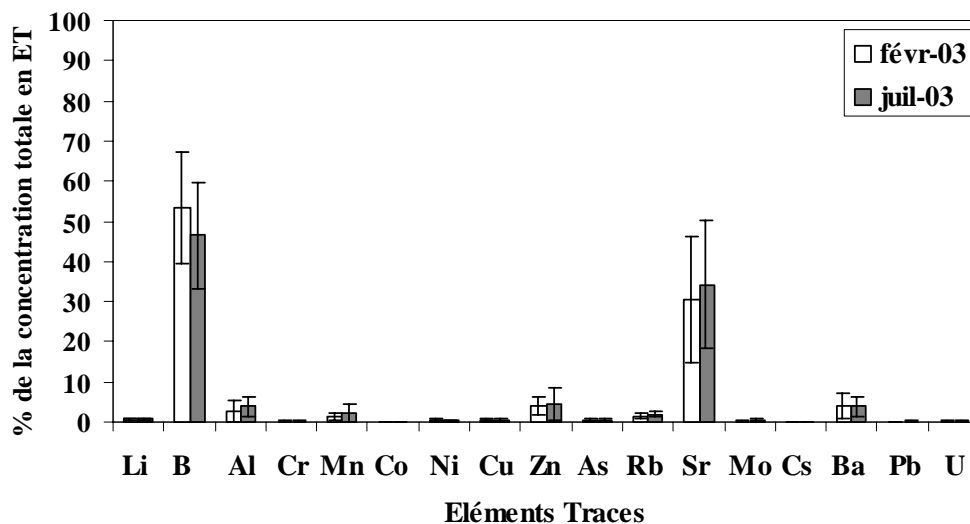


Figure 33. Contribution en % de chaque élément trace par rapport à la concentration totale en ET.

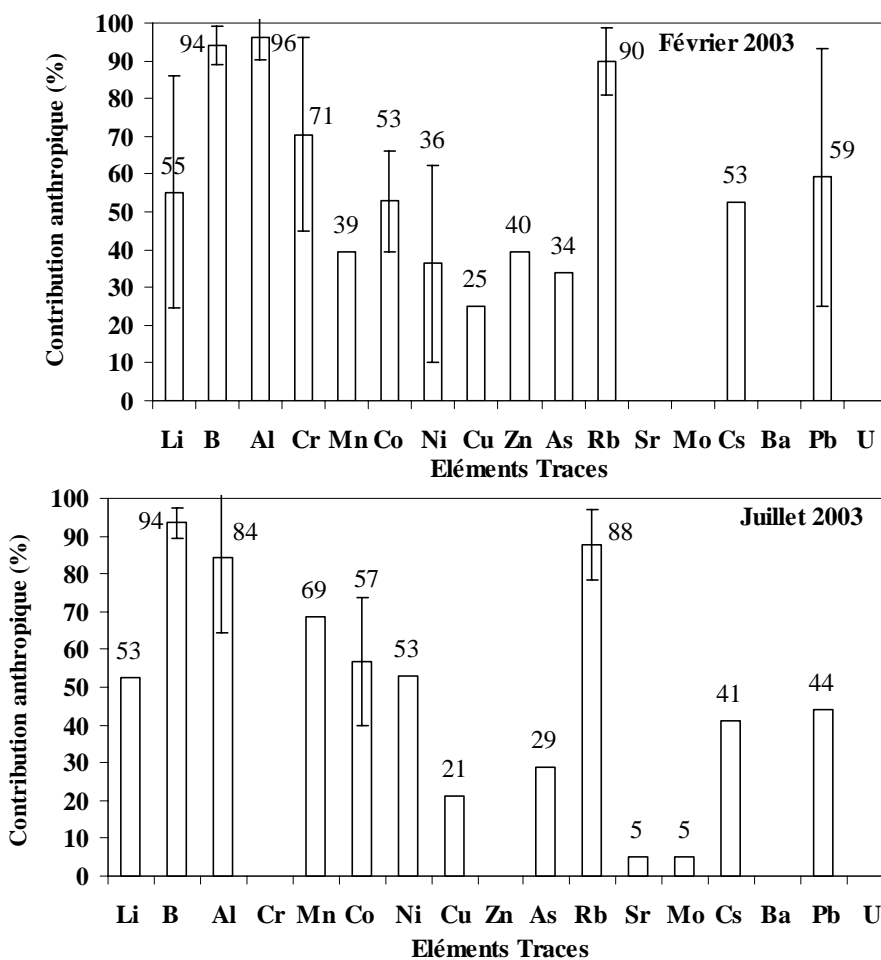


Figure 34. Contribution anthropique en % pour chaque ET dans les effluents de STEP en février et juillet 2003.

Les écart-types trop importants ne sont pas représentés.

4. Rapports inter-éléments

Nous avons montré que les effluents de STEP étaient caractérisés par des concentrations plus élevées en B, Rb, Cl⁻, Na⁺, K⁺ et NO₃⁻ que les eaux naturelles. Cependant, la composition chimique des effluents de STEP est très variable dans l'espace et le temps.

Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux rapports d'éléments caractéristiques des eaux usées, afin d'en extraire une signature des effluents de STEP. Pour être intéressants, il faudrait d'une part, que ces rapports soient relativement stables (dans le temps et l'espace) et d'autre part, différents de celui de l'eau de mer afin de distinguer l'influence marine de l'influence anthropique. En effet, il est commun de comparer les échantillons à la droite de dilution de l'eau de mer afin d'écarter cette origine.

Nous avons testé un certain nombre de rapports mais n'avons retenu que les plus représentatifs (tab. 16).

Rapport molaire	Février 2003		Juillet 2003		Eau de mer (Wilson, 1975)
	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	
Na/Cl	1.32	0.32	1.36	0.31	0.86
B/Sr	21	16	15	12	4.66
B/Cl 10 ³	19	8	16	7	0.81
SO ₄ /Cl	0.35	0.17	0.41	0.36	0.052

Tableau 16. Rapports molaires dans les effluents de STEP en février et juillet comparés à l'eau de mer.

Les effluents de STEP ont un rapport Na/Cl relativement stable autour de 1.3-1.4. Par comparaison avec l'eau de mer (Na/Cl=0.86), ils sont enrichis en sodium par rapport aux chlorures.

De même, le rapport B/Sr (μmol/μmol) dans les effluents de STEP est largement supérieur à celui de l'eau de mer et peut donc être un outil intéressant pour identifier l'empreinte des eaux usées dans l'environnement.

Le rapport B/Cl (μmol/mmol) est très variable dans les effluents (s'échelonnant entre 3 et 38) mais reste tout de même largement supérieur à celui de l'eau de mer et peut donc apporter des informations quant à l'origine du bore.

Enfin, le rapport SO₄/Cl dans les effluents de STEP est presque 10 fois supérieur à celui de l'eau de mer.

5. Terres Rares

5.1. Anomalie de gadolinium

Les profils de terres rares dans les effluents de stations d'épuration, échantillonnées en février et juillet 2003, sont reportés sur la figure 35

5.1.1 Février 2003

En février 2003, l'anomalie de Gd (Gd*) est comprise entre 1.4 (S4) et 291 (S14). Cette dernière correspond à une concentration de Gd anthropique dans l'eau de 166 ng/l. Si on estime que l'anomalie positive de Gd (Gd*) est significative dans les eaux quand elle est supérieure à 1, tous les effluents de STEP en présentent une. Cependant, on a vu au chapitre 1.2 que les eaux peuvent exhiber naturellement une anomalie de Gd qui peut atteindre 1.5. On estime alors qu'une anomalie inférieure à 1.5 n'est pas significative. En se basant sur cette limite, 22 effluents sur 23 présentent une anomalie positive de Gd significative (supérieure à 1.5).

Il est important de constater que, bien que le bassin versant de l'Hérault ne dispose pas d'IRM, l'anomalie de Gd est retrouvée pratiquement dans tous les effluents de STEP prélevés en février 2003, et ce même pour des communes de petites tailles (par exemple S12 avec 130 habitants). Cependant, son amplitude est très variable. Elle dépend en effet du nombre de personnes ayant subi un examen d'IRM et du taux de dilution dans la STEP. Ce dernier dépend de la capacité de la station de traitement, elle-même dépendante du type de traitement (lagunage, boues activées...).

A partir de la capacité de chaque station d'épuration (nombre d'équivalents-habitants), nous avons estimé un débit de sortie, nous permettant de calculer un flux massique journalier de Gd. Le détail du calcul est reporté dans le tableau 17. Rappelons que lors d'un examen d'IRM, 1 g de Gd est injecté au patient. Les études montrent que 350 mg de Gd sont excrétés via les urines dans les 24 heures qui suivent (Kümmerer and Helmers, 2000). Les flux journaliers massiques de Gd anthropique calculés varient entre 0.1 mg/jour et 546 mg/jour (S14). Malgré ces flux très faibles, l'anomalie de Gd est détectable montrant qu'il suffit d'une seule personne subissant un examen d'IRM pour qu'une anomalie de Gd soit présente dans les eaux usées. De plus, celle-ci est susceptible de persister pendant plusieurs semaines (durée pendant laquelle du Gd résiduel continue à être excrété par le patient).

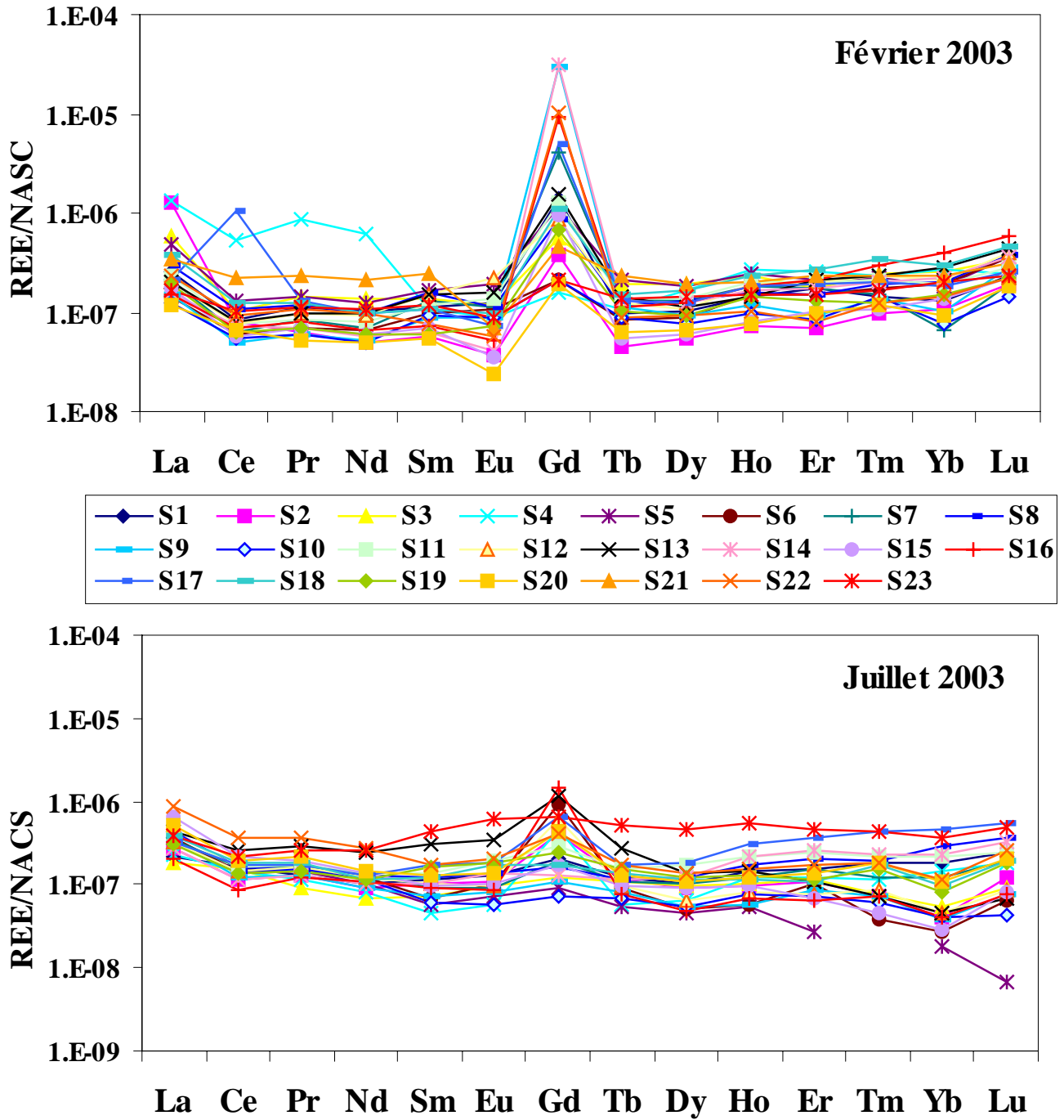


Figure 35. Profils des REE dans les effluents de stations d'épuration en février et juillet 2003.

5.1.2 Juillet 2003

En juillet 2003, l'anomalie de Gd a fortement diminué dans la majorité des effluents de STEP. Elle est comprise entre 1 (S10) et 18 (S16). Seuls 15 effluents de STEP présentent une anomalie de Gd supérieure à 1.5. La plus forte anomalie ($Gd^*=18$) est largement inférieure à celle observée en février ($Gd^*=291$). De même, les flux journaliers de Gd anthropique sont très faibles, comparés à ceux lors de la première campagne de prélèvements (tab. 17).

Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer la forte décroissance de Gd^* dans les effluents de STEP entre février et juillet 2003 :

- la décroissance du nombre d'actes d'IRM en raison des départs en vacances ;
- une dilution plus importante du Gd anthropique en raison de l'augmentation de la population (touristes) ;
- un changement d'agent de contraste ;
- la dégradation photochimique du complexe.

La dernière hypothèse est peu vraisemblable étant donné le comportement conservatif de ce complexe dans le milieu aquatique (cf. chapitre 1.2).

Concernant les autres hypothèses, nous nous sommes renseignés auprès des cliniques et centres hospitaliers disposant d'IRM à Montpellier. Nous avons appris qu'il y a eu un changement d'agent de contraste entre les deux périodes (au mois d'avril). Cependant, ce changement ne peut expliquer la décroissance de l'anomalie dans les eaux usées, étant donné que l'agent de contraste utilisé à partir d'avril est toujours un complexe de gadolinium très stable et que la quantité administrée est toujours la même. La seule hypothèse valable est une décroissance du nombre de personne ayant passé un examen d'IRM.

5.1.3 Variabilité de Gd^*

On a vu que l'anomalie de gadolinium est très variable dans l'espace (selon les STEP) et dans le temps (selon la période de prélèvement).

Si on étudie la relation entre le flux massique journalier de Gd anthropique dans la STEP et le nombre d'habitants reliés à la STEP (fig. 36), on constate qu'il n'existe pas de corrélation entre ces deux paramètres. Ceci illustre le caractère très aléatoire de la présence de Gd^* dans les eaux usées, mais peut aussi être lié au caractère ponctuel du prélèvement des effluents de STEP.

4.1 Signature chimique des effluents de stations d'épuration du bassin versant de l'Hérault

STEP	Capacité (e. h.)	Q estimé (m ³ /jour)	Février 2003			Juillet 2003		
			Gd*	Gd anth (ng/l)	Gd anth (mg/jour)	Gd*	Gd anth (ng/l)	Gd anth (mg/jour)
S1	5400	810	13.2	6.6	5.3	1.7	0.4	0.3
S2	4000	600	7.8	1.7	1.0	3.7	1.5	0.9
S3	4000	600	3.2	2.0	1.2	1.3	0.1	0.1
S4	3300	495	1.4	0.3	0.1	8.6	2.1	1.0
S5	2500	375	5.8	5.0	1.9	1.7	0.2	0.1
S6	2500	375	2.4	0.6	0.2	10.9	4.4	1.7
S7	32000	4800	30.4	20.3	97.4	1.9	0.5	2.4
S8	1700	255	6.9	3.9	1.0	1.4	0.2	0.1
S9	4100	615	276	152.9	94.0	1.4	0.2	0.1
S10	1200	180	2.3	0.6	0.1	1.1	0.0	0
S11	3700	555	9.6	5.9	3.3	2.0	0.7	0.4
S12	250	37.5	6.7	3.9	0.1	6.2	2.6	0.1
S13	2100	315	10.7	7.2	2.3	4.1	4.5	1.4
S14	22200	3300	291	165.6	546	1.2	0.1	0.3
S15	13300	1995	15.9	4.5	9.0	1.8	0.4	0.8
S16	5000	750	92.8	47.4	35.6	17.7	7.1	5.3
S17	5000	750	40.0	25.1	18.8	3.9	2.6	2.0
S18	3500	525	8.3	5.1	2.7	1.3	0.2	0.1
S19	1000	150	7.8	3.1	0.5	3.6	0.5	0.1
S20	2500	375	3.1	0.7	0.3	3.5	1.6	0.6
S21	500	75	1.9	1.1	0.1	pas de prélèvement		
S22	6000	900	120.4	52.6	47.3	2.4	1.3	1.2
S23	2500	375	1.6	0.4	0.2	1.3	0.8	0.3

Tableau 17. Gd, Gd anthropique (ng/l) et flux massique journalier de Gd anthropique (mg/jour) en février 2003 et juillet 2003. Débit estimé à partir d'une consommation journalière de 150 l/e.h.*

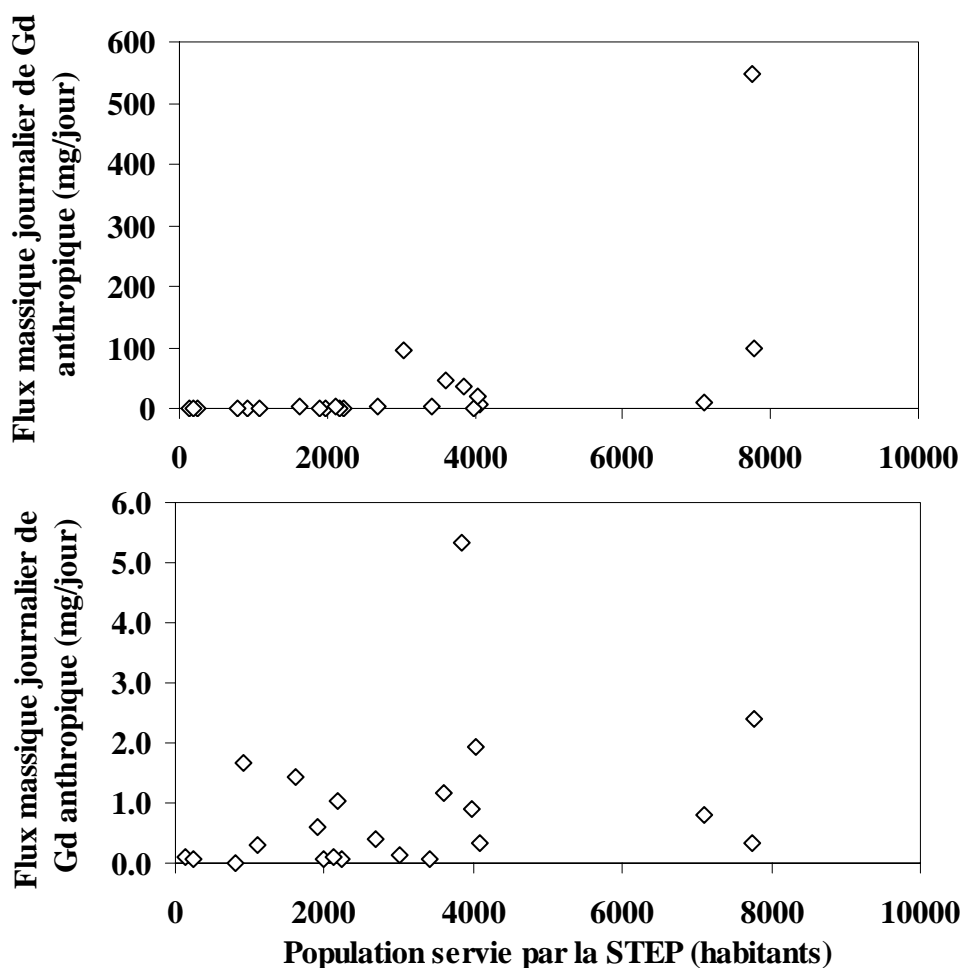


Figure 36. Relation entre la population reliée à la STEP et le Gd anthropique calculé en entrée de STEP.

5.1.4 Conclusion

L'anomalie de Gd est un outil intéressant pour tracer les eaux usées dans l'environnement aquatique puisqu'elle est présente dans les effluents de stations d'épuration et qu'il suffit d'une personne passant un examen d'IRM pour la détecter et ce pendant plusieurs semaines. De plus, d'après la littérature, Gd* est stable dans l'environnement aquatique pendant plusieurs mois. Son principal intérêt est qu'elle trouve son unique origine dans les eaux usées et donc que sa présence dans l'environnement aquatique est suffisante pour indiquer une contamination par les eaux usées. Cependant, elle reste aléatoire puisqu'elle est dépendante du nombre de personnes ayant passé un examen d'IRM, qui étant donné le caractère majoritairement rural du site d'étude, est donc restreint. De plus, on a vu au chapitre 1.2 qu'il existe une anomalie de Gd naturelle dans les eaux. La difficulté est de savoir à partir de quel seuil on peut affirmer que l'anomalie de Gd est anthropique. Nous avons estimé cette limite à $Gd^*=1.5$ mais il faut rester prudent sur cette valeur.

Pour conclure, la présence d'une anomalie positive de Gd **significative** dans l'environnement aquatique permet d'identifier une contamination par les eaux usées mais son absence n'autorise pas à conclure qu'il n'y a pas de contamination.

5.2. Profil de terres rares

Si on s'intéresse au profil de terres rares dans les effluents de STEP et pas seulement à l'anomalie de Gd, on remarque qu'il existe, dans plusieurs cas, de très nettes différences entre l'eau captée et l'effluent de STEP correspondant (fig. 37 et 38).

On observe d'une part, une modification de la forme générale du profil et d'autre part, une modification des teneurs absolues en REE. Il est très difficile de dégager un schéma général. On est en présence de comportements très différents selon les sites.

Les spectres de REE des captages sont relativement plats, caractérisés par une anomalie négative mineure en Ce et un faible enrichissement en terres rares lourdes (HREE) par rapport aux terres rares légères (LREE).

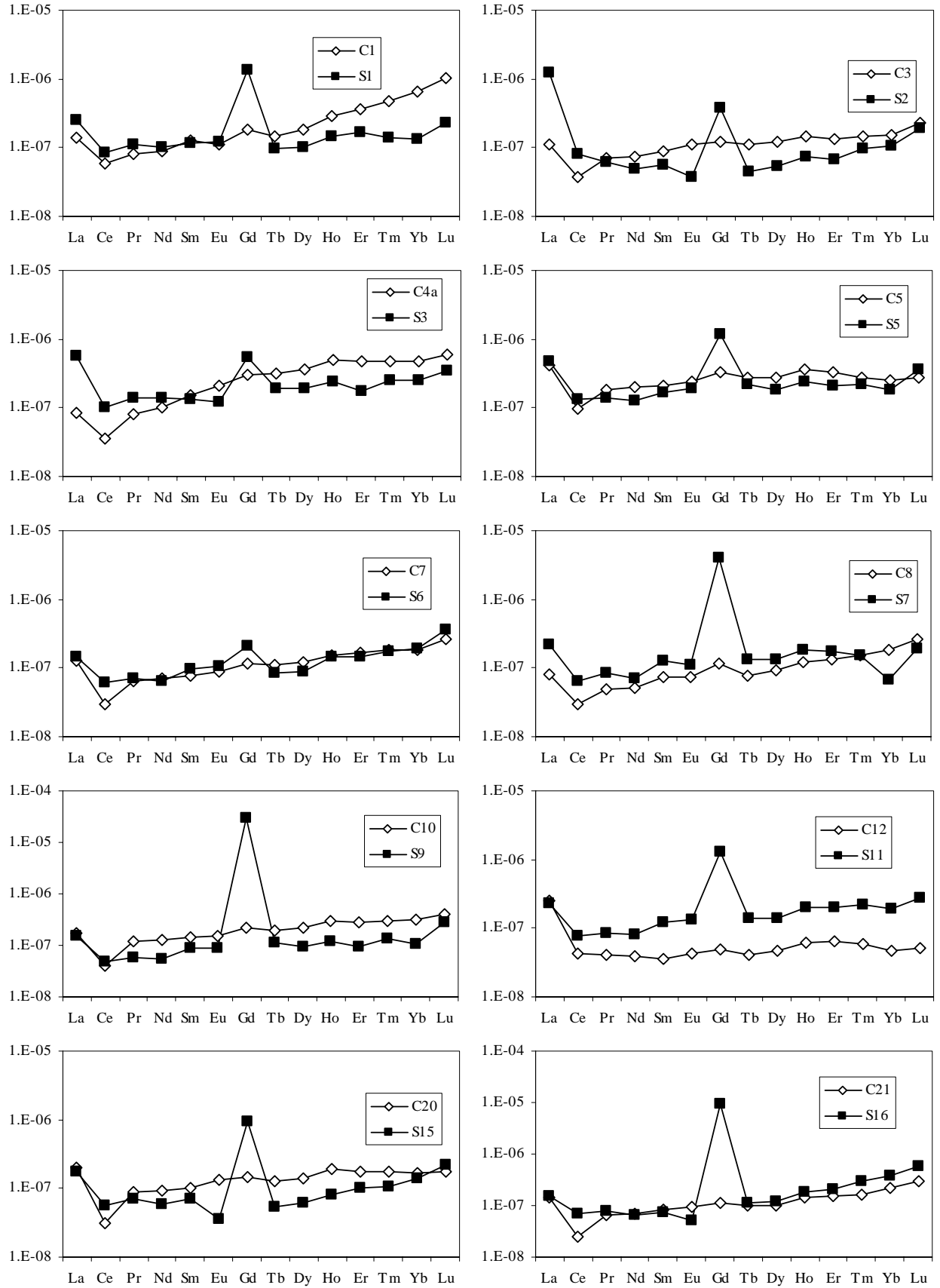
Les effluents de STEP présentent des profils parfois diamétralement opposés à ceux des captages, indiquant que l'usage de l'eau a un impact sur l'ensemble des terres rares et pas seulement sur le gadolinium. Certains effluents de STEP sont caractérisés par un profil concave c'est-à-dire par un enrichissement des terres rares à chaque extrémité et une décroissance des terres rares moyennes. En terme de teneurs, il semblerait que les effluents de STEP soient enrichis en LREE par rapport aux captages et appauvris en HREE. C'est le cas notamment de S1, S2 et S3. Certains effluents de STEP présentent des distributions et des concentrations similaires à l'eau captée, hormis la présence d'une anomalie de Gd (notamment S5, S6, S16). D'autres sont très différents (S18).

D'une manière générale, à l'exception du La, Ce et Gd, les teneurs en REE des effluents de STEP sont inférieures à celles du captage associé. Cette modification du profil des REE dans les effluents de STEP est en partie due aux processus prenant place dans les différents bassins de la STEP, et notamment à la floculation. Comme on l'a dit précédemment (chapitre 1.2), les REE ont tendance à s'adsorber sur la matière particulaire. Elles sont même principalement transportées sous cette forme (Zhang et al., 1998). Lors des processus de floculation, les REE vont coprécipiter avec les colloïdes et seront donc soustraites de la phase dissoute ($<0.22 \mu\text{m}$) en même temps qu'elles. Ce phénomène provoque un appauvrissement générale en REE des effluents de STEP par rapport à l'eau captée. L'enrichissement en terres rares lourdes par rapport aux terres rares moyennes (observé dans S2 en février), peut être interprété comme un fractionnement des REE lors des processus de floculation en accord avec Sholkovitz (1995), qui indique une rétention préférentielle des HREE en solution par rapport aux autres terres rares.

Cependant, ces comportements (appauvrissement en REE ou enrichissement en HREE) ne sont pas systématiquement observés, dépendant certainement de l'efficacité du traitement dans la station d'épuration.

Notons que les processus de floculation n'ont pas d'impact sur le Gd anthropique qui persiste dans la phase soluble en raison de la grande stabilité du complexe dans lequel il est formé.

4.1 Signature chimique des effluents de stations d'épuration du bassin versant de l'Hérault



4.1 Signature chimique des effluents de stations d'épuration du bassin versant de l'Hérault

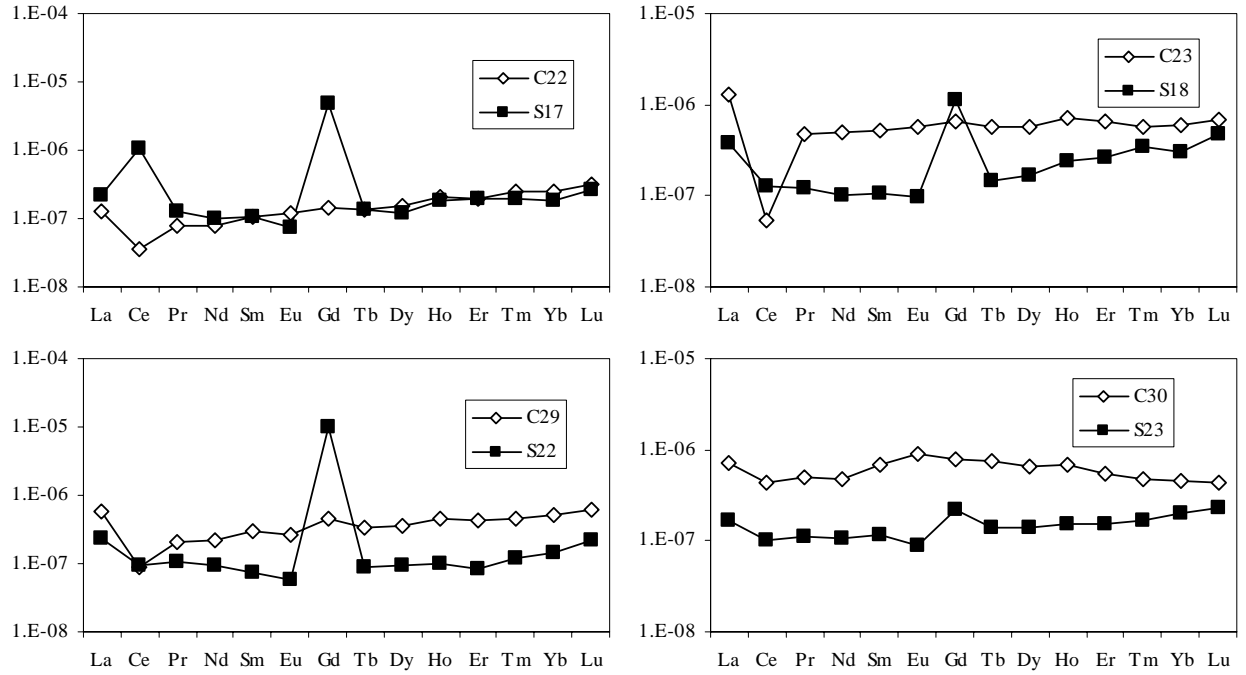
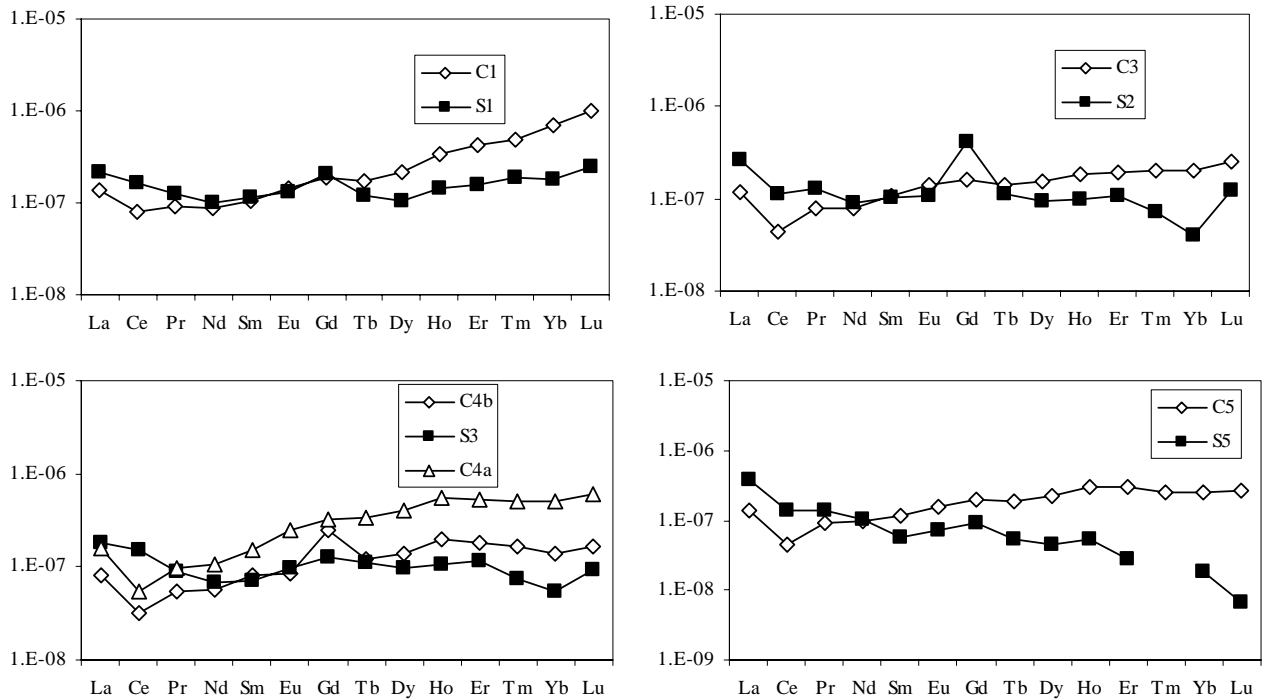


Figure 37. Profil des REE dans les effluents de STEP et les captages associés en février 2003.



4.1 Signature chimique des effluents de stations d'épuration du bassin versant de l'Hérault

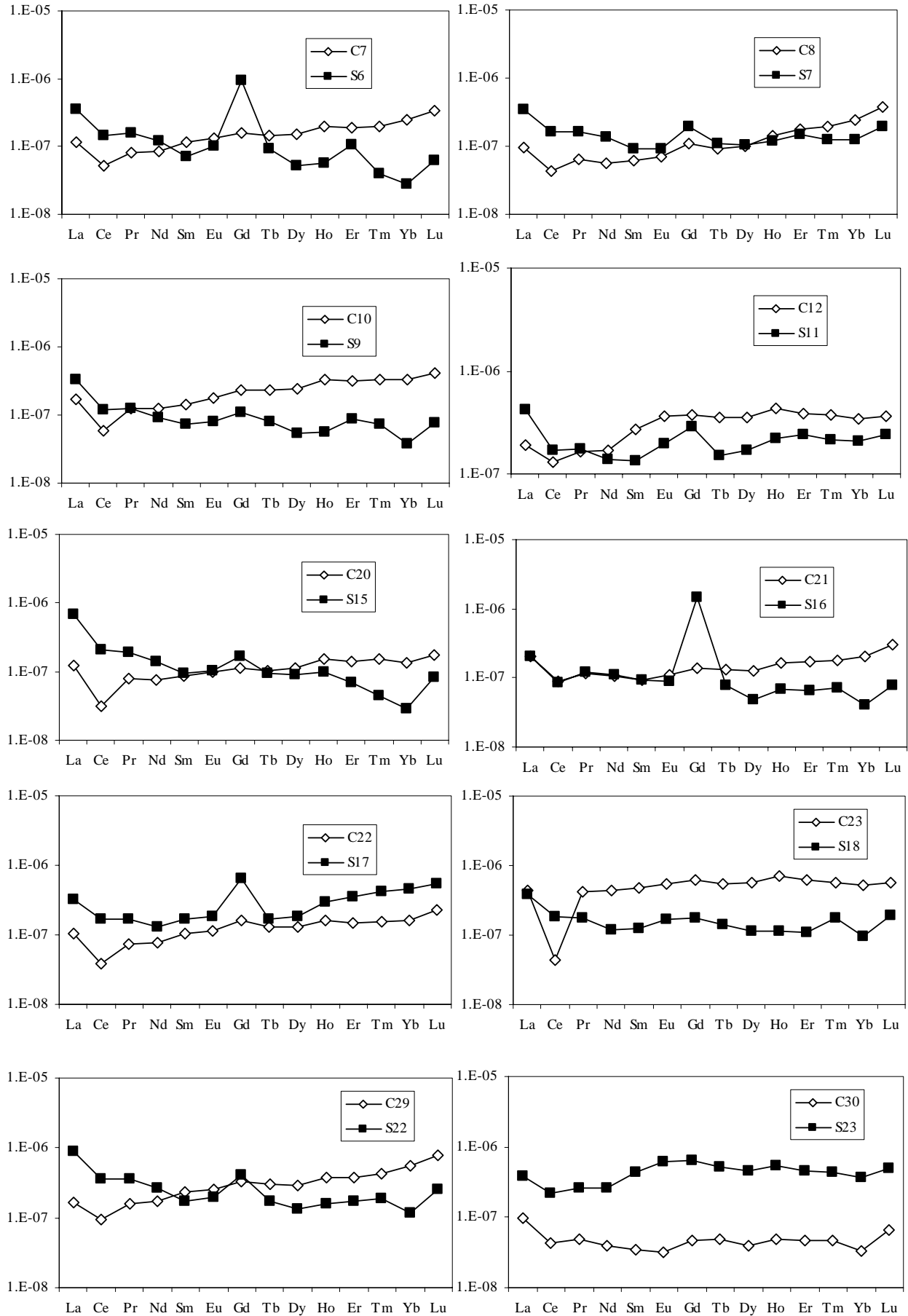


Figure 38. Profil des REE dans les effluents de STEP et les captages associés en juillet 2003.

6. Evolution de la signature chimique d'un effluent de STEP dans le temps

Afin de caractériser la variabilité saisonnière de la signature chimique des effluents de STEP, nous avons effectué un suivi mensuel de l'effluent de la station d'épuration S3, de février 2004 à janvier 2005.

Il existe une très forte variabilité de la forme des spectres de terres rares dans le temps (fig. 39). Certains profils de REE sont caractérisés par un fort enrichissement en HREE, notamment le prélèvement d'avril 2004 dont le rapport Lu_N/Tb_N atteint 24. L'anomalie de Gd est comprise entre 0.9 en avril 2004 et 83 en novembre 2004. Cette forte variabilité confirme le caractère aléatoire de la présence de Gd^* dans les effluents de STEP (fig. 40).

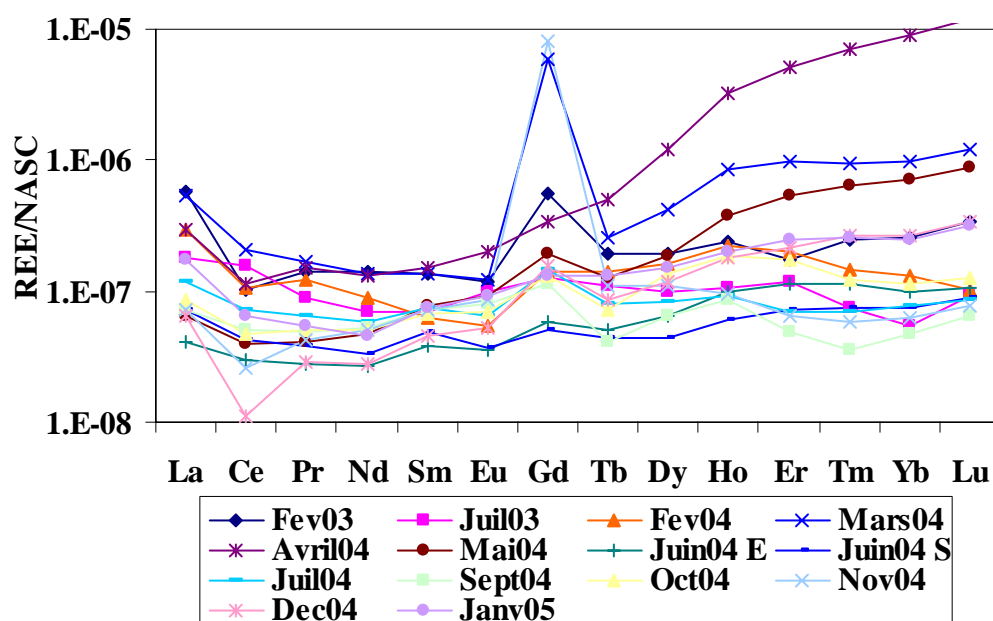


Figure 39. Variabilité mensuelle du spectre des REE dans un effluent de STEP (S3).

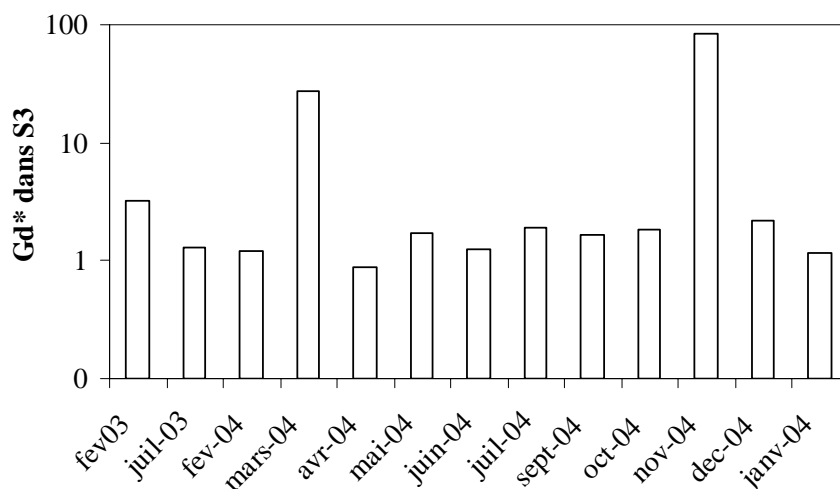


Figure 40. Variabilité mensuelle de Gd^* dans l'effluent de STEP S3.

4.1 Signature chimique des effluents de stations d'épuration du bassin versant de l'Hérault

Le suivi mensuel de la CE et des teneurs en B, Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, Na⁺, K⁺ et Rb est présenté sur la figure 41.

Les teneurs en bore sont comprises entre 143 et 372 µg/l soit une moyenne annuelle de 265 ± 74 µg/l. Il en est de même pour les teneurs en Cl⁻ qui varient entre 26 et 112 mg/l sur la période considérée. Ces fortes différences d'un prélèvement à un autre sont certainement dues au caractère ponctuel des prélèvements et à la variabilité de la qualité des eaux usées brutes. Cette dernière est susceptible de varier en fonction du jour de la semaine, de l'heure, ou de la pluviométrie.

En conclusion, il s'avère complexe de caractériser un effluent de station d'épuration en terme de concentration et il est donc plus judicieux de raisonner en terme de rapport d'éléments. Si l'on observe le comportement des quatre rapports étudiés précédemment (tab. 18), on remarque qu'ils sont relativement proches des rapports déterminés sur les 23 effluents de STEP prélevés en février et juillet 2003. Ils peuvent donc constituer des outils intéressants pour identifier une contamination par les eaux usées dans le milieu naturel.

Rapport molaire	Effluents de STEP		S3	
	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type
Na/Cl	1.34	0.31	1.43	0.29
B/Sr	18	14	8	3
B/Cl 10 ³	17	8	15	6
SO ₄ /Cl	0.38	0.26	0.40	0.13

Tableau 18. Rapports molaires Na/Cl, B/Sr, B/Cl et SO₄/Cl calculés sur les prélèvements mensuels de S3.

4.1 Signature chimique des effluents de stations d'épuration du bassin versant de l'Hérault

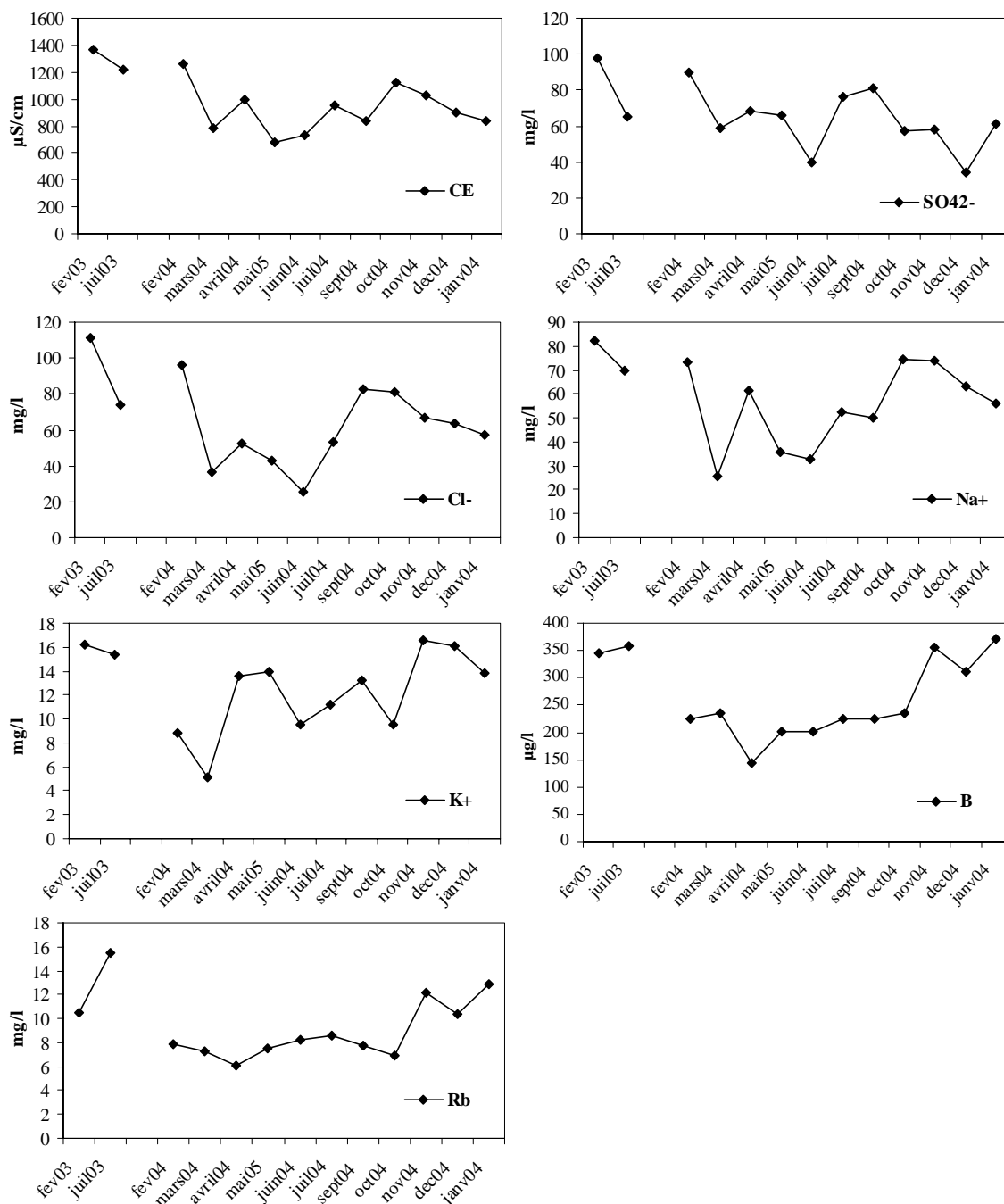


Figure 41. Evolution mensuelle de la conductivité ainsi que des teneurs en sulfates (mg/l), chlorures (mg/l), sodium (mg/l), potassium (mg/l), bore (µg/l) et rubidium (µg/l) de février 2004 à janvier 2005 de S3. Les données de février et juillet 2003 sont incluses.

7. Flux des traceurs originaires des eaux usées à l'échelle du bassin versant

A partir de l'étude de la composition chimique des effluents de STEP, nous avons identifié un certain nombre d'éléments, Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Na^+ , K^+ , B, et Rb pouvant être considérés comme des traceurs potentiels des eaux usées.

Dans cette partie, nous allons tenter de calculer le flux théorique de ces traceurs potentiels originaires des eaux usées en sortie du bassin versant de l'Hérault. Nous avons écarté les nitrates étant donné leurs faibles teneurs en sortie de STEP.

Pour cela, nous avons estimé un flux massique moyen par équivalent habitant à partir des 23 stations d'épuration échantillonnées. Nous estimons qu'un équivalent habitant rejette 150 litres/jour d'eaux usées en février et 130 litres/jour en juillet (en raison d'une évaporation plus intense en été). Ce flux, exprimé en g/s/e.h. ou mg/s/e.h. selon les éléments, est ramené au nombre total d'équivalent habitants présents sur le bassin versant de l'Hérault, soit 196.000 e.h. Ce calcul suppose d'une part, que l'intégralité des eaux usées atteint l'exutoire du bassin versant (ce qui n'est pas le cas puisqu'une partie des eaux usées s'infiltre, s'évapore etc.) et d'autre part, que les éléments sont strictement conservatifs. Les résultats sont présentés dans le tableau 19.

	Cl^-	SO_4^{2-}	Na^+	K^+	B	Rb
Flux par équivalent habitant apporté par les eaux usées						
Unité	g/s/eh				mg/s/eh	
Février 2003	0.14±0.09	0.13±0.08	0.12±0.07	0.02±0.01	0.71±0.26	0.018±0.005
Juillet 2003	0.14±0.11	0.12±0.08	0.10±0.06	0.02±0.01	0.52±0.17	0.020±0.006
Flux ramené au nombre total d'équivalent habitant sur le bassin apporté par les eaux usées						
Unité	g/s				mg/s	
Février 2003	26±17	26±16	24±15	4.5±2.5	138±51	3.6±1.1
Juillet 2003	28±22	23±16	20±12	4.9±2.2	102±34	3.9±1.2
Flux dans l'Hérault à l'exutoire (H1)						
Unité	g/s				mg/s	
Février 2003	444	1116	259	42	652	266
Juillet 2003	44	130	37	5.0	107	4.8
Contribution des eaux usées (en %) dans l'Hérault à l'exutoire						
Février 2003	6	3	12	14	21	2
Juillet 2003	64	18	55	99	95	82

Tableau 19. Flux des traceurs originaires des eaux usées et contribution dans l'Hérault à l'exutoire du bassin.

Le débit de l'Hérault à l'exutoire est de 21.6 m³/s en février 2003 et 3.1 m³/s en juillet 2003.

Si on compare le flux de ces traceurs en sortie du bassin versant avec celui mesuré dans l'Hérault au point le plus en aval (H1), on remarque qu'en février, la contribution des eaux usées est relativement faible, à l'exception du bore qui représente presque 21% du bore total. Par contre, en juillet, la contribution des eaux usées est largement supérieure et devient prépondérante. L'apport des sulfates par les eaux usées reste cependant négligeable en raison d'un bruit de fond plus important (apport de sulfates par la lithologie ou encore par les fertilisants). Certains pourcentages (notamment pour le bore, le potassium ou encore le rubidium) semblent excessivement importants. Il est en effet improbable que 99% du bore présent dans l'Hérault à l'exutoire soit d'origine anthropique étant donné la présence certaine de bore naturel dans le fleuve. Ainsi, ceci indique qu'une partie des eaux usées rejetées sur le bassin versant n'atteint pas son exutoire.

A partir de l'estimation de la part naturelle de bore dans l'Hérault, il est possible d'évaluer le pourcentage d'eaux usées n'atteignant pas l'exutoire du bassin lors de la campagne de juillet 2003. Le bore naturel, estimé à partir des teneurs en amont du bassin et de l'apport par la Lergue, est évalué à 33 $\mu\text{g/l}$. La concentration en bore à l'exutoire du bassin est de 38 $\mu\text{g/l}$ soit un apport anthropique de 5 $\mu\text{g/l}$ correspondant à 15.5 mg/s. Or, nous avons estimé l'apport de bore par les eaux usées (tab. 19) à 102 mg/s ce qui permet d'évaluer que 85% des eaux usées n'atteignent pas le fleuve. Le même calcul effectué avec le potassium donne 68%. Ainsi, il semblerait qu'environ 70 à 80% des effluents de STEP n'atteignent pas l'exutoire du bassin en été. Ceci est certainement dû au fait que la grande majorité des stations d'épuration localisées sur le site d'étude ne rejette pas directement leurs effluents dans l'Hérault et ce afin de protéger le fleuve des possibles contaminations bactériologiques. Les effluents sont donc généralement rejetés dans des petits ruisseaux ou fossés favorisant ainsi l'infiltration directe des eaux usées dans le sol et donc dans les aquifères. De plus, l'été 2003 fut un été exceptionnellement sec et une grande majorité de ces petits cours ou ruisseaux était asséchée, limitant d'autant l'apport d'eaux usées jusqu'au fleuve.

8. Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons tenté de mieux caractériser la composition chimique des effluents de stations d'épuration rejetés dans le bassin versant de l'Hérault, afin d'en extraire des traceurs potentiels des eaux usées. Nous nous sommes intéressés aux éléments majeurs, aux éléments traces et aux terres rares.

Parmi les éléments majeurs, Cl^- est un traceur potentiel des eaux usées puisque dans les effluents de STEP, plus de 70% des chlorures résultent de l'usage de l'eau. Cl^- est ainsi présent en fortes quantités dans les effluents de STEP par rapport aux eaux captées et a un comportement conservatif dans l'environnement aquatique, deux caractéristiques faisant de lui un traceur potentiel des eaux usées. Na^+ et K^+ semblent également être des traceurs des eaux usées puisqu'ils sont largement apportés par les effluents de STEP. Cependant, leur caractère conservatif n'est pas attesté. Bien qu'on ne les retrouve pas en quantité significative dans les effluents de STEP, les nitrates peuvent aussi être considérés comme des traceurs potentiels des eaux usées. En effet, la matière azotée, majoritairement rejetées sous forme réduite, est susceptible de s'oxyder en nitrates une fois dans le milieu aquatique.

Parmi les éléments traces, nous avons identifié le bore et le rubidium comme étant des traceurs potentiels des eaux usées en raison de leur origine anthropique forte. De plus, le bore est conservatif, faisant de lui un candidat intéressant pour tracer les eaux usées.

Cependant, tous ces traceurs (Cl^- , Na^+ , K^+ , B et Rb) sont omniprésents dans l'environnement, où ils peuvent être apportés par le lessivage de certaines roches (notamment les évaporites ou les argiles), par les apports atmosphériques ou encore par d'autres activités anthropiques (agriculture). Les différentes sources possibles pour chaque traceur potentiel implique une connaissance accrue de la contribution des autres sources (lithologie, atmosphère) sur la composition chimique des eaux du bassin versant de l'Hérault.

Concernant les terres rares, nous avons montré que le gadolinium peut être utilisé comme traceur des eaux usées sur le site d'étude puisqu'il est retrouvé en quantité significative dans les effluents de STEP et qu'il est stable dans l'environnement. Cependant, son occurrence dans les eaux usées est très aléatoire et dépend d'un facteur essentiel, la présence d'une personne ayant subi un examen par IRM. L'intérêt majeur de l'anomalie de Gd par rapport aux autres traceurs réside dans son origine anthropique unique. Sa seule détection dans l'eau permet d'identifier une contamination par les eaux usées. Son inconvénient majeur est que son absence dans l'environnement aquatique ne permet pas de conclure à l'absence de contamination.

4.1 Signature chimique des effluents de stations d'épuration du bassin versant de l'Hérault

L'étude des effluents de STEP a montré la difficulté de caractériser avec précision leur signature chimique étant donné leur forte variabilité dans le temps et l'espace. Cependant, il semblerait que certains rapports d'éléments, tel que B/Sr, soient caractéristiques des eaux usées et puissent constituer des outils intéressants pour évaluer l'impact des rejets d'eaux usées sur le milieu récepteur.

Enfin, nous avons montré qu'en juillet 2003, la grande majorité des effluents de STEP n'atteint pas l'exutoire du bassin versant de l'Hérault en raison d'une stratégie de rejets visant à ne pas déverser directement les eaux usées dans le fleuve, mais à proximité dans des petits ruisseaux ou fossés.

Pour résumer, nous présentons dans le tableau 20 les teneurs moyennes en Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , B et Rb dans les effluents de STEP résultant de l'usage de l'eau (i.e. sans prendre en compte le bruit de fond initial).

Apport anthropique	Février 2003		Juillet 2003	
	Moyenne	Écart type	Moyenne	Écart type
Cl^- (mg/l)	64	34	81	61
SO_4^{2-} (mg/l)	32	28	35	26
Na^+ (mg/l)	59	37	58	26
K^+ (mg/l)	13	5	17	6
B ($\mu\text{g/l}$)	419	147	330	112
Rb ($\mu\text{g/l}$)	11	3	12	4

Tableau 20. Apport anthropique dans l'environnement aquatique par les eaux usées traitées. Le bruit de fond naturel a été soustrait. Les teneurs ont été calculées à partir de 14 effluents de STEP.

Chapitre 4.2

Caractérisation de la contribution naturelle sur la composition chimique des eaux du bassin versant de l'Hérault



Collection Museum de Paris, cliché U. de Cayeux, BRGM

1. Introduction

Nous avons vu au chapitre 4.1 que l'anomalie de gadolinium, les nitrates, les chlorures, le bore, le rubidium, ainsi que le sodium et le potassium étaient des traceurs potentiels des eaux usées. Cependant, la plupart de ces éléments ne sont pas spécifiques aux eaux usées. En effet, ils sont également apportés par des sources naturelles comme les embruns atmosphériques ou encore par l'altération des roches (Meybeck, 1986). Cette origine naturelle doit donc être évaluée sur le bassin versant de l'Hérault afin d'être en mesure par la suite de distinguer l'apport anthropique de l'apport naturel.

Le bassin versant de l'Hérault est caractérisé par une géologie très riche et hétérogène avec 4 types de lithologies bien distinctes qui vont jouer un rôle sur la composition chimique des eaux du bassin (fig. 42):

- le domaine du socle (réservoir silicaté constitué de granites, schistes et gneiss) ;
- le domaine karstique (réservoir carbonaté constitué de calcaires et dolomies) ;
- les dépôts triasiques (constitué d'argiles à évaporites) ;
- les dépôts tertiaires et quaternaires (argiles et grès) .

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de la première campagne de prélèvements (février 2003), en période d'étiage d'hiver, qui sert de référence pour étudier la contribution naturelle (fig. 43).

2. Représentation simplifiée des caractéristiques chimiques des eaux

Avant d'interpréter les informations apportées par chaque élément analysé, il est possible d'identifier le faciès hydrochimique d'une eau à l'aide de méthodes graphiques, permettant une approche rapide des résultats analytiques. Nous présentons ici le diagramme de Piper et celui de Schoeller-Berkaloff qui sont les représentations en ions majeurs les plus courantes.

2.1. Diagramme de Piper

2.1.1 Généralités

Le diagramme de Piper est une des façons les plus classiques et les plus utilisées pour déterminer la composition chimique en éléments majeurs d'une eau. Il permet la représentation des anions et des cations sur deux triangles spécifiques, dont les cotés témoignent des teneurs relatives en chacun des ions majeurs par rapport au total de ces ions.

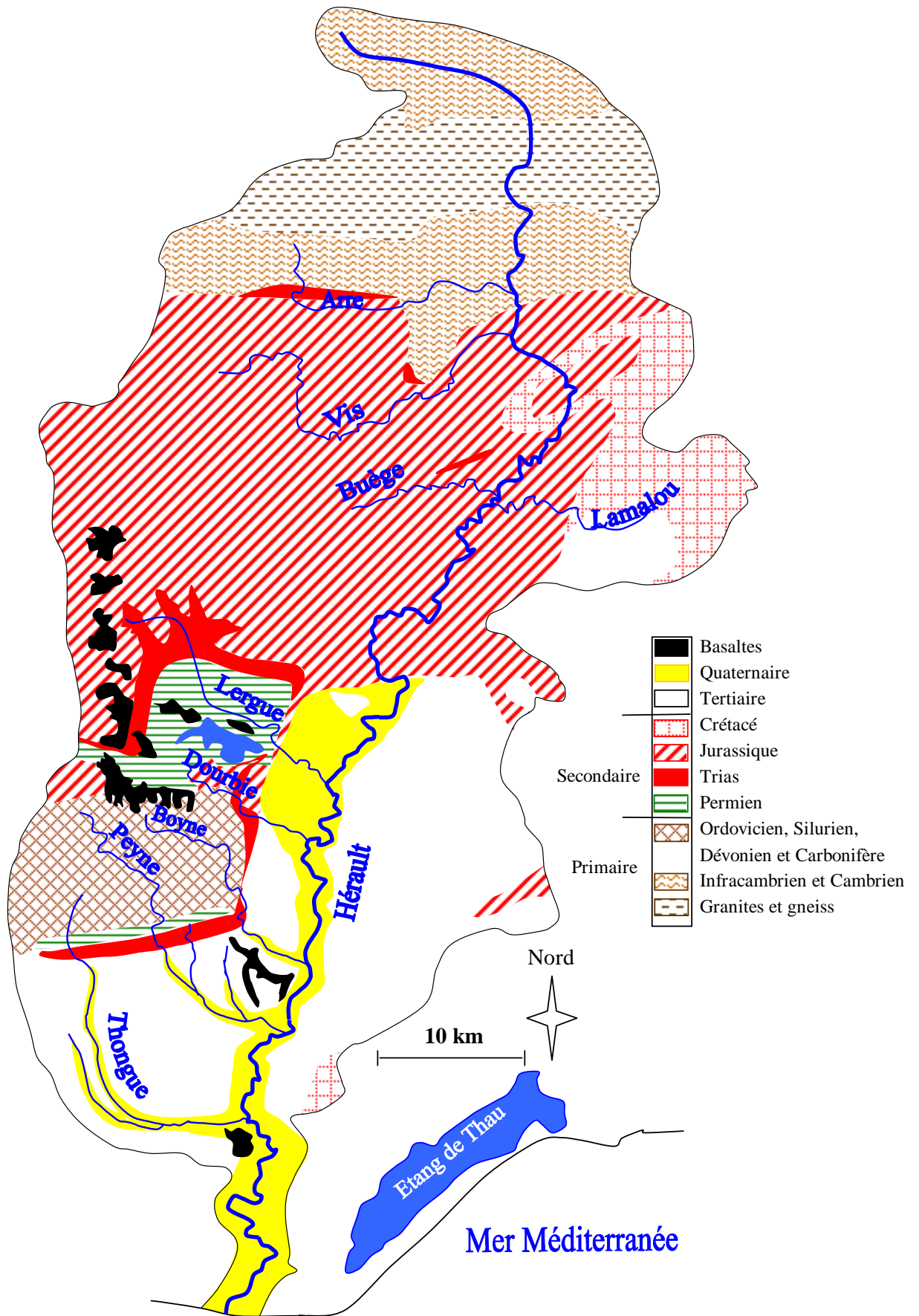


Figure 42. Carte géologique simplifiée du bassin versant de l'Hérault.

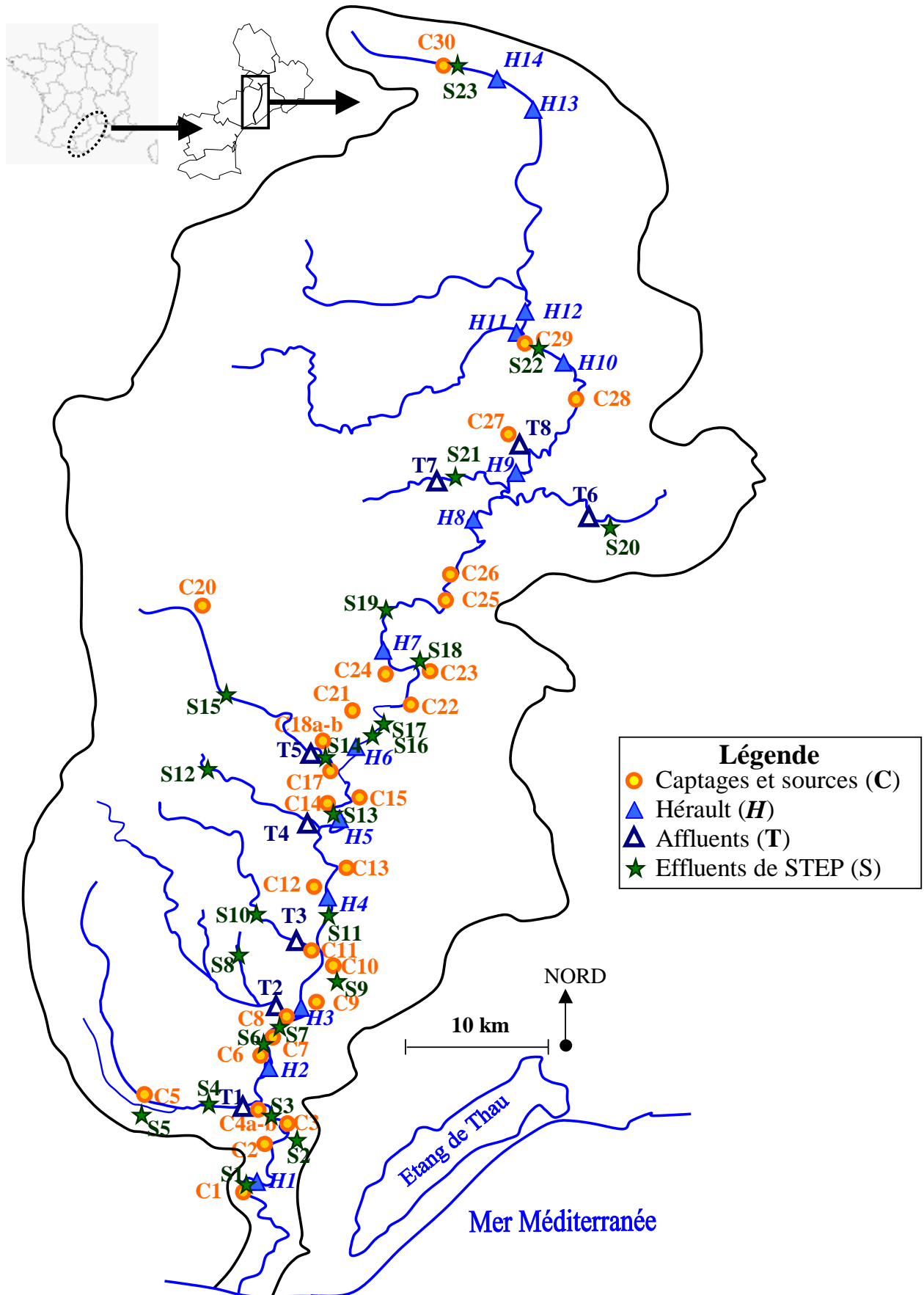


Figure 43. Localisation des points de prélèvements sur le bassin versant de l'Hérault.

2.1.2 Application aux échantillons du bassin versant de l'Hérault

La partie centrale du diagramme de Piper (fig. 44) nous indique que la majorité des eaux de surface (Hérault et affluents) et des eaux souterraines (captages et sources) est de type **bicarbonaté calcique**. On observe cependant que certains échantillons sont proches du faciès **sulfaté calcique** notamment les sites situés dans la partie sud du bassin (T1, T2 et C5), partie soumise à l'influence de la ceinture évaporitique (contenant du gypse et de l'anhydrite) ainsi qu'à l'influence anthropique.

2.2. Diagramme de Schoeller-Berkaloff

2.2.1 Généralités

Le diagramme de Schoeller-Berkaloff est une représentation graphique semi-logarithmique. Sur l'axe des abscisses sont représentés les ions ou groupements d'ions dont la teneur (en meq/l) est reportée sur l'axe des ordonnées. Les points obtenus sont reliés par des droites et l'allure du graphique permet de visualiser le faciès de l'eau concernée.

2.2.2 Application aux échantillons du bassin versant de l'Hérault

Afin de faciliter la lecture des graphiques, le bassin versant de l'Hérault est divisé en 3 parties bien distinctes, le socle, le karst et la zone alluviale (fig. 44). Le diagramme indique que les eaux de surface ainsi que les eaux souterraines de la zone d'étude sont des eaux à prédominance Mg-Ca-HCO₃. Elles sont de type bicarbonatée calcique et magnésienne. On observe une augmentation graduelle des concentrations du socle vers la zone alluviale. Les eaux de surface du domaine du socle et karstique sont caractérisées par de faibles concentrations en Na⁺, Cl⁻ et SO₄²⁻. En revanche, les eaux souterraines du domaine karstique présentent une plus grande amplitude de variation sur ces éléments. De même, on observe une forte hétérogénéité dans la zone alluviale, notamment aux niveaux des eaux souterraines.

2.3. Conclusion

Les eaux du bassin versant de l'Hérault sont marquées par une prédominance du faciès bicarbonaté calcique et magnésien. Ceci est à relier à l'importante zone de dépôts secondaires du Crétacé et du Jurassique présente dans la partie centrale du bassin qui marque profondément la signature des eaux. La partie sud du bassin subit une autre influence, mise en évidence par une augmentation des concentrations en Na⁺, Cl⁻ et SO₄²⁻.

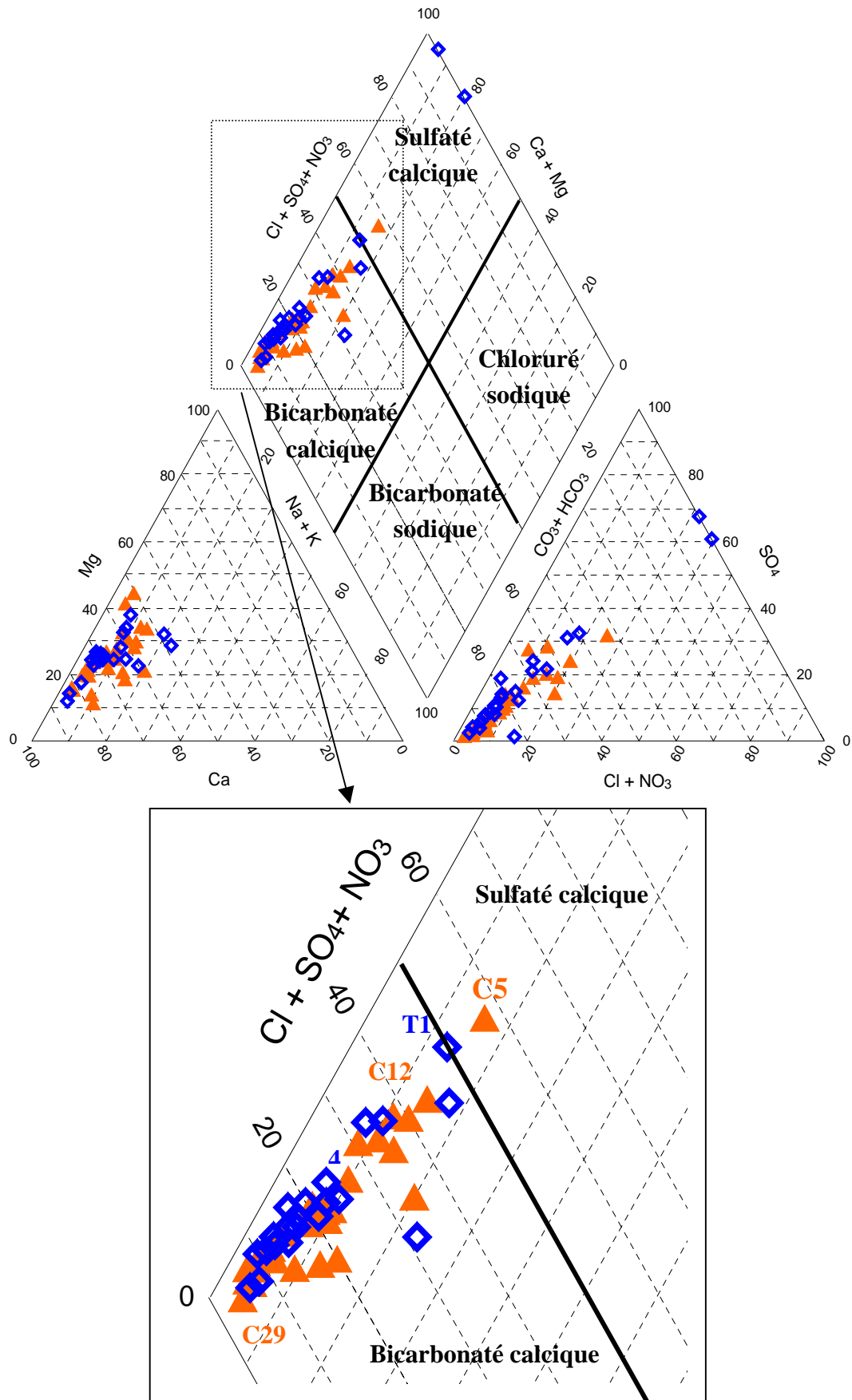


Figure 43. Diagramme de Piper des échantillons du bassin versant de l'Hérault Eaux de surface: losanges bleus, eaux souterraines: triangles oranges.

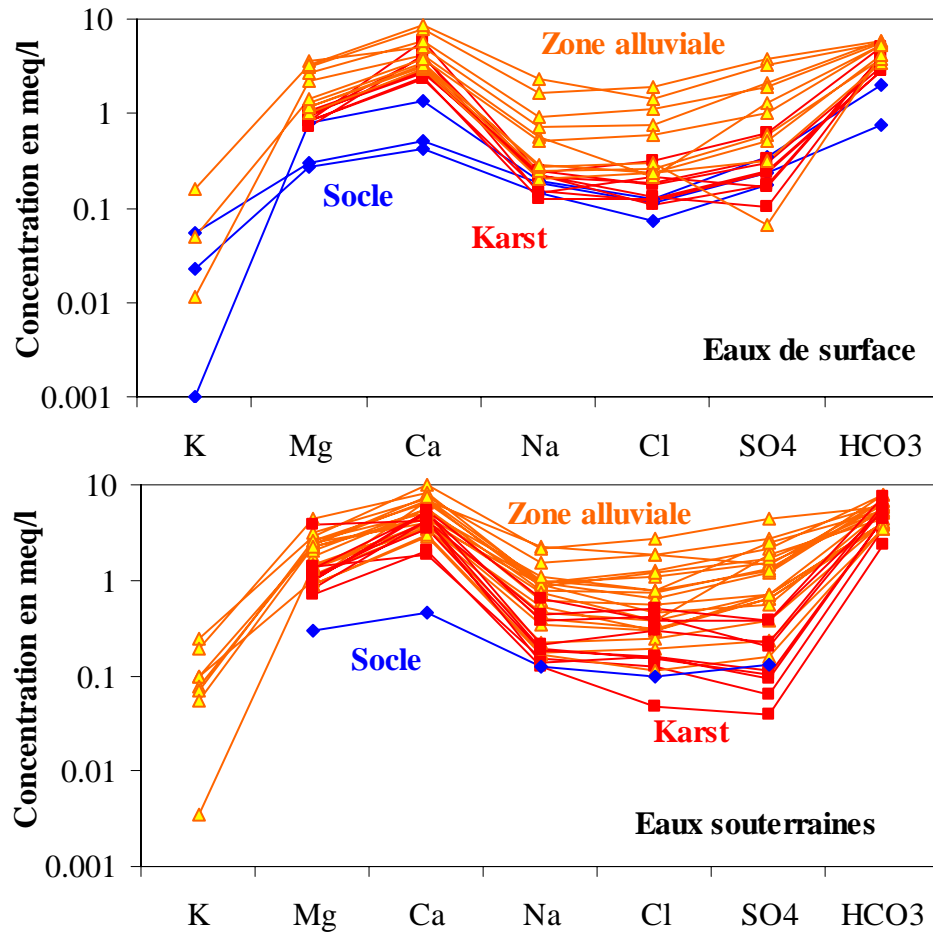


Figure 44. Diagramme de Schoeller-Berkaloff pour les eaux de surface et les eaux souterraines du bassin versant de l'Hérault en février 2003.

1. Composition chimique par élément ou paramètre, répartition spatiale

1.1. pH

Le pH des eaux de surface (Hérault et affluents) est compris entre 7.4 et 8.5 avec une moyenne de 7.8, valeur révélant l'importance des calcaires dans le bassin (fig. 45). On remarque une augmentation importante du pH de l'Hérault à l'entrée de la zone karstique puis une évolution selon le pH des affluents. Ainsi, le pH diminue en amont de la confluence avec la Boyne, caractérisée par un pH plus faible (7.4). Le pH des eaux souterraines est sensiblement plus bas et varie entre 6.9 pour C18b et 8.1 pour C29 avec une moyenne de 7.5, reflétant la forte hétérogénéité des eaux souterraines.

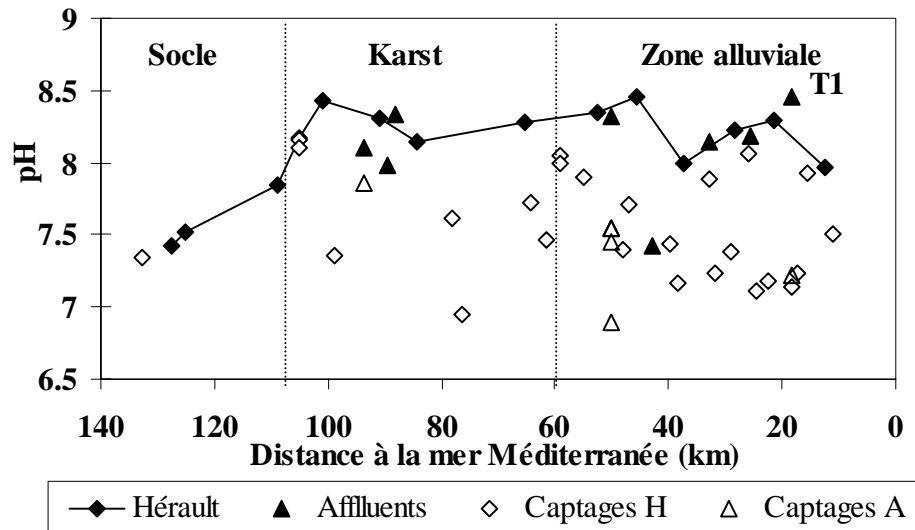


Figure 45. Profil du pH le long du bassin versant de l'Hérault en février 2003.

1.2. Conductivité Electrique

Les Conductivités Electriques (CE) les plus faibles sont observées en amont du bassin dans la zone du socle, composée principalement de granites et de schistes (fig. 46). Les valeurs de CE les plus élevées sont observées pour les affluents de l'Hérault, notamment la Thongue (T1), avec une conductivité de 1143 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Cette forte conductivité est à relier aux multiples influences que subit cette partie du bassin, avec notamment la pression anthropique (agriculture, urbanisation), la proximité de la mer et la lithologie (notamment le drainage des évaporites triasiques). Certains captages présentent aussi des conductivités élevées (>1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$), notamment C15 et C5, pouvant refléter une pollution mais également une forte minéralisation naturelle.

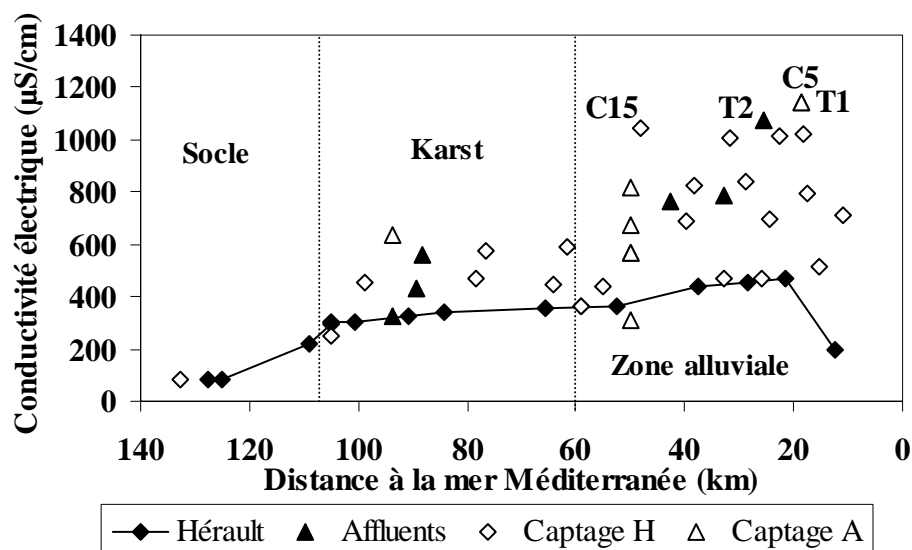


Figure 46. Profil de la CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$) le long du bassin versant de l'Hérault en février 2003.

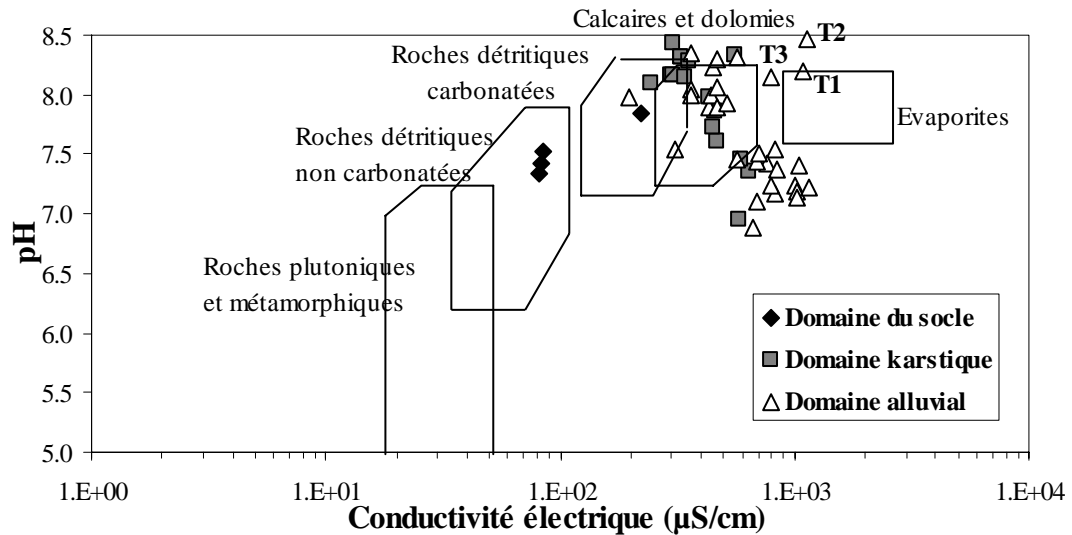


Figure 47. Diagramme pH – Conductivité électrique avec domaines de référence définis par Meybeck (1986).

1.3. Relation pH – CE

Nous avons reporté, sur la figure 47, les données du bassin versant de l'Hérault dans un diagramme pH – conductivité électrique, avec les domaines définis par Meybeck (1986) à partir d'eaux de rivières drainant des bassins monolithologiques non soumis à l'impact anthropique. Les échantillons du socle sont les plus proches du domaine des eaux drainant des roches plutoniques et métamorphiques, ce qui est bien en accord avec le type de roche traversée (granites, schistes et gneiss). Les échantillons de la zone karstique sont proches du domaine « calcaires et dolomies ». Enfin, une partie des échantillons de la zone alluviale est située dans ce même domaine, montrant la forte influence des dépôts secondaires sur la signature des eaux. De plus, 3 affluents de l'Hérault, la Boyne (T3), la Peyne (T2) et la Thongue (T1) sont proches du domaine évaporitique. Cependant, il faut être très prudent avec ce type de diagramme, qui ne tient pas compte de l'influence anthropique.

1.4. Relation calcium- Σ cations

Nous avons reporté les échantillons dans un diagramme $\text{Ca}^{2+} - \Sigma$ cations, avec les domaines de référence définis par Meybeck (1986) (fig. 48). Les échantillons des deux premiers compartiments sont situés dans des domaines de référence correspondant aux roches drainées. Les échantillons de la zone alluviale sont majoritairement présents dans le domaine des évaporites révélant la forte contribution des évaporites triasiques de la bordure de Lodève sur la chimie des eaux de la partie sud du bassin.

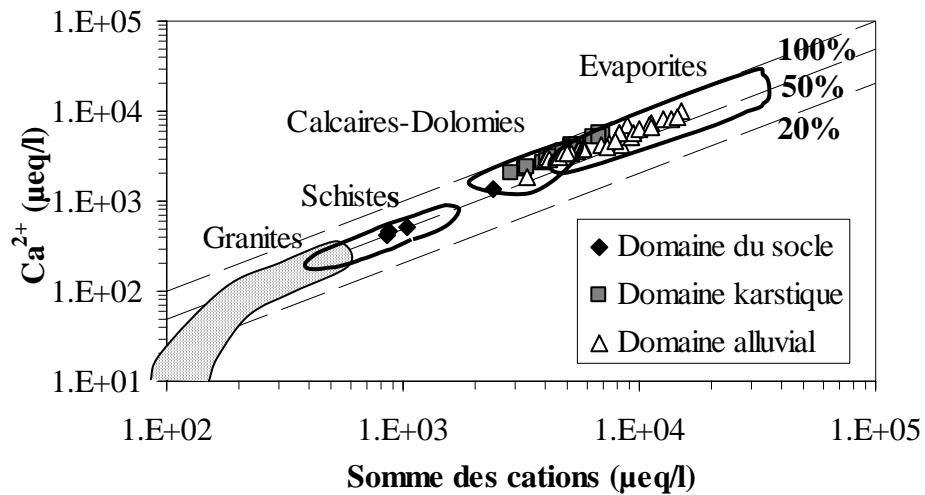


Figure 48. Relation $Ca^{2+} - \Sigma \text{ cations}$.

1.5. Relation Mg/Na en fonction de Ca/Na

Le diagramme Mg/Na en fonction de Ca/Na (fig. 49) indique que les échantillons du bassin versant de l'Hérault se situent dans un triangle formé par trois pôles : granites, calcaires dolomitiques et calcaires. Il est difficile à l'aide de ce diagramme de distinguer l'influence évaporitique.

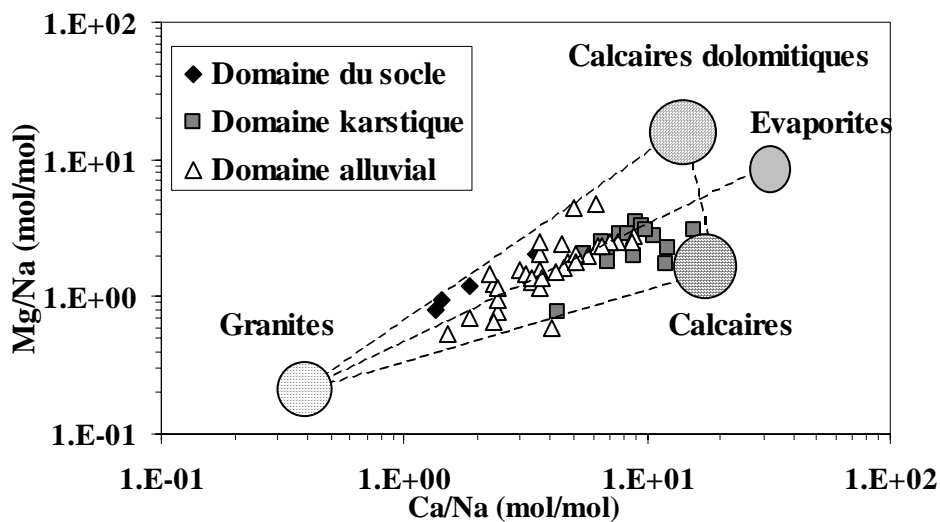


Figure 49. Diagramme Mg/Na en fonction de Ca/Na avec les pôles d'eaux définis par Meybeck (1986).

1.6. Conclusion

En conclusion, les différentes lithologies rencontrées, notamment les évaporites, influencent largement la chimie des eaux du bassin versant de l'Hérault. Or, le bore, les chlorures et le sodium, traceurs potentiels des eaux usées, peuvent être également apportés par le lessivage (dissolution, altération) d'évaporites. Il est donc essentiel de caractériser la contribution des évaporites afin d'être en mesure par la suite de distinguer l'apport anthropique. De plus, la proximité du bassin versant de l'Hérault avec la Méditerranée induit certainement des apports de sels minéraux via les embruns atmosphériques. Nous allons donc nous attacher, dans un premier temps, à décrire cette influence atmosphérique puis, dans un deuxième temps, nous nous intéresserons à la contribution évaporitique.

2. Détermination de l'influence atmosphérique sur le bassin versant de l'Hérault

Une partie de la charge dissoute d'une eau provient des entrées atmosphériques. En effet, l'atmosphère est considérée comme une source majeure de matières en solution pour les eaux de surface (Meybeck, 1983). De plus, il a été montré que les teneurs en éléments chimiques augmentent en se rapprochant de la mer (Négre, 1992). Notre site d'étude étant localisé en bordure de la mer Méditerranée, il semble donc nécessaire de soustraire les apports atmosphériques afin de distinguer uniquement les éléments provenant des lithologies traversées et de l'apport anthropique.

En général, la correction des entrées atmosphériques se fait sur la base des chlorures supposant qu'ils sont exclusivement d'origine atmosphérique (Meybeck, 1983 ; Négre et al., 1993). Or, dans le cas du bassin versant de l'Hérault, les chlorures peuvent avoir d'autres origines naturelles (dissolution des évaporites) ou anthropiques (eaux usées, fertilisants). La correction des entrées atmosphériques basée sur les chlorures serait donc fautive. Il n'est pas non plus possible d'effectuer cette normalisation au sodium qui peut être relargué par les aluminosilicates. Une autre méthode, plus appropriée dans ce cas, consiste à calculer la concentration maximale originelle des pluies en multipliant la concentration moyenne de la pluie par un facteur d'évapotranspiration caractéristique de la région.

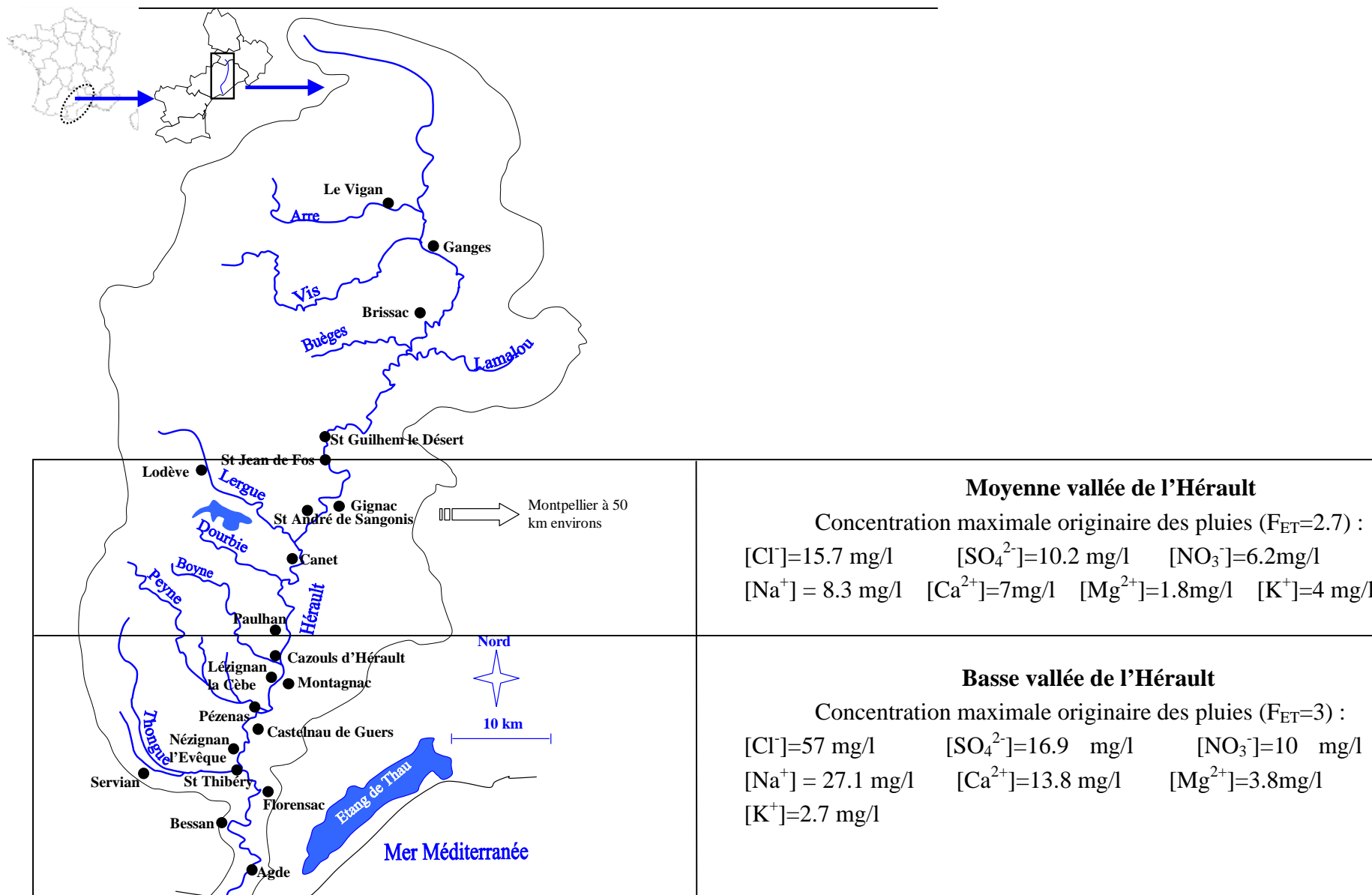


Figure 50. Concentrations maximales en éléments majeurs apportées par les pluies sur le bassin versant de l'Hérault (Petelet, 1998).

La méthode utilisée est celle de Petelet (1998), qui subdivisa le bassin versant de l'Hérault en 5 parties avec pour chaque partie, un facteur d'évapotranspiration défini par Rougé (1959), et une composition de pluie moyenne définie par Ladouche et al. (1998). Ainsi, par cette méthode, Petelet (1998) a défini une concentration maximale originaire des pluies pour les éléments majeurs (fig. 50). C'est une évaluation moyenne de la concentration dans les aquifères imputable aux apports atmosphériques. Pour les cours d'eau, cette concentration peut être considérée comme une teneur maximale, dans la mesure où les eaux de ruissellement sont beaucoup moins influencées par l'évapotranspiration. On remarque que la concentration maximale de Cl^- apportée par les pluies dans la basse vallée de l'Hérault est importante puisqu'elle est évaluée à 57 mg/l.

La concentration maximale en sulfates originaire de la pluie calculée pour les deux compartiments les plus au sud (fig. 50) est de 16.9 mg/l dans la basse vallée de l'Hérault et de 10.2 mg/l dans la moyenne vallée. Si on effectue la correction des entrées atmosphériques sur les concentrations en sulfates des échantillons localisés dans la partie sud du bassin versant de l'Hérault (fig. 51), on constate que sur certains sites, les sulfates issus des entrées atmosphériques représentent moins de 20% du total.

Dans la mer, le rapport B/Cl étant de 0.81‰ (Wilson, 1975), on peut estimer, en tenant compte de la teneur maximale en Cl^- originaire des pluies (1.6 mmol/l dans la basse vallée et 0.44 mmol/l dans la moyenne), à 1.29 $\mu\text{mol/l}$ (soit 14.0 $\mu\text{g/l}$) dans la basse vallée et 0.36 $\mu\text{mol/l}$ (soit 3.8 $\mu\text{g/l}$) dans la moyenne vallée, la concentration maximale en bore originaire des pluies.

Nous disposons des analyses chimiques d'eaux de pluies prélevées sur deux sites, Plagnol et Clamouse. Le pluviomètre Plagnol est localisé sur le bassin versant de la Vène, rivière située à l'est du fleuve Hérault, à seulement 10 km de la mer Méditerranée. Le pluviomètre Clamouse est situé à St Guilhem le Désert, sur le bassin versant de l'Hérault (au niveau des gorges de l'Hérault), à environ 70 km de la mer. Les périodes d'observation sont respectivement 2003-2004 et 2001-2004. Bien que le pluviomètre Plagnol ne soit pas situé sur notre zone d'étude, on peut estimer que la composition des pluies est similaire étant donné sa proximité avec le bassin versant de l'Hérault (<10 km). Les figures 52 et 53 présentent les teneurs en éléments majeurs et traces dans les pluies prélevées à Plagnol et Clamouse. On remarque l'importante variabilité dans le temps de la composition chimique des pluies. En effet, à Plagnol, on observe deux épisodes pluvieux, ayant lieu le 16/12/2003 et le 06/02/2004, caractérisés par des eaux fortement minéralisées avec des teneurs en Cl^- atteignant 59 mg/l. De même à Clamouse, situé pourtant à près de 70 km de la mer, on observe une forte variabilité des teneurs avec une concentration maximum en Cl^- de 16.4 mg/l.

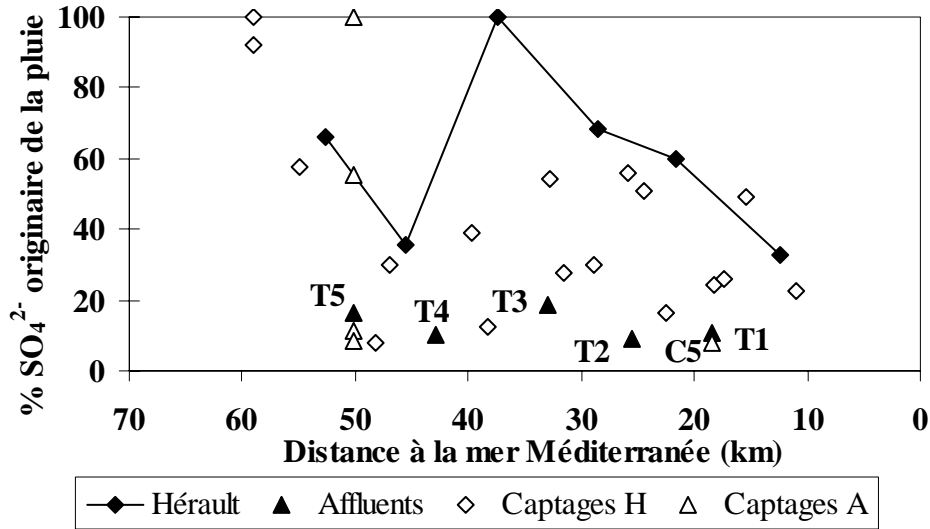


Figure 51. Pourcentage des sulfates originaires des pluies dans les échantillons du bassin versant de l'Hérault en février 2003.

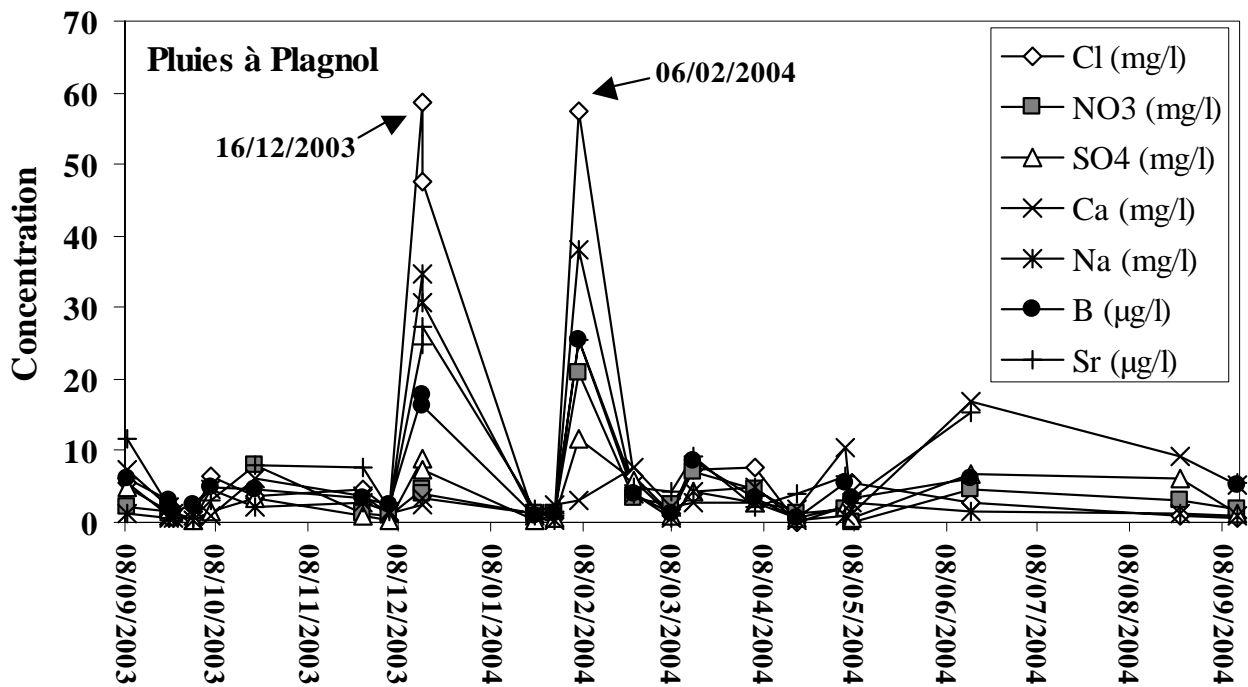


Figure 52. Teneurs en Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Na^+ , B et Sr dans les pluies tombées sur le bassin versant de la Vène sur la période 2003-2004.

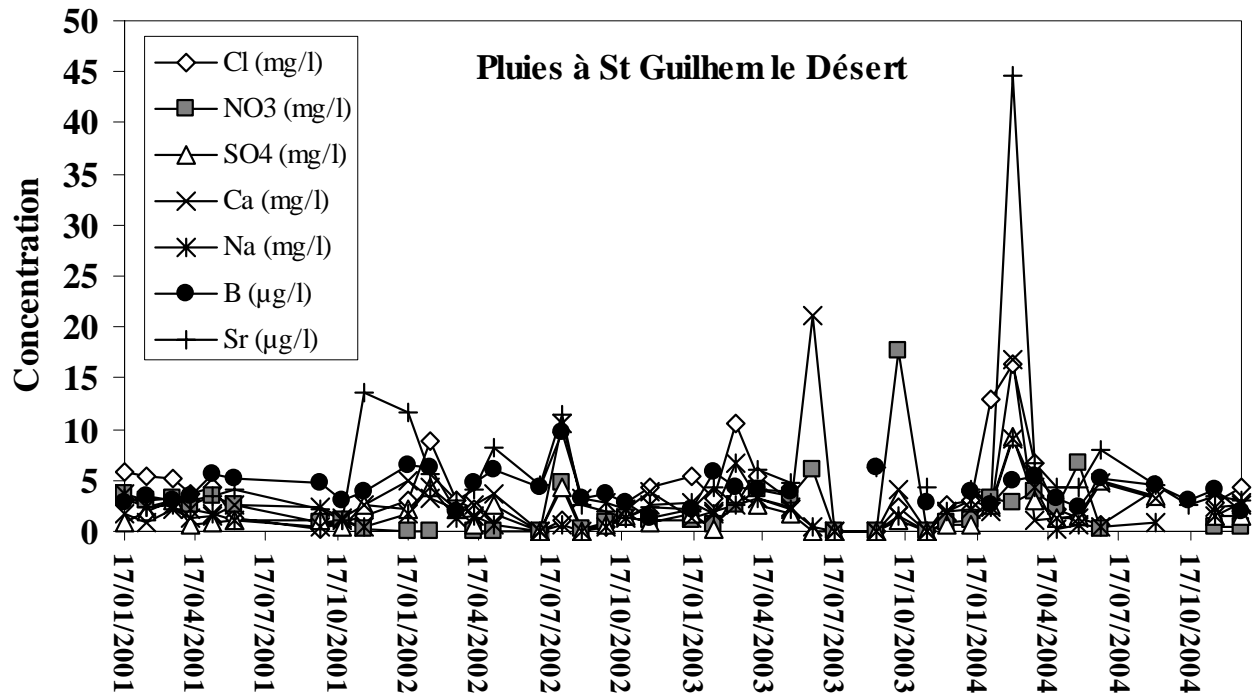


Figure 53. Teneurs en Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Na^+ , B et Sr dans les pluies tombées sur le bassin versant de l'Hérault à St Guilhem le D. sur la période 2001-2004.

Les importantes différences de composition chimique des pluies entre les deux sites révèlent la forte variabilité de la pluie dans l'espace et notamment selon la distance avec la mer Méditerranée. Ainsi, il est très difficile d'obtenir une composition de pluie moyenne. En effet, la pluie acquiert sa composition chimique par dissolution des aérosols atmosphériques qui peuvent avoir des origines diverses: naturelles (marine, terrigène...) et anthropiques. Ainsi, selon l'origine de la pluie, sa composition chimique sera variable.

En conclusion, les apports atmosphériques ne doivent pas être négligés lors de l'interprétation des résultats. La teneur maximale en Cl^- observée dans la pluie à 10 km de la mer Méditerranée est de 60 mg/l. En tenant compte du facteur d'évapotranspiration ($F_{ET}=3$), on obtient un apport maximal de 180 mg/l, ce qui est considérable comparé aux teneurs naturelles dans les eaux. De même, pour le bore, l'apport par les pluies atteint 75 $\mu g/l$. Cependant, il faut bien garder en mémoire que ces épisodes de pluies fortement minéralisées sont occasionnels.

Dans la suite, nous tiendrons compte des teneurs maximales apportées par les précipitations calculées par Petelet (1998) et présentées sur la figure 50.

3. Détermination de l'influence évaporitique sur le bassin versant de l'Hérault

La chimie des eaux du bassin versant de l'Hérault est largement influencée par les lithologies traversées et plus particulièrement par les évaporites triasiques de la partie Ouest du bassin. Nous allons dans cette partie nous attacher à mieux décrire cette influence sur les eaux du bassin de l'Hérault.

3.1. Définition et formation des évaporites

Les gisements d'évaporites correspondent à d'anciennes mers ou à de vastes lagunes, où différents sels solubles se sont déposés après évaporation de l'eau, d'où leur dénomination *évaporites*. Les matériaux déposés constituent une séquence évaporitique. L'ordre de précipitation des sels est le suivant:

- le carbonate de calcium (CaCO_3) ;
- le gypse ($\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$) ;
- l'anhydrite (CaSO_4) ;
- le sel gemme ou halite (NaCl) ;
- la sylvinite (KCl) ;
- la carnallite ($\text{KMgCl}, \text{H}_2\text{O}$).

3.2. Signature chimique des évaporites triasiques

Les évaporites présentes sur le bassin versant de l'Hérault datent du Trias, correspondant au début de l'ère secondaire. Ces dépôts évaporitiques sont apparus pendant un climat chaud et sec qui a engendré l'évaporation de la mer et ainsi laissé des couches de gypse et d'anhydrite. L'évaporation n'était à priori pas assez intense pour précipiter de l'halite. On pourrait donc penser que les chlorures n'ont pas d'origine évaporitique sur le bassin versant de l'Hérault. Il convient tout de même de s'en assurer afin d'écarter cette origine pour les chlorures.

Une étude effectuée par Mandia en 1991 visait à caractériser la typologie des aquifères évaporitiques du Trias dans le bassin Lémanique du Rhône (Mandia, 1991). Cette étude a montré que les gypses marquent très nettement l'empreinte chimique des eaux, qui sont alors composées de 50 à 90% de SO_4^{2-} (teneur moyenne = 1041 mg/l) et de Ca^{2+} (teneur moyenne = 419 mg/l). De plus, le **strontium** s'est révélé être un élément marqueur des gypses, au même titre que les sulfates et le calcium. Il est notamment lié à la présence de minéraux de célestite (SrSO_4) caractéristiques des conduits gypseux. Le marquage significatif des gypses sur l'eau a en outre été confirmé par la découverte d'éléments en trace caractéristiques de cette roche : il s'agit surtout de Rb, Ni, Cu, Sc et Y. D'autres éléments comme Al ou Li semblent provenir du karst carbonaté ou encore des argiles souvent présentes comme matériau de remplissage

des microdiscontinuités des gypses. Ainsi, pour résumer, les gypses sont caractérisés par un marquage fort sur SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Sr, K^+ , Rb, Ni, Cu et les anhydrites sur SO_4^{2-} , Rb, Ca^{2+} , Sr, K^+ , Ba, Ni, Cu.

Le magnésium est aussi un marqueur des évaporites en raison de la présence d'aquifères calcaréo-dolomitiques associés au karst gypseux et de l'existence de minéraux magnésiens dans les gypses (Mandia, 1991).

3.3. Evolution spatiale des éléments ou rapports d'éléments caractéristiques des évaporites

3.3.1 Les sulfates

Les sulfates dans les eaux du bassin versant de l'Hérault peuvent avoir une double origine : naturelle et/ou anthropique. Naturellement, ils existent dans de nombreux minéraux dont la barytine (BaSO_4), la célestite (SrSO_4), l'epsomite ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) et le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Ils peuvent aussi provenir de l'oxydation des sulfures présents dans les minéraux sulfurés tels que la pyrite, que l'on peut retrouver dans les roches granitiques ou les schistes au nord du bassin. Les sulfates peuvent avoir une origine atmosphérique notamment via les embruns marins provenant de la mer Méditerranée (cf. paragraphe 3).

Parallèlement à leur origine naturelle, les sulfates peuvent être apportés dans l'eau par l'activité humaine, notamment l'agriculture. Des produits à base de sulfates servent en effet à la fabrication de fongicides, insecticides dont la fameuse « bouillie bordelaise », composée de sulfate de cuivre, et utilisée en viticulture pour combattre le « mildiou ». Les sulfates sont également largement utilisés sous forme d'engrais viticoles. De plus, comme on l'a vu au chapitre 4.1, les sulfates sont aussi rejetés par les effluents de station d'épuration en raison de leur utilisation dans les lessives.

Ainsi, pour résumer, sur le bassin versant de l'Hérault, les sulfates peuvent provenir de :

- la dissolution de minéraux sulfatés (gypse, anhydrite, barytine, célestite) ;
- l'oxydation des sulfures;
- la viticulture avec notamment l'emploi de sulfate de cuivre comme fongicide ou de sulfate de potasse comme engrais ;
- l'apport par les embruns maritimes ;
- les eaux usées.

Les sulfates sont peu abondants dans les deux premiers compartiments du bassin versant de l'Hérault (fig. 54). Par contre, on les retrouve à de fortes concentrations dans la plaine alluviale et surtout au niveau des affluents (T1 et T2), caractérisés par des teneurs supérieures à 150 mg/l. Il est difficile de déterminer avec certitude l'origine de ces fortes teneurs en sulfates. En effet, bien que drainant des dépôts évaporitiques, ces deux affluents

sont localisés dans une zone relativement proche de la mer Méditerranée soumise à une viticulture importante. De plus, des dépôts de barytine contenant de la pyrite ont aussi été recensés dans la partie ouest du bassin pouvant ainsi contribuer à l'apport de sulfates dans les eaux (fig. 55). Comme les eaux de surface, certains captages, C15, C17, C5 présentent des teneurs importantes en sulfates avec 120, 122 et 208 mg/l respectivement.

La correction des entrées atmosphériques sur les teneurs en sulfates (cf. paragraphe 3) montre qu'ils sont majoritairement d'origine lithologique (évaporites, barytine, célestite) ou anthropique (fertilisants, fongicides, eaux usées). Au niveau des affluents T1 et T2, 80 % des sulfates ne sont pas originaires des entrées atmosphériques.

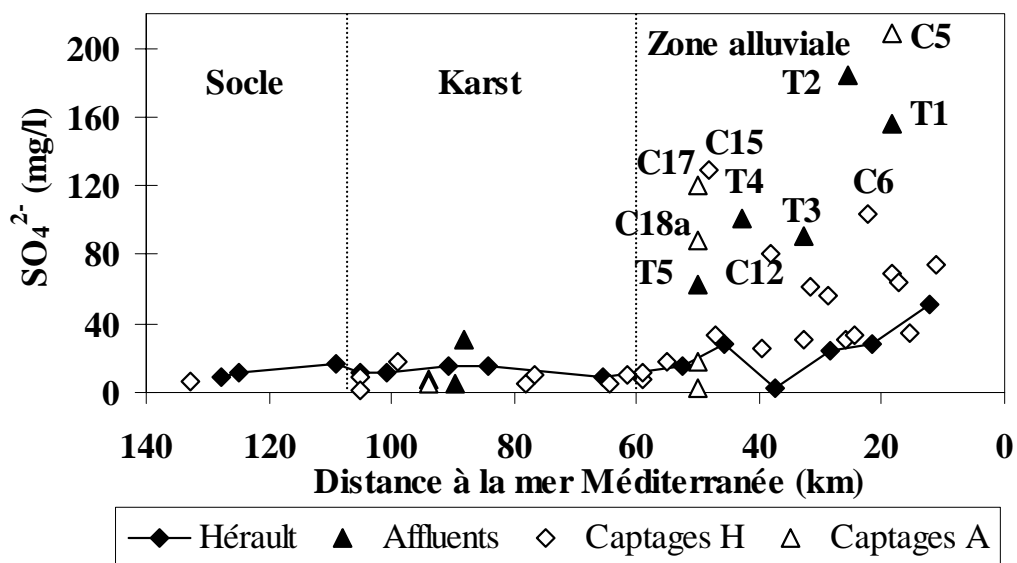


Figure 54. Profils des sulfates le long du bassin versant de l'Hérault en février 2003.

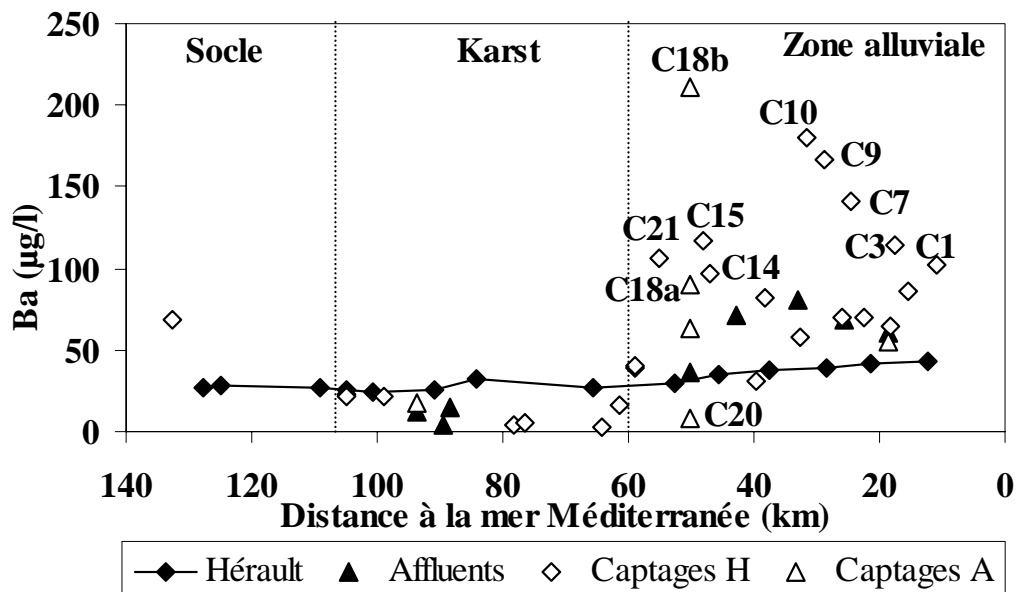


Figure 55. Profils du baryum ($\mu\text{g/l}$) le long du bassin versant de l'Hérault en février 2003.

3.3.2 Le calcium

Le calcium est le cation dominant dans la grande majorité des eaux de surface. Il est libéré par l'altération de 3 types de roches : les alumino-silicates et silicates, les carbonates (calcite, dolomite) et les sulfates (gypse et anhydrite).

Sur l'Hérault (fig. 56), les teneurs en calcium sont faibles en amont du bassin, lorsqu'il draine le socle primaire. Il y a augmentation de la concentration en aval de la confluence de l'Arre (entre H13 et H12), affluent drainant des carbonates. Ensuite, lors de la traversée de la zone karstique, les teneurs en calcium augmentent progressivement en raison de l'apport de Ca^{2+} par les affluents drainant des bassins carbonatés (Lamalou, Buèges). Dans la zone alluviale, les teneurs en Ca^{2+} se stabilisent ou augmentent légèrement après les confluences avec les affluents présentant des teneurs plus élevées. Les concentrations en Ca^{2+} de l'Hérault restent toujours inférieures à 100 mg/l. Les teneurs les plus importantes sont observées sur les affluents ou certains captages. Elles peuvent être attribuées au drainage du gypse et de l'anhydrite mais aussi au lessivage des dépôts du Miocène constituant le substrat d'ensemble de la vallée de l'Hérault et constitués de molasse sableuse ou calcaire.

Nous avons reporté les échantillons dans un diagramme SO_4^{2-} en fonction de Ca^{2+} (fig. 57). On distingue deux groupes. Le premier, composé des échantillons des deux premiers domaines (socle et karst), est caractérisé par de faibles teneurs en sulfates (<0.2 mmol/l soit 19 mg/l) et des concentrations en Ca^{2+} variant entre 0.2 et 2.7 mmol/l (soit entre 8 et 108 mg/l). L'augmentation de teneurs en Ca^{2+} peut être attribuée au passage dans la zone karstique. Ensuite, à partir de ce point ($\text{SO}_4^{2-}=0.2$ mmol et $\text{Ca}^{2+}=2.7$ mmol/l), on note une augmentation des teneurs en sulfates et en calcium dans les mêmes proportions (pente de 1) pour les échantillons de la zone alluviale. Cette augmentation semble liée à la dissolution de gypse (CaSO_4) ou d'anhydrite ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) révélant l'importante contribution évaporitique. Cependant, les sulfates apportés par la viticulture sont neutralisés par de la chaux, on peut alors se demander si le rapport est le même et si la distinction entre les deux origines est possible. Les échantillons les plus marqués par le calcium et les sulfates sont C5, T1 et T2. Notons que ces sites sont situés dans une zone agricole intense.

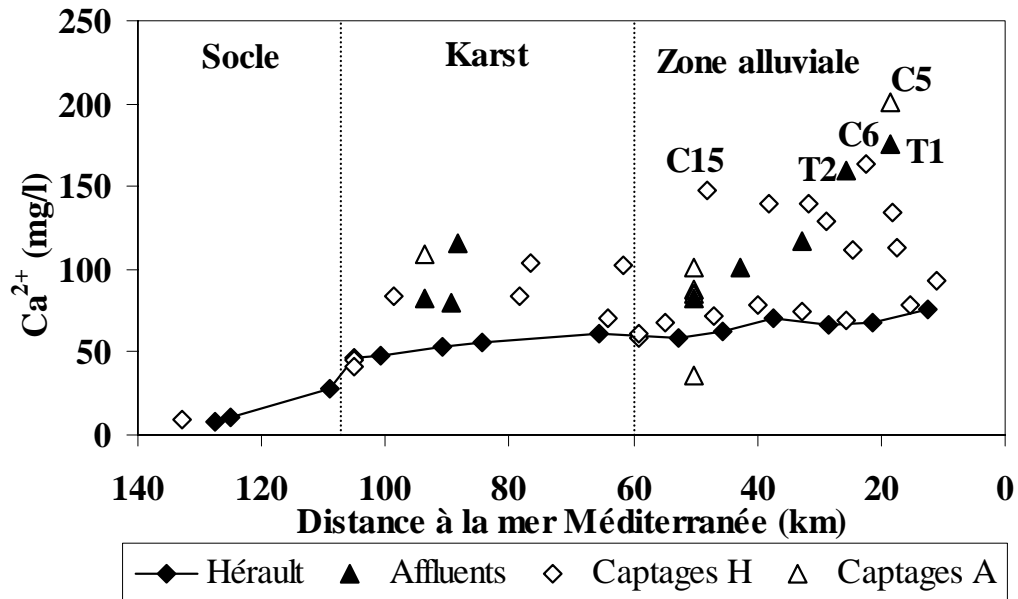


Figure 56. Profil de Ca^{2+} le long du bassin versant de l'Hérault en février 2003.

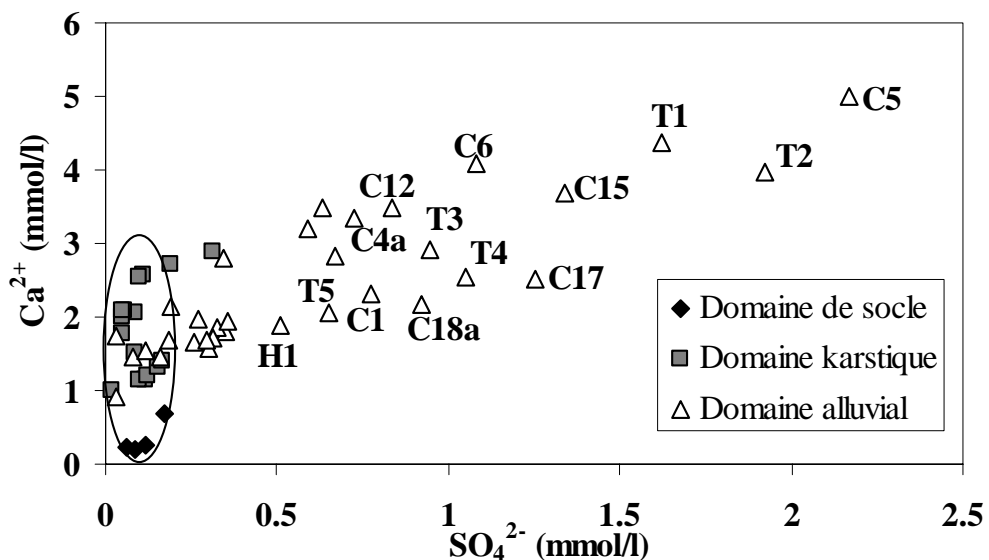


Figure 57. Ca^{2+} en fonction de SO_4^{2-} dans les eaux du bassin versant de l'Hérault en février 2003.

3.3.3 Le magnésium

Le magnésium provient de l'altération et de la dissolution des minéraux carbonatés (dolomite, magnésite, calcite magnésienne). Les eaux présentant un temps de séjour souterrain élevé peuvent aussi s'enrichir en magnésium au détriment du calcium par échange cationique sur des minéraux argileux. Dans les roches cristallines, l'altération des silicates magnésiens peut aussi libérer du magnésium. Enfin, le Mg^{2+} peut être présent dans les évaporites en raison de la présence d'aquifère calcaréo-dolomitiques associés au karst gypseux et à l'existence de minéraux magnésiens dans les gypses (Mandia, 1991). Il pourrait s'agir d'epsomite ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), de dolomite ($CaMg(CO_3)$), de magnésite ($MgCO_3$) ou

encore de minéraux argileux.

Les teneurs en Mg^{2+} sont faibles dans le premier compartiment du bassin avoisinant les 4 mg/l (fig. 58). Lors du passage dans la zone karstique, les teneurs augmentent pour atteindre 13 mg/l. Notons que les sources karstiques et les affluents du domaine karstique ont des teneurs en Mg^{2+} similaires à l'Hérault. Les affluents et la majorité des captages de la zone alluviale présentent de fortes concentrations en Mg^{2+} pouvant atteindre 55 mg/l (C6). Ces fortes teneurs dans certains captages peuvent être liées à un temps de séjour plus important au contact de minéraux argileux. La forte concentration en Mg^{2+} observée dans C18b (46 mg/l) est certainement due au drainage de calcaires dévoniens affectés par une forte dolomitisation. La Dourbie (T4) est l'affluent exhibant la plus forte concentration en raison du drainage du cirque de Mourèze, composé de dolomies du Jurassique moyen et supérieur.

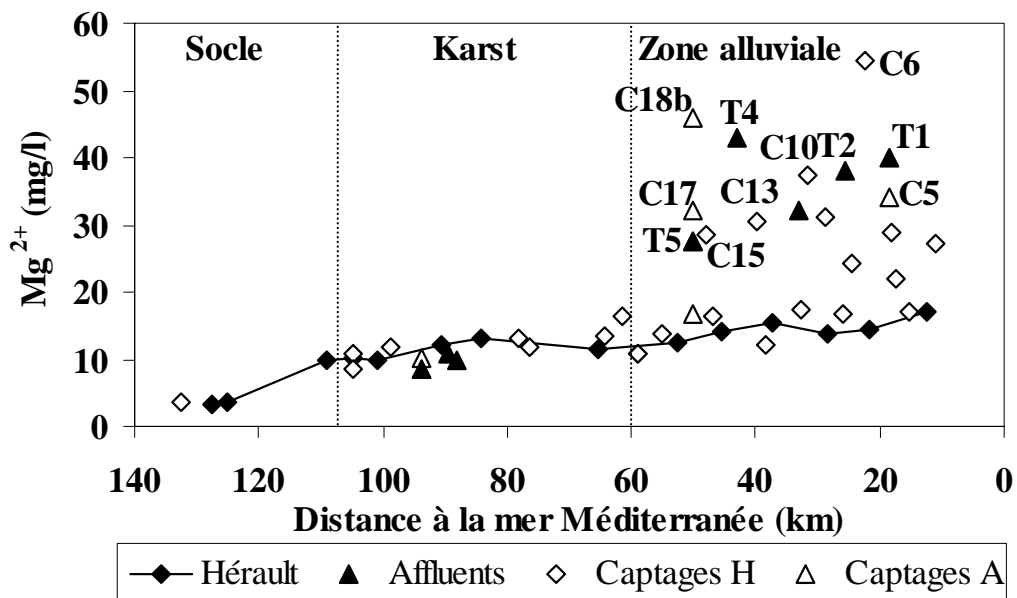


Figure 58. Profil de Mg^{2+} le long du bassin versant de l'Hérault en février 2003.

3.3.4 Le strontium, le rubidium et le lithium

Comme l'a précisé Mandia (1991), Sr et Rb sont les 2 éléments traces caractéristiques des dépôts évaporitiques. Le strontium est présent naturellement dans l'environnement essentiellement sous deux formes, la strontianite ($SrCO_3$) et la célestite ($SrSO_4$). Sr^{2+} peut également se substituer à Ca^{2+} dans les roches carbonatées et sulfatées en raison de la similitude de leur rayon ionique (Mathess, 1982). Le strontium est particulièrement abondant dans les roches évaporitiques sous la forme de célestite. Il est également intégré en faible quantité dans le réseau des carbonates et il est peu adsorbé sur les argiles (Hsissou, 1996).

Le rubidium est particulièrement abondant dans les roches silicatées. Il est souvent incorporé dans les minéraux pélitiques, notamment dans les feldspaths potassiques et les micas (Dematteis, 1995). De plus, Mandia (1991) a montré que Rb coexiste avec Sr dans les gypses. Li est aussi un marqueur potentiel des évaporites puisqu'il est présent essentiellement dans les minéraux silicatés et évaporitiques (Huh et al., 1998). Li peut provenir de la dissolution des évaporites, des granites et des pegmatites. Des concentrations anormales en Li peuvent également être liées à une élévation de la température (eaux thermales). Comme la substitution du Ca^{2+} et Mg^{2+} par Li^{2+} est difficile dans les minéraux carbonatés, sa présence dans les carbonates peut être liée à la fraction argileuse et détritique présente dans les carbonates (El Achheb et al., 2003).

Les figures 59, 60 et 61 représentent les profils de Sr, Rb et Li le long du bassin versant de l'Hérault en février 2003.

Les concentrations en Sr sont faibles dans les deux premiers compartiments du bassin sauf pour le Lamalou (T6), exhibant une teneur élevée en Sr (951 $\mu\text{g/l}$). Le Lamalou prend sa source dans le Causse de l'Hortus caractérisé par des formations marno-calcaires du Valangien inférieur présentant des gisements stratiformes de célestite.

Lors du passage dans la zone alluviale, les concentrations en Sr de l'Hérault augmentent de 78 $\mu\text{g/l}$ à 151 $\mu\text{g/l}$ après la confluence avec la Lergue (T5). En effet, cet affluent, caractérisé par une teneur très élevée en Sr (518 $\mu\text{g/l}$), draine une importante ceinture triasique localisée en amont de son bassin. Les captages situés dans la nappe alluviale de la Lergue (C18a et C17) présentent des teneurs proches de cette dernière, indiquant une probable réalimentation de ces captages par la rivière. Les deux affluents les plus au sud (T1 et T2) ainsi que quelques captages (C4a, C5, C6, C13, C15), présentent également des concentrations élevées en Sr autour de 300-400 $\mu\text{g/l}$.

Les concentrations en Rb sont faibles dans le bassin versant de l'Hérault avoisinant le $\mu\text{g/l}$. On observe une augmentation de la concentration dans l'Hérault à la sortie du socle (H12), en raison du drainage des granites riches en Rb. Dans la zone alluviale, un groupe se distingue fortement avec des concentrations en Rb comprises entre 2 et 3.3 $\mu\text{g/l}$. Il s'agit des sites du bassin versant de la Lergue (T5, C17, C18a, C18b, C20) ainsi que C15 et C13. Comme on l'a précisé précédemment, le Rb provient majoritairement des argiles et est notamment associé aux argiles gypseuses du Trias ainsi qu'aux pelites du bassin permien de Lodève. Cependant, Rb a aussi une origine anthropique via les eaux usées et peut être un marqueur d'une contamination anthropique (cf. chapitre 4.1).

Des expériences de lessivage effectuées par Petelet (1998) sur différents types de sol prélevés sur le bassin versant de la Peyne, ont montré que dans cette zone, le Sr est majoritairement apporté par le lessivage des dépôts datant du Miocène et dans une moindre

mesure du Trias et que Rb est lui majoritairement apporté par le lessivage des roches triasiques. Ainsi, il est possible d'attribuer les fortes teneurs en Sr observées dans la zone alluviale (T1, T2, C4a, C5, C6, C13, C15) en partie au lessivage des dépôts argileux du Miocène, constituant le substrat d'ensemble de la vallée de l'Hérault.

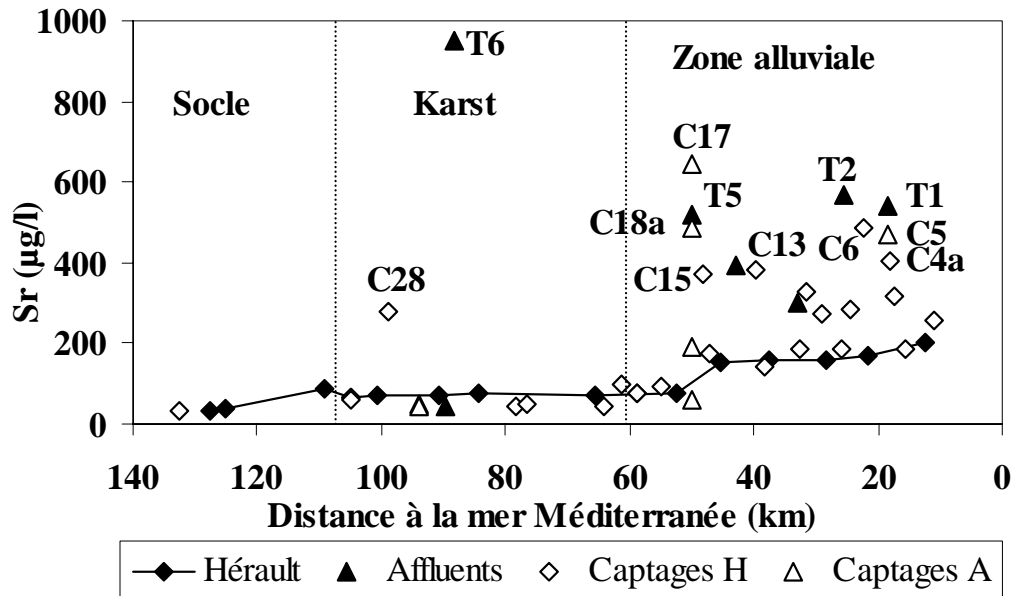


Figure 59. Profil de Sr le long du bassin versant de l'Hérault en février 2003.

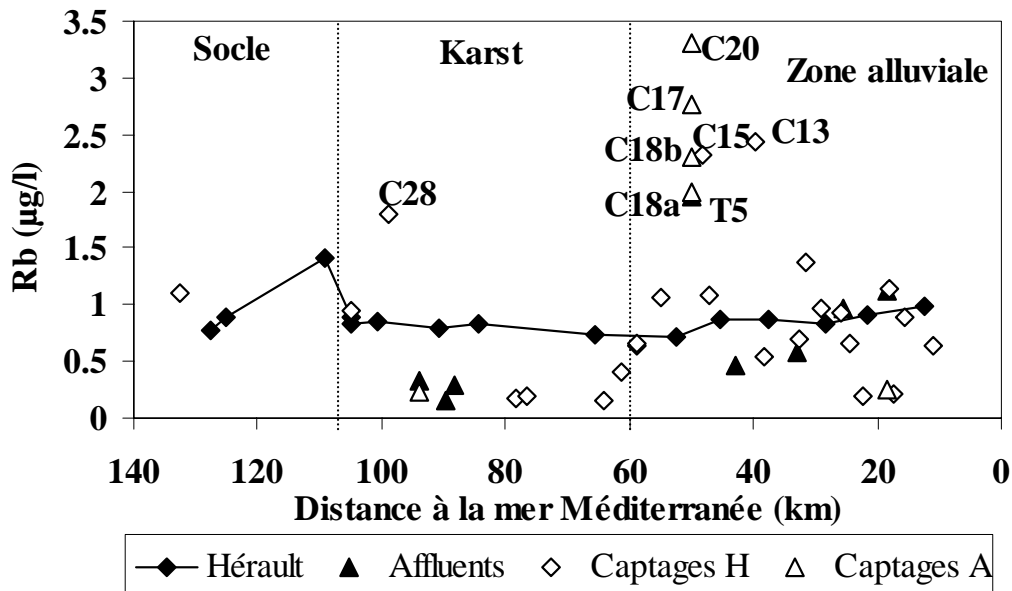


Figure 60. Profil de Rb le long du bassin versant de l'Hérault en février 2003.

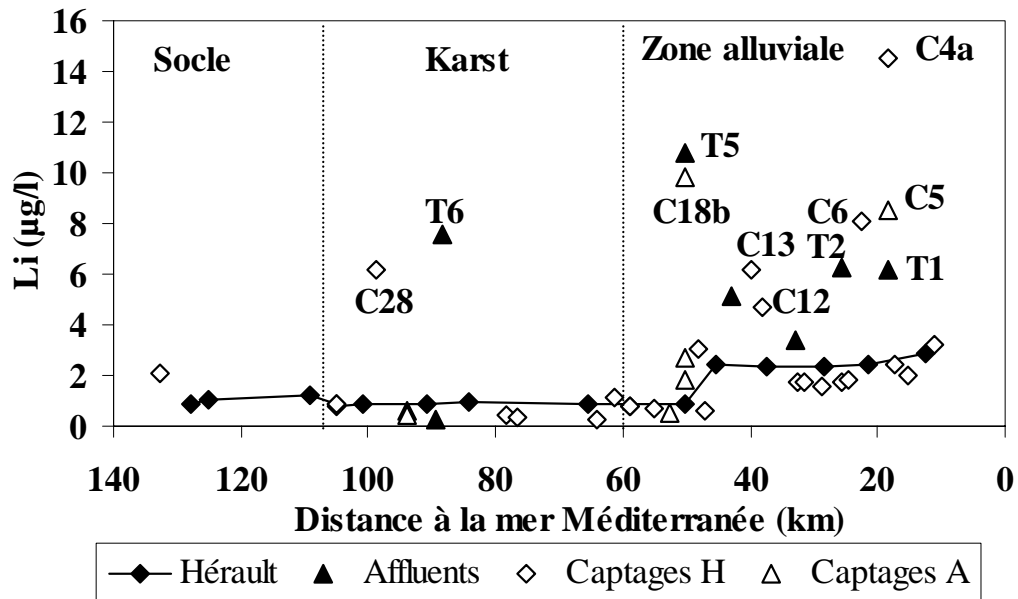


Figure 61. Profil de Li le long du bassin versant de l'Hérault en février 2003.

Les teneurs en lithium sont faibles dans les deux premiers compartiments du bassin versant de l'Hérault. Elles sont inférieures à 1 µg/l jusqu'à la confluence avec la Lergue. On remarque deux sites présentant des teneurs plus élevées en Li, C28 et T6, certainement à relier au drainage des calcaires datant du Valanginien à niveaux marneux.

Au niveau de la plaine alluviale, certains sites présentent des concentrations en Li pouvant atteindre 14.5 µg/l (C5). La Lergue (T5) ainsi que la source C18b exhibent des teneurs en Li autour de 10 µg/l. Quelques affluents (T1, T2) ainsi que certains captages (C5, C6, C12 et C13) présentent des teneurs importantes en Li variant entre 4.7 µg/l (C12) et 8.5 µg/l (C5).

Pour conclure, la Lergue (T5) et sa nappe alluviale (C17, C18a) semblent fortement marquées par la signature des évaporites. En effet, ces sites sont caractérisés par des teneurs importantes en Sr (avec respectivement 518 µg/l, 647 µg/l et 487 µg/l) et en Rb (avec respectivement 1.96 µg/l, 2.8 µg/l et 2.3 µg/l) qui d'après Mandia (1991) sont caractéristiques de la présence d'évaporites. De plus, la concentration en Li de la Lergue est élevée (10.8 µg/l) renforçant cette hypothèse. Cependant, ces éléments peuvent être aussi originaire du bassin permien. Il faut donc rester prudent.

Les teneurs importantes en Sr et Rb retrouvées dans la partie amont du bassin notamment C4a, C5, C6, C12, C13 peuvent être reliées aux dépôts datant du Miocène ou à des passées argileuses au sein de la nappe alluviale, comme supposée par Weng et al. (2001). Cependant, la contribution évaporitique ne doit pas être écartée même si ces captages ne sont pas localisés dans ces formations. En effet, certains d'entre eux (C5) sont localisés dans la

nappe d'accompagnement de la Thongue qui coule sur des formations triasiques.

Le captage C18b présente aussi des teneurs élevées en Li et Rb. Les formations aquifères à l'origine de la source sont attribuées au Dévonien qui affleure largement à l'ouest sous forme de dolomies plus ou moins gréseuses et de calcaires. Localement, l'aquifère est recouvert par des niveaux de tuf et des formations discordantes du Trias pouvant expliquer les teneurs importantes en Rb et Li.

Les deux affluents les plus au sud, la Peyne et la Thongue, semblent aussi subir une forte influence évaporitique. En effet, ces sites sont caractérisés par des teneurs importantes en sulfates, calcium, magnésium, strontium et dans une moindre mesure lithium.

Pour conclure, malgré les données disponibles, il semble difficile d'identifier l'influence évaporitique sur le bassin versant de l'Hérault en raison de sa complexité géologique et des nombreuses origines possibles des différents éléments. Il est complexe de raisonner en terme de concentrations car cela dépend de nombreux facteurs et tout particulièrement du débit en ce qui concerne les eaux de surface.

Si on ramène les concentrations de la Lergue, de la Peyne et de la Thongue en terme de flux spécifique (tab. 21), on constate que la Lergue contribue majoritairement aux concentrations en SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr, Rb et Li. On observe aussi que la Peyne et la Thongue contribuent presque autant pour les sulfates mais beaucoup moins pour les éléments traces indiquant peut-être un apport de sulfates par d'autres sources.

Bassin versant	Taille	Débit	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	Sr	Rb	Li
			mg/s/km ²			μg/s/km ²		
Lergue	410 km ²	2.4 ^a m ³ /s	479	161	367	3034	11.5	63.1
Peyne	122 km ²	0.2 ^b m ³ /s	261	62	303	930	1.6	10.2
Thongue	156 km ²	0.3 ^b m ³ /s	337	77	300	1041	2.1	11.9

Tableau 21. Flux spécifique dans la Lergue, la Peyne et la Thongue. a : débit à Lodève mesuré par le RNDE, b : valeur moyennée sur plusieurs mesures.

Pour évaluer plus précisément l'influence évaporitique sur le bassin versant de l'Hérault, nous proposons d'utiliser le rapport Sr/Ca.

3.3.5 Le rapport Sr/Ca

Le rapport Sr/Ca varie selon le type de formations lithologiques traversées (Meybeck, 1986) et permet notamment de faire la distinction entre le strontium provenant des carbonates et celui provenant des évaporites. Il est caractéristique de l'évaporite du site lorsqu'il excède 1‰ (eq/eq) (Bakalowicz, 1998). Meybeck (1986) indique que le rapport Sr/Ca (‰) est au alentour de 5-6 pour les granites, gneiss, micaschistes, basaltes, proche de 1.5 pour les roches sédimentaires non évaporitiques (argiles par exemple), vers 0.7 pour les roches carbonatées seules et enfin aux alentours de 10 pour les évaporites triasiques. Ce rapport peut varier, il est de 3 pour le Trias de Provence ou de 10 pour les évaporites du Trias lorrain et alpin.

Sur le bassin versant de l'Hérault (fig. 62), le rapport Sr/Ca est proche de 1.5‰ dans le domaine du socle puis décroît à l'entrée du domaine karstique pour se stabiliser autour de 0.6, ce qui est en accord avec le rapport donné par Meybeck (1986) pour les roches carbonatées (Sr/Ca=0.7). Dans la zone alluviale, le rapport augmente, notamment après la confluence avec la Lergue. En effet, cet affluent ainsi que les deux captages localisés dans sa nappe alluviale (C18a, C17), sont caractérisés par un rapport Sr/Ca plus important, proche de 3‰ (2.90, 2.93 et 2.55 respectivement). De plus, T4, C13 ainsi que T2 et dans une moindre mesure T1 sont caractérisés par un rapport Sr/Ca plus élevé que dans les autres échantillons (avec respectivement 1.8, 2.2, 1.6 et 1.4‰).

Pour conclure, il semblerait que sur le bassin versant de l'Hérault, la Lergue et sa nappe alluviale sont les plus marquées par la signature des évaporites triasiques.

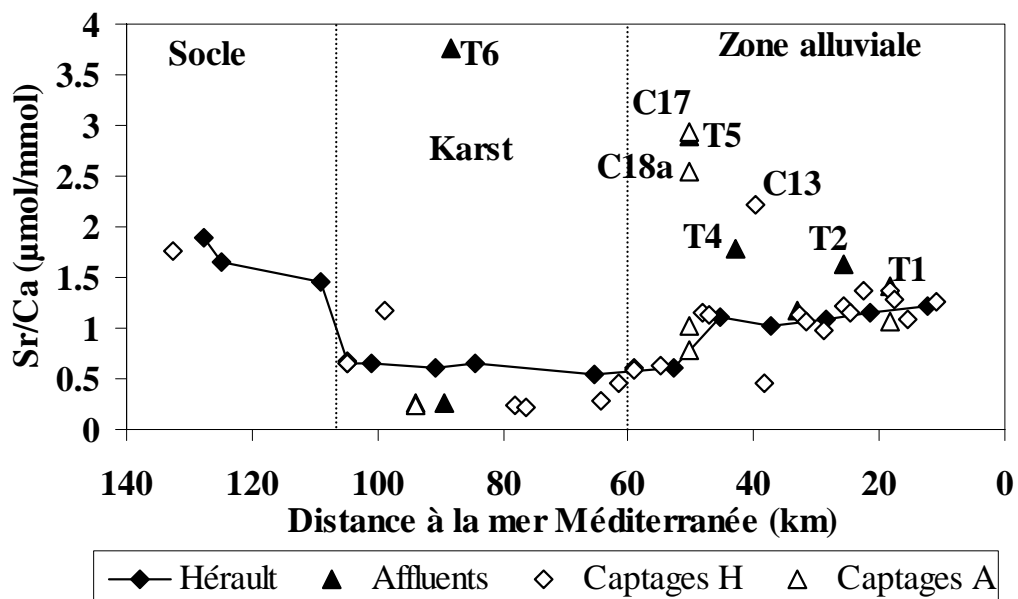


Figure 62. Rapport Sr/Ca dans les eaux du bassin versant de l'Hérault en février 2003.

Dans la suite de la discussion, la Lergue et sa nappe alluviale seront considérées comme le pôle évaporite en terme de signature chimique. Cependant, il faut rester prudent notamment concernant les deux affluents les plus au sud, la Peyne et la Thongue qui sont aussi fortement marqués par les évaporites.

3.3.6 Le rapport SO_4/Sr

Si on s'intéresse au rapport SO_4/Sr (mmol/ μ mol) dans les échantillons du bassin versant de l'Hérault (fig. 63), on remarque que les 3 sites qui présentent le rapport le plus élevé (C15, C12 et C5) sont ceux dont une contamination par les pesticides a été mise en évidence par la DDASS (Partie 3, paragraphe 8.3.3). De plus, le pôle évaporitique est caractérisé par un rapport SO_4/Sr faible. Il est donc possible qu'un rapport SO_4/Sr important reflète la présence de sulfates d'origine agricole. Cependant, il faut rester prudent car le lessivage de schistes peut apporter des sulfates (présence de pyrites) dans l'eau et pas de strontium, se traduisant donc également par un rapport SO_4/Sr élevé.

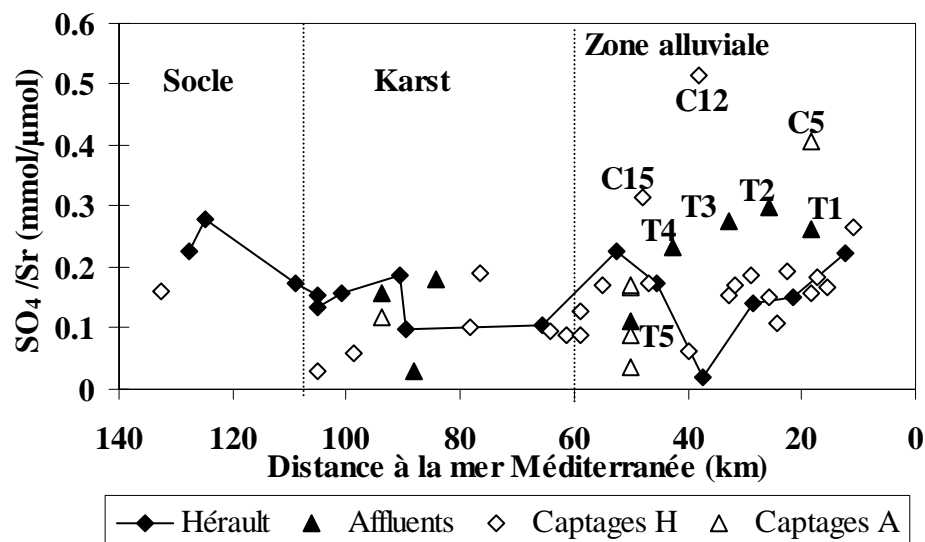


Figure 63. Rapport SO_4/Sr en février 2003.

Nous avons reporté les échantillons du domaine alluvial dans un diagramme Sr/Ca en fonction de SO_4/Sr (fig. 64). Nous voyons clairement 2 pôles bien distincts. Le premier, le pôle évaporite, est caractérisé par un rapport Sr/Ca élevé et un rapport SO_4/Sr faible. Le second est caractérisé par un rapport Sr/Ca faible et un rapport SO_4/Sr élevé. Il semble que nous pouvons considérer ce second pôle comme le pôle agricole.

On remarque que les affluents de l'Hérault sont situés entre le pôle évaporite et le pôle agricole montrant la contribution des évaporites mais aussi l'influence anthropique sur ces sites.

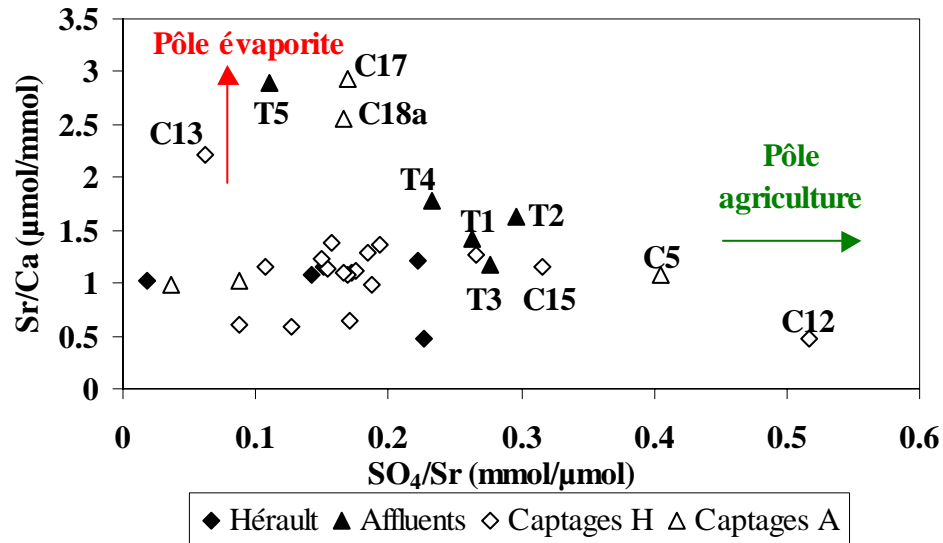


Figure 64. Echantillons du domaine karstique et alluvial dans un diagramme Sr/Ca en fonction de SO₄/Sr.

3.4. Suivi mensuel de la Lergue

Afin de mieux caractériser le pôle évaporite, nous avons entrepris un suivi mensuel sur la Lergue de février 2004 à janvier 2005 (fig. 65). Les concentrations des éléments sont reportées en fonction du débit de la rivière (fig. 66).

D'une manière générale, les concentrations diminuent avec l'augmentation du débit à l'exception de l'uranium. En effet, la concentration en U décroît lors d'une faible augmentation de débit puis, lorsque le débit dépasse les 5 m³/s, elle augmente pour atteindre une valeur largement supérieure à la valeur en étiage (13.2 μg/l en hautes eaux contre 8.2 μg/l en étiage). Un important gisement uranifère est présent dans le bassin de Lodève et on peut supposer que, lors d'un débit suffisamment important, il y a mobilisation de l'uranium. Il semblerait que le comportement de Na⁺ soit similaire. Or, le bassin de Lodève est constitué d'argiles et de pélites riches en sodium. On peut donc faire l'hypothèse que les éléments dont la concentration augmente avec le débit proviennent du lessivage du bassin permien. Par contre, les éléments dont la concentration diminue avec le débit, c'est-à-dire Rb, Li, Sr, Mg²⁺ et Ca²⁺ proviennent d'apports souterrains que l'on peut relier aux évaporites triasiques.

Le comportement des sulfates est plus erratique semblant tout de même diminuer avec le débit. En période d'étiage (0.93 m³/s), les concentrations en sulfates atteignent 126 mg/l dans la Lergue. Ces fortes variations confirment qu'il est difficile de raisonner en terme de concentrations pour caractériser le pôle évaporite. On remarque de plus que le rapport Sr/Ca diminue légèrement avec le débit indiquant une diminution de la contribution évaporitique qui reste tout de même significative, même en période de hautes eaux (Sr/Ca > 2).



Figure 65. La Lergue au point de prélèvement T5 (décembre 2004).

Afin d'évaluer la contribution anthropique sur le pôle évaporite, nous nous intéressons à l'évolution de plusieurs marqueurs des eaux usées tels que le bore, les chlorures, les nitrates et l'anomalie de Gd en fonction du débit (fig. 67 et 68).

Les concentrations en bore dans la Lergue décroissent en fonction du débit. C'est un comportement caractéristique d'un apport ponctuel que l'on peut relier soit à la contribution évaporitique soit à un apport d'eaux usées. La concentration maximale en bore observée dans la Lergue est de 70 mg/l. Pour écarter la seconde origine (apport de bore par les eaux usées), on considère les autres traceurs des eaux usées, c'est-à-dire les chlorures, nitrates et l'anomalie de gadolinium. Dans la Lergue, les teneurs en chlorures ne sont pas corrélées avec le débit. Les concentrations sont relativement faibles, comprises entre 5.0 et 14.6 mg/l, reflétant certainement une origine atmosphérique comme le suggère leurs concentrations proches de celles attribuées aux apports atmosphériques (15.7 mg/l). L'absence de chlorures d'origine anthropique reflète l'absence probable d'impact anthropique et donc une origine majoritairement naturelle du bore par lessivage d'évaporites.

Les concentrations en nitrates augmentent légèrement avec le débit indiquant leur origine superficielle (lessivage des sols cultivés). On remarque ponctuellement des pics de nitrates (14.5 mg/l).

L'anomalie de Gd dans la Lergue est comprise entre 1.1 et 1.3. C'est une anomalie relativement faible renforçant l'hypothèse d'un impact anthropique négligeable.

Pour conclure, la Lergue est relativement préservée de l'impact anthropique et représente donc la signature du pôle évaporitique seul.

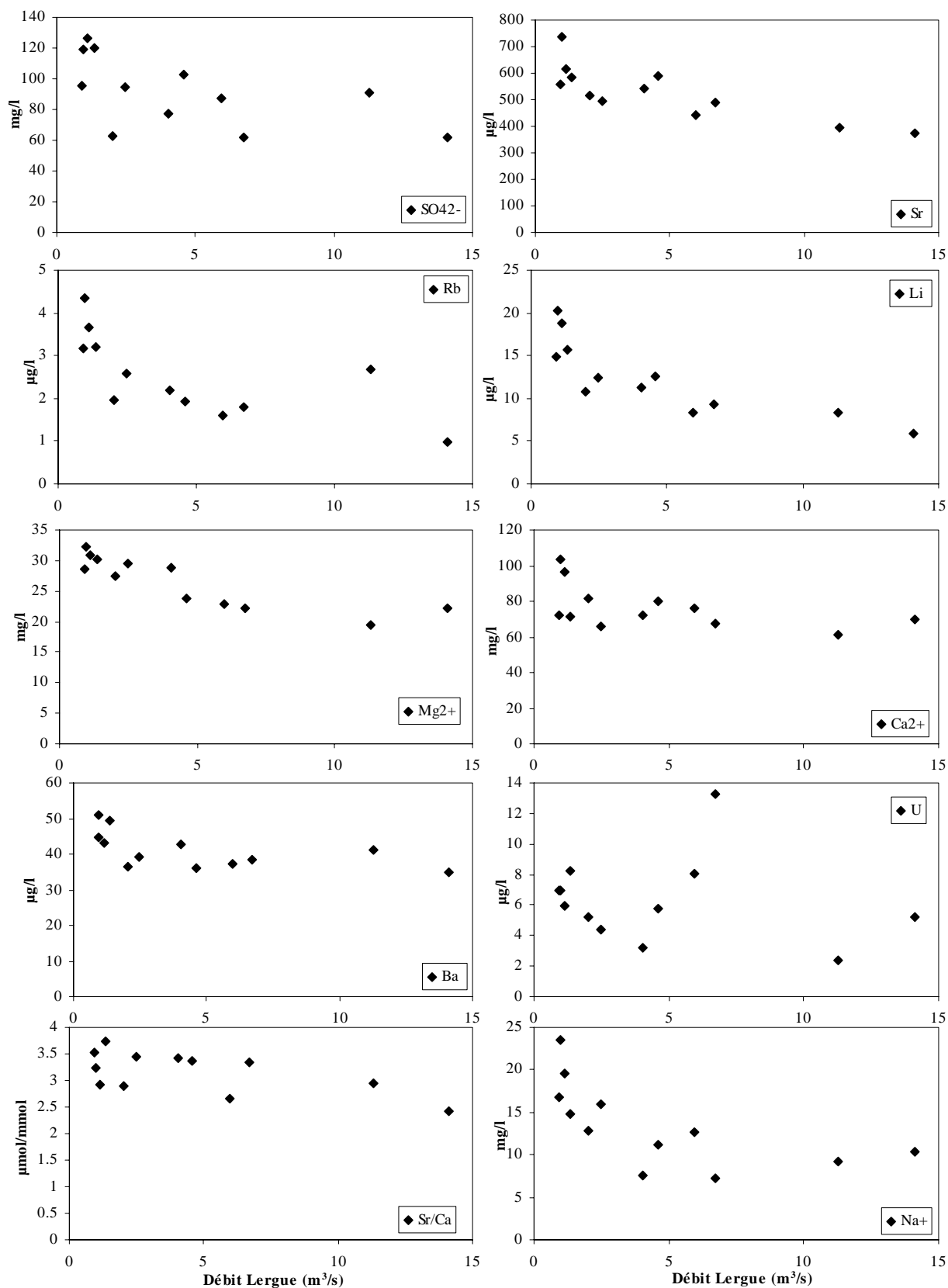


Figure 66. Evolution des concentrations en SO_4^{2-} , Sr, Rb, Li, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba, U, Sr/Ca et Na^+ en fonction du débit de la Lergue.

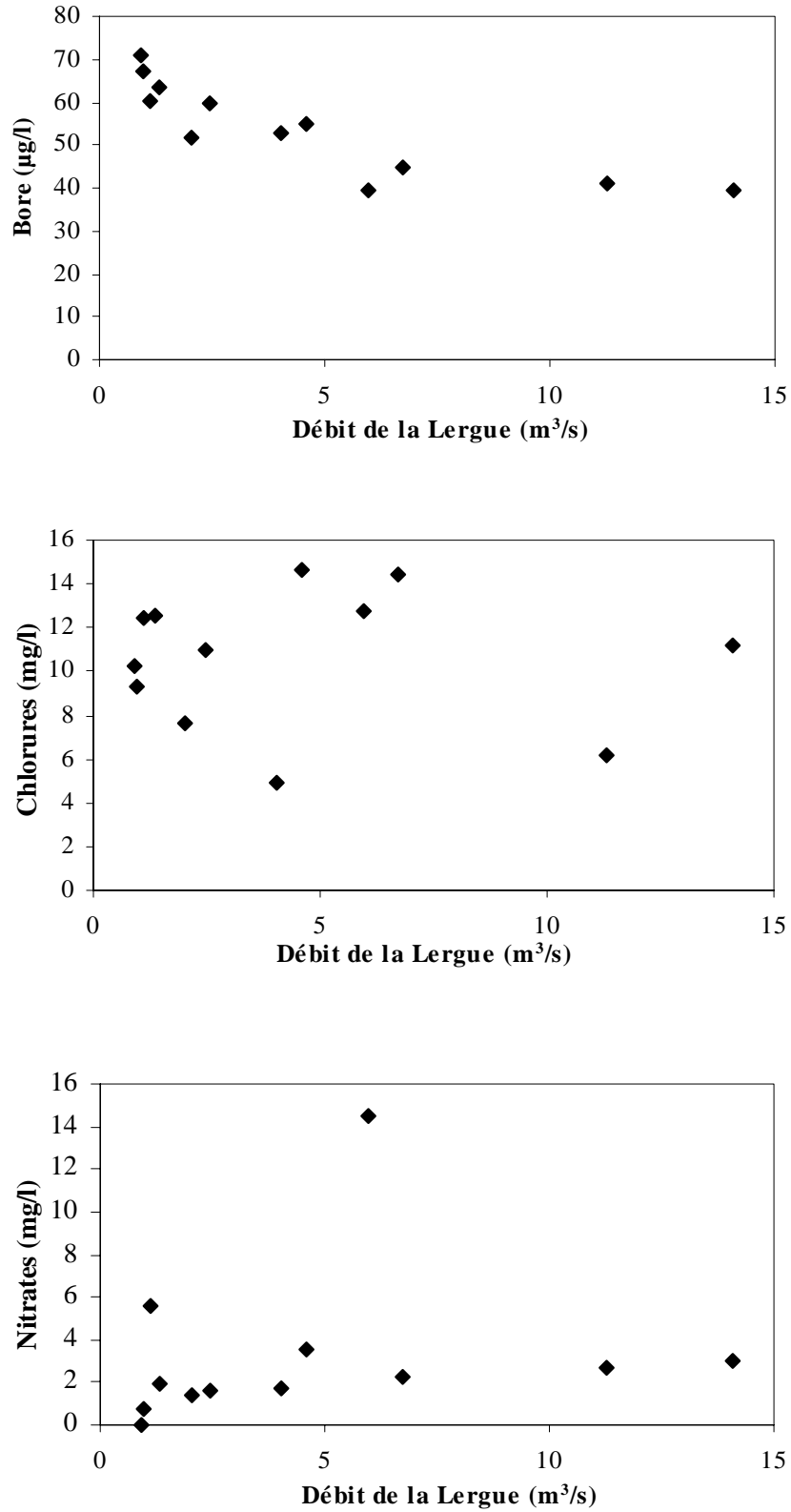


Figure 67. Evolution de la concentration en bore, chlorures et nitrates dans la Lergue en fonction du débit.

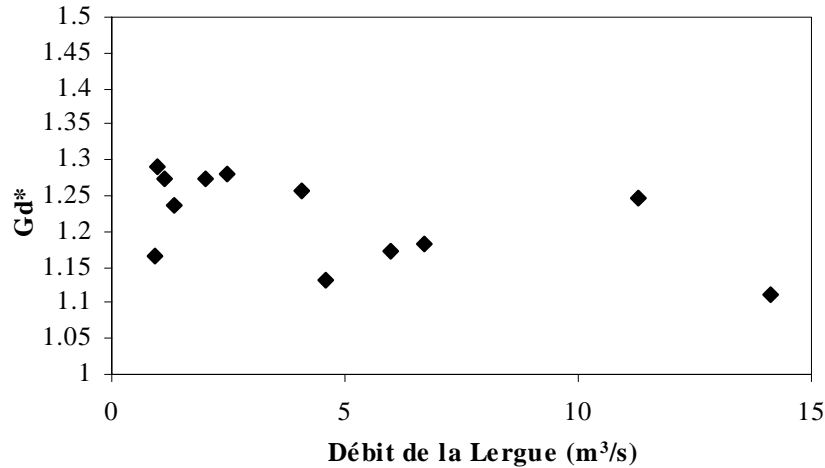


Figure 68. Variation de l'anomalie de Gd dans la Lergue en fonction du débit.

3.5. Suivi spatial sur la Thongue

On a vu précédemment que les deux affluents les plus au sud, la Payne et la Thongue, semblent largement influencés par la signature des évaporites, au vu des teneurs élevées en sulfates et calcium. Afin de caractériser les différentes contributions lithologiques notamment évaporitiques sur la composition de la Thongue, nous avons effectué un suivi le long de cet affluent, de la source jusqu'à la confluence. Quatre prélèvements ont été effectués en février 2005 (fig. 69).

Le bassin versant de la Thongue est composé de 3 entités géologiques bien distinctes. La partie nord est constituée d'un socle paléozoïque. On y retrouve notamment des formations de l'Ordovicien (formations schisto-gréseuses), du Dévonien (dolomies gréseuses, dolomies, calcaires argileux) et du Permien (argilites, grès, schistes). Ensuite, la Thongue traverse une mince couverture triasique composée de marnes bariolées, gypses, grès et dolomies. Puis, elle traverse les dépôts du Miocène (marnes bleues et molasse marno-sableuse) et du Pliocène continental (formation continentale détritique composée de limons rougeâtres plus ou moins caillouteux et gréseux associés à des poudingues de galets calcaires ou siliceux). Enfin, la Thongue termine sur les dépôts alluviaux du Quaternaire.

Le prélèvement T1a est localisé au niveau du socle paléozoïque. T1b est situé en aval de la ceinture triasique sur les dépôts miocènes. T1c est localisé sur le Pliocène continental et enfin, T1d juste avant la confluence de la Thongue avec l'Hérault (fig. 69). Les résultats sont présentés sur la figure 70.

L'augmentation des teneurs en SO_4^{2-} , Sr, et Mg^{2+} lors du passage sur le Trias puis leur décroissance indiquent que ces 3 éléments sont principalement originaires des évaporites. Par

contre, les teneurs en Rb, Ba et Na^+ augmentent régulièrement de T1a à T1d révélant plutôt une origine miocène et notamment argileuse de ces éléments dans la Thongue.

L'augmentation de Ca^{2+} et Mg^{2+} après le passage sur la ceinture triasique est à relier au drainage d'évaporites gypseuses. Ensuite, lors du passage sur les dépôts tertiaires et quaternaires, le calcium et les bicarbonates augmentent en raison du drainage de roches carbonatées et Mg^{2+} diminue ainsi que les sulfates et le strontium par effet de dilution.

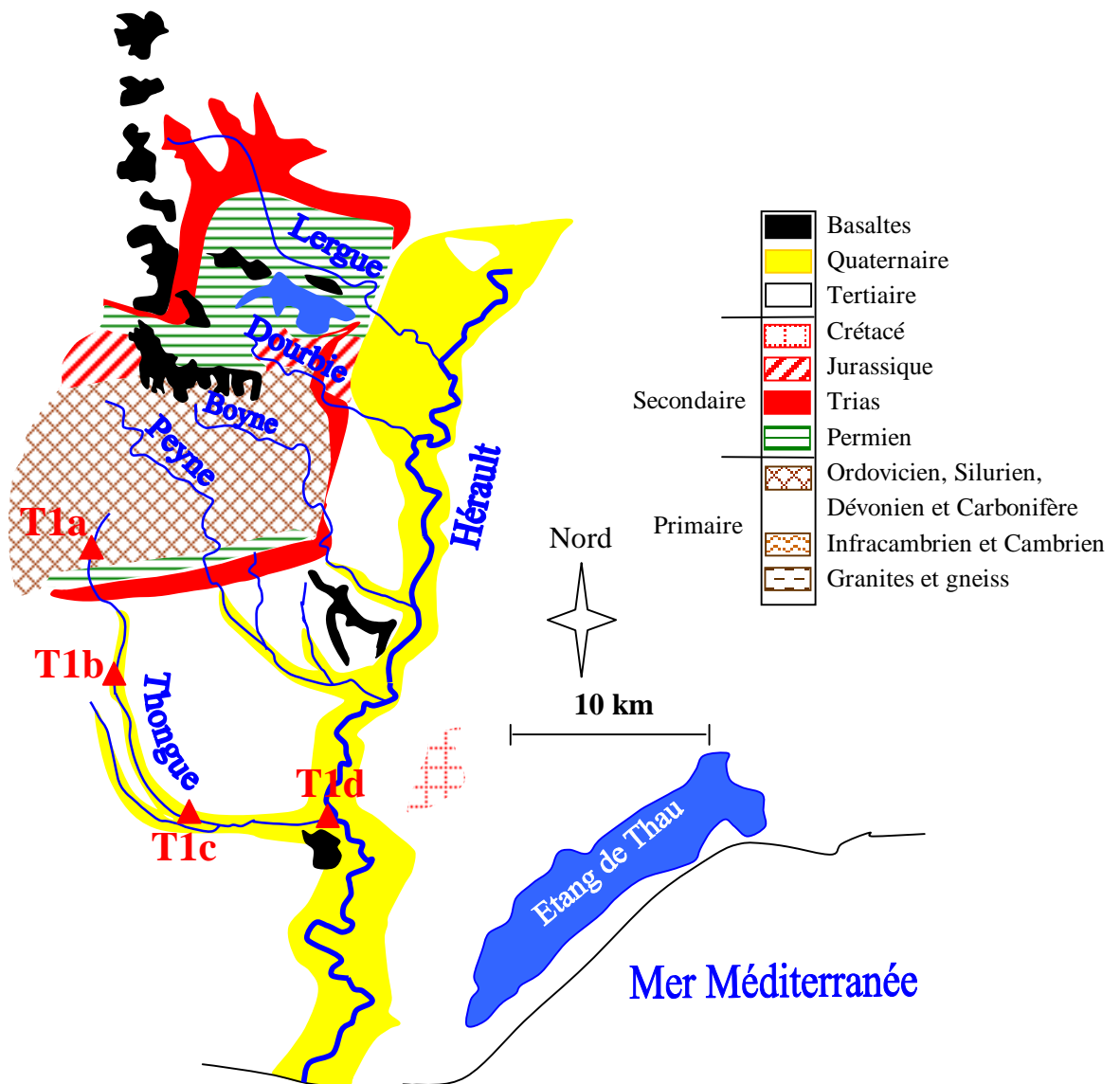


Figure 69. Localisation des prélèvements effectués sur la Thongue.

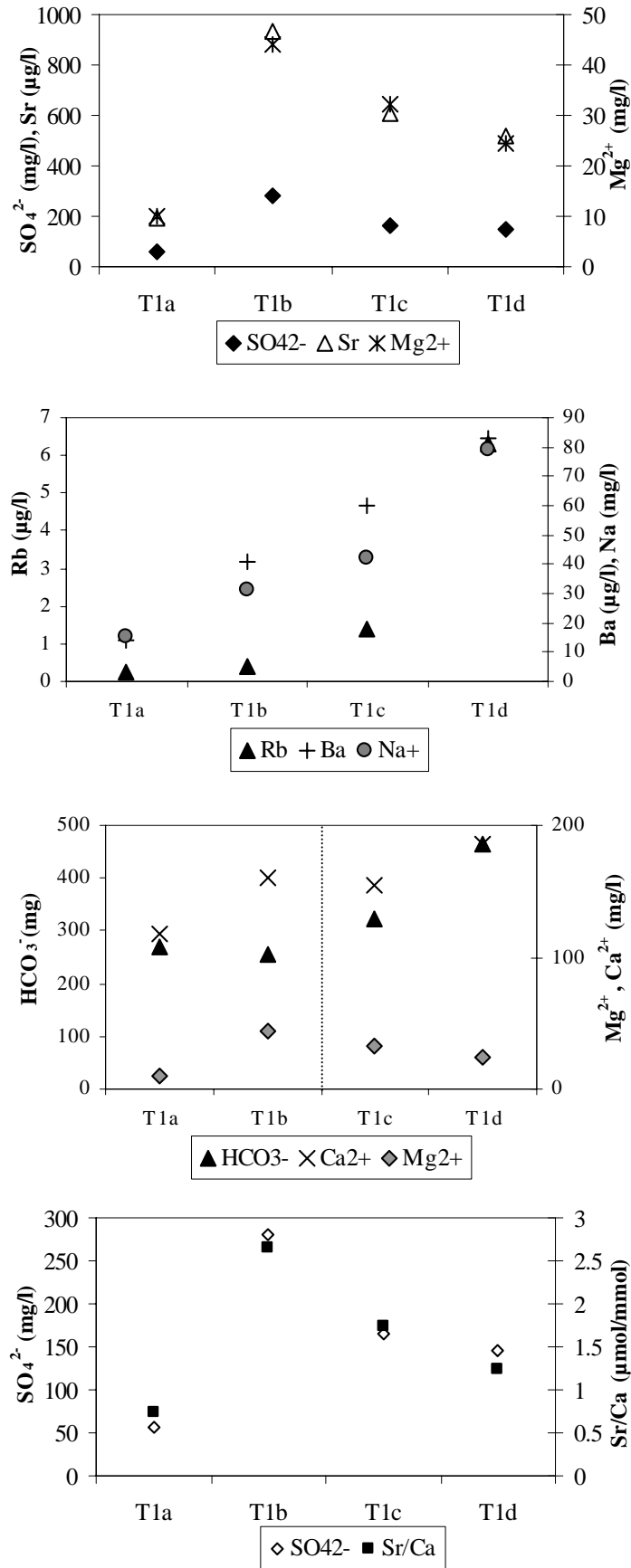


Figure 70. Evolution des éléments caractéristiques des évaporites le long de la Thongue.

Les teneurs en sulfates et le rapport Sr/Ca le long de la Thongue sont bien corrélés (fig. 70). En effet, lors du passage sur le Trias, le rapport Sr/Ca passe de 0.74 à 2.65‰ puis décroît pour atteindre 1.24 au point T1d. Ainsi, l'influence évaporitique est nettement visible sur le rapport Sr/Ca. La décroissance du rapport Sr/Ca de T1b à T1d reflète une diminution de la contribution évaporitique ce qui est en bon accord avec la diminution des teneurs en sulfates, strontium et magnésium. La décroissance des sulfates après le passage sur la ceinture triasique nous indique que la majorité des sulfates présents dans la Thongue est d'origine naturelle.

En conclusion, le rapport Sr/Ca est donc un bon indicateur de l'influence évaporitique et le choix de la Lergue comme pôle évaporite à partir de ce rapport semble donc légitime.

4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tenté d'évaluer la contribution naturelle (lithologie et apports atmosphériques) sur la composition chimique des eaux du bassin versant de l'Hérault.

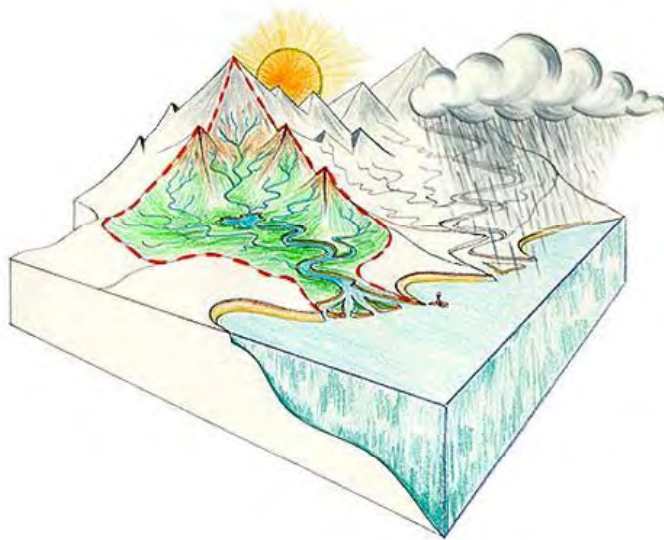
A l'aide des teneurs maximales apportées par les précipitations, calculées à partir d'une composition moyenne de la pluie et d'un facteur d'évapotranspiration (Petelet, 1998), nous avons pu estimer que l'apport atmosphérique n'est pas négligeable, notamment dans la partie sud du bassin en raison de la proximité de la mer Méditerranée. L'influence atmosphérique doit donc être prise en compte lors de l'interprétation des profils de concentrations de certains éléments, notamment Cl⁻ et Na⁺.

Nous avons montré que la signature des eaux de la basse vallée (zone alluviale) est fortement influencée par les lithologies drainées et en particulier, par les évaporites triasiques de la bordure de Lodève. Or, ces roches sont susceptibles d'apporter des chlorures, du sodium et du bore dans les eaux (éléments que l'on considère comme des traceurs potentiels des eaux usées). Il est donc nécessaire de mieux préciser la contribution des évaporites sur la composition chimique des eaux du bassin. A l'aide de profils d'éléments caractéristiques des évaporites (sulfates, calcium, magnésium, strontium, rubidium, lithium) et du rapport Sr/Ca, nous avons identifié la Lergue comme représentant le pôle évaporite en raison du drainage du plus important dépôt évaporitique triasique situé dans la partie ouest du bassin. De plus, en se basant sur cette référence, nous avons montré que les évaporites ne contribuent pas (ou très peu) à l'apport de chlorures dans le bassin versant de l'Hérault en raison de l'absence ou de la faible quantité d'halite dans les dépôts évaporitiques.

Enfin, nous avons montré que les teneurs en bore originaires des évaporites peuvent être importantes et atteindre notamment plus de 70 µg/l dans la Lergue selon le débit de la rivière.

Chapitre 4.3

Identification des apports d'eaux usées dans le bassin versant de l'Hérault en février et juillet 2003



1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'identifier les apports d'eaux usées dans les ressources en eau du bassin de l'Hérault.

Dans un premier temps, nous avons effectué une analyse en composante principale (ACP) afin d'avoir une vision globale de la qualité des eaux, telle qu'elle est reflétée par les concentrations en traceurs potentiels des eaux usées.

Ensuite, nous avons recherché les anomalies positives de Gd, car elles tracent avec un strict minimum d'ambiguïté les apports d'eaux usées.

Puis nous nous sommes intéressés au bore, élément conservatif, dont l'excès dans les eaux par rapport au pôle évaporite, témoigne de l'impact anthropique.

Par la suite, nous avons considéré les autres traceurs potentiels (Rb , Cl^- , Na^+ , K^+ et NO_3^-) afin de confirmer ou renforcer les contaminations déjà mises en évidence.

Enfin, nous avons étudié la variation saisonnière des contaminations observées entre les deux campagnes de prélèvements, février et juillet 2003, correspondant à un étiage d'hiver et d'été, respectivement.

2. Qualité globale des eaux

Une analyse en composante principale (ACP) des eaux de surface (H et T) et souterraines (C) a été réalisée, avec comme variables les concentrations en B, Rb, Cl^- , Na^+ , K^+ et NO_3^- . La structure obtenue est très forte puisque les trois premiers axes expliquent 89% de la variance (fig. 71).

L'axe F1 est majoritairement caractérisé par les teneurs en Cl^- (24%), Na^+ (23%) et B (19%). L'axe F2 est caractérisé par les teneurs en Rb (74%) et dans une moindre mesure par les teneurs en B (10%). Enfin, l'axe F3 est expliqué par les teneurs en NO_3^- (32%) et K^+ (19%).

L'axe F1 est le facteur principal (60% de la variance totale) qui contrôle la plus grande part des variations observées. Il oppose les échantillons suivants (C5, T1, C15, C4a, T2, C17 et C6) aux autres. L'axe F1 représente un facteur anthropique. L'axe F2, opposant les échantillons caractérisés par de fortes teneurs en Rb et dans une moindre mesure en bore (C20, C18a, C18b, T5), représente un facteur lithologique (évaporitique peut-être). Enfin, l'axe F3, caractérisé par NO_3^- et K^+ , peut représenter l'impact agricole.

Dans le plan F1-F2, on distingue trois groupes. Le premier, entouré par un cercle, est composé de la majorité des échantillons du bassin de l'Hérault, correspondant certainement à des eaux naturelles sans impact anthropique prédominant ni influence évaporitique. Le

deuxième groupe composé de quelques captages (C20, C18b, C13) et de la Lergue (T5), représente un pôle naturel qui est caractérisé par de fortes teneurs en Rb et l'absence de contamination anthropique. Le troisième groupe correspond aux échantillons expliqués par F1 qui sont des captages (C17, C15, C5, C4a, C12 et C6) et deux affluents (T1 et T2). Ce groupe correspond aux sites présentant des fortes teneurs en ces traceurs potentiels des eaux et donc de fortes présomptions de contaminations anthropiques. On constate que C17 est expliqué par F1 et F2 montrant une double influence, évaporitique et anthropique. C5 est expliqué par F1 et F3 semblant indiquer plutôt un impact d'origine agricole.

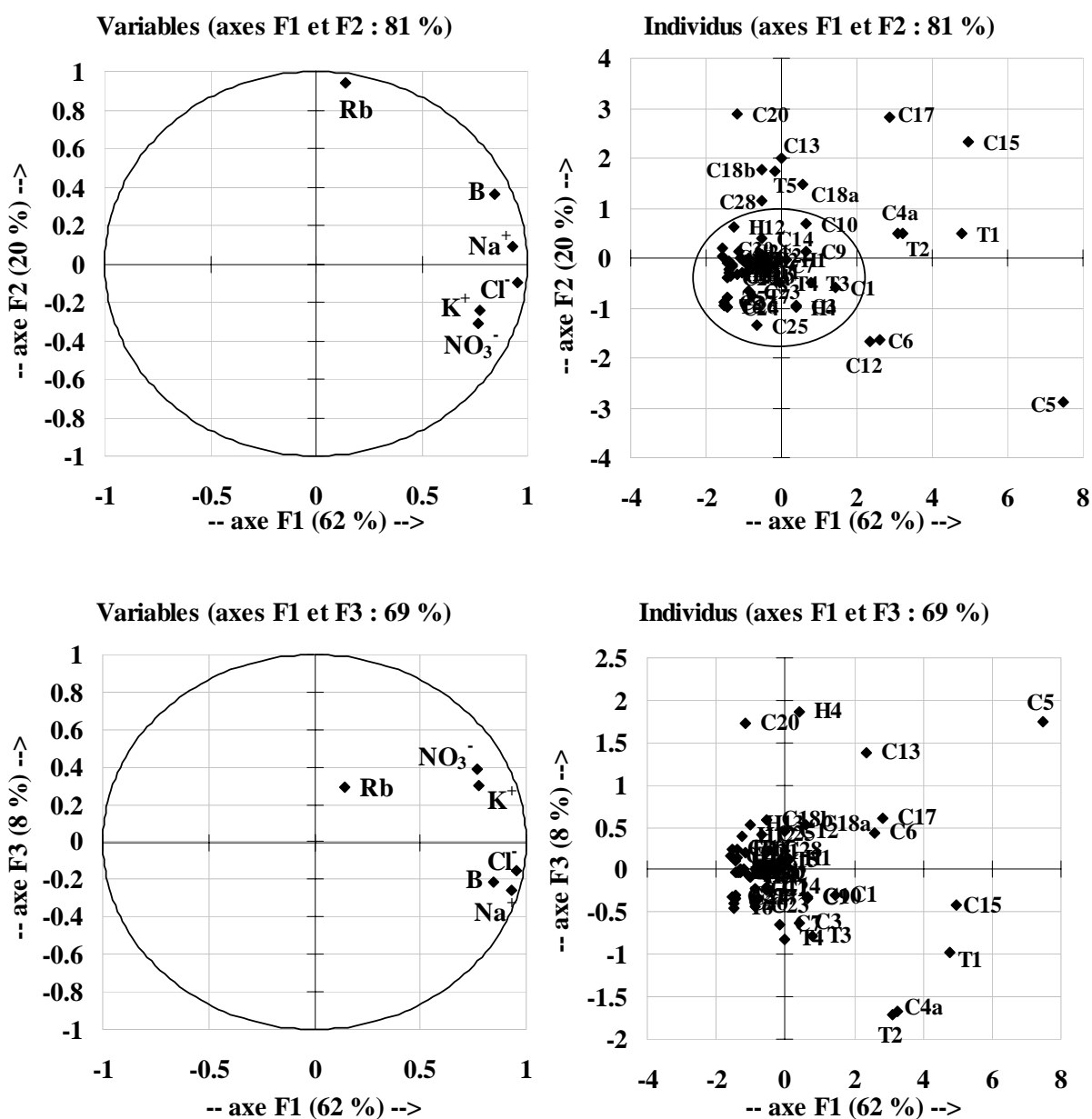


Figure 71. ACP des traceurs potentiels des eaux usées dans les eaux du bassin de l'Hérault en février 2003.

3. Identification des contaminations par le suivi des traceurs potentiels des eaux usées dans les eaux du bassin de l'Hérault

3.1. Les terres rares

Nous avons montré, au chapitre 4.1, que les eaux usées sont caractérisées d'une part, par la présence d'une importante anomalie positive de Gd et d'autre part, par une modification générale du profil de REE.

3.1.1 Résultats

Les spectres de terres rares dans les trois compartiments du bassin de l'Hérault, socle (fig. 72), karst (fig. 73) et zone alluviale (fig. 74), sont très variables.

Les échantillons du domaine du socle (fig. 72) sont caractérisés par un profil relativement plat, une absence d'anomalie de Gd et une faible anomalie négative de Ce.

Les échantillons de la zone karstique (fig. 73a) présentent un spectre plat avec une forte anomalie négative de Ce. L'anomalie positive de Gd est comprise entre 1.1 (P5) et 1.8 (C24) en février 2003 et 1.1 (C27) et 1.3 (P8) en juillet 2003. Les sources karstiques (fig. 73b) sont caractérisées par une forte anomalie négative de Ce (0.11 ± 0.06), un spectre plat et une teneur en REE totale élevée (56 ± 22 ng/l), reflétant bien le drainage de roches carbonatées (Hodge et al., 1998; Johannesson et al., 2000).

Dans la zone alluviale, les profils de REE de l'Hérault et de ses affluents (fig. 74a) sont plats, caractérisés par une faible anomalie de Ce comprise entre 0.24 (P2) et 0.87 (T4), et un léger enrichissement en terres rares lourdes (HREE) par rapport aux terres rares moyennes (MREE). L'anomalie positive de Gd est inférieure à 1.5, exceptée dans les deux affluents les plus au sud, la Peyne (T2) et la Thongue (T1), caractérisés respectivement par une anomalie de 2.2 et 3.0. Outre ces anomalies, ces eaux présentent également un enrichissement en terres rares lourdes par rapport aux terres rares moyennes se traduisant par des rapports Lu_N/Tb_N de 4.4 et 4.1 respectivement, contre une moyenne de 1.7 ± 0.4 dans les autres échantillons. L'évolution saisonnière des profils de REE est peu marquée. On note toutefois une légère diminution de l'anomalie de Gd, qui reste cependant supérieure à 1.5 à la station T1.

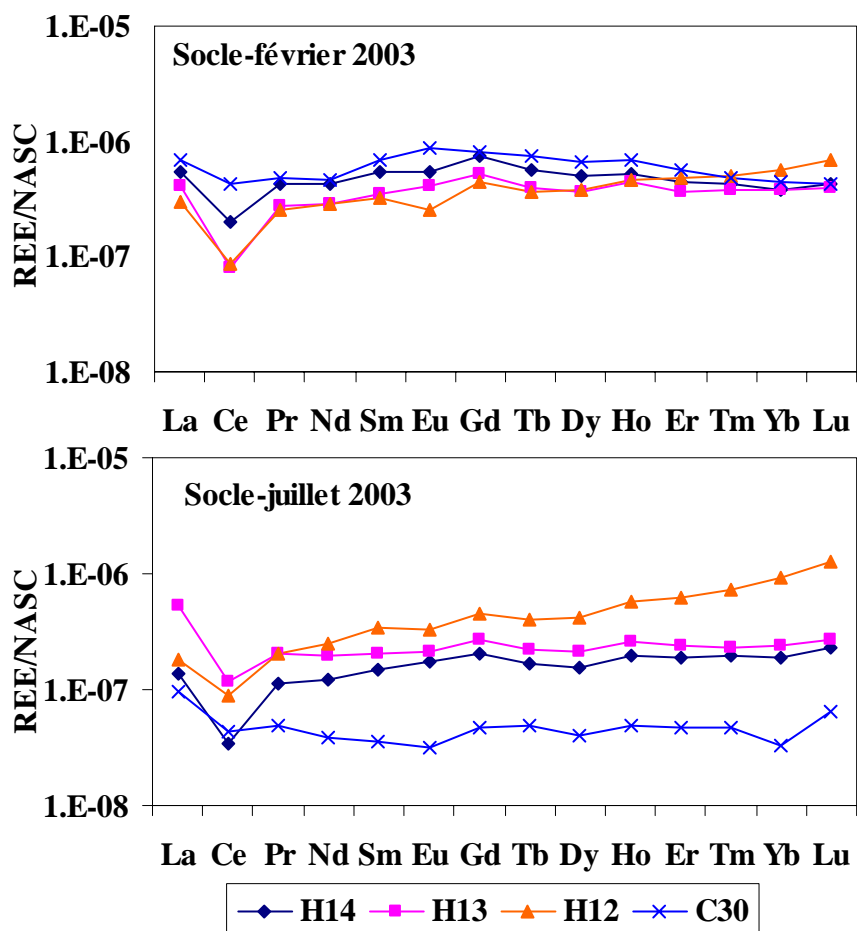


Figure 72. Profil de REE des échantillons du socle en février et juillet 2003.

4.3. Identification des apports d'eaux usées dans le bassin versant de l'Hérault

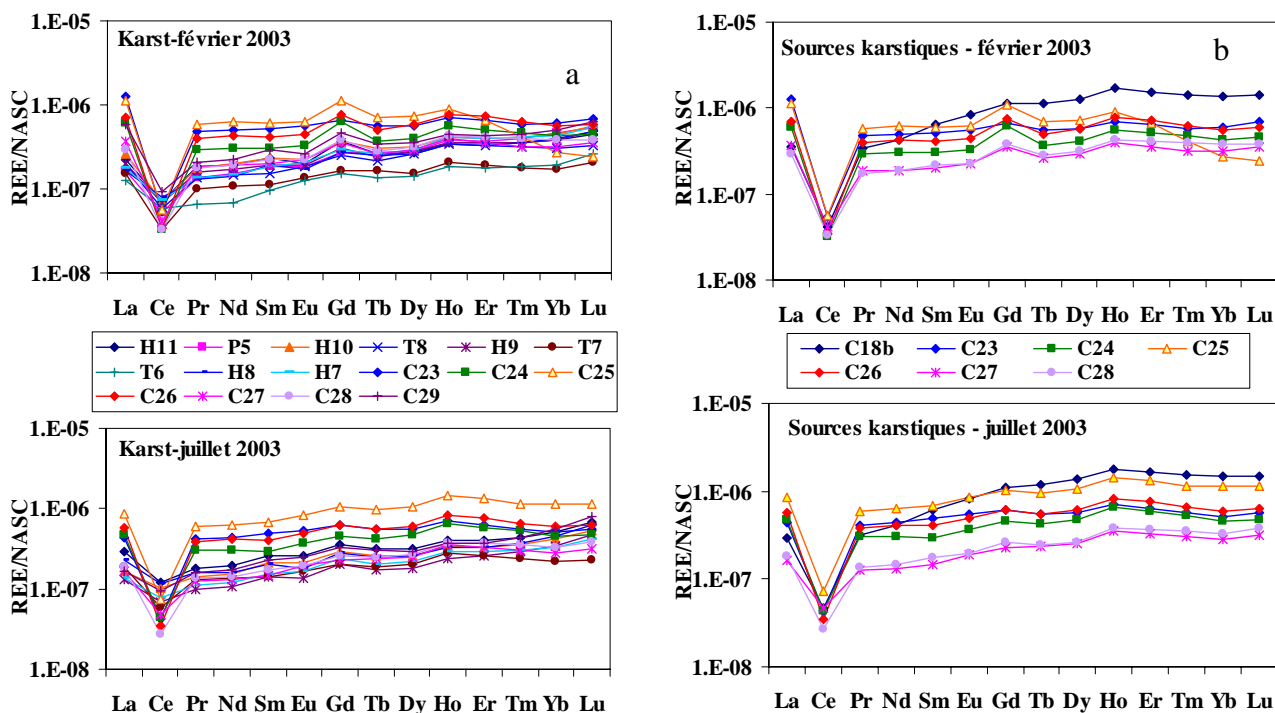


Figure 73. Profil de REE des échantillons du karst en février et juillet 2003.

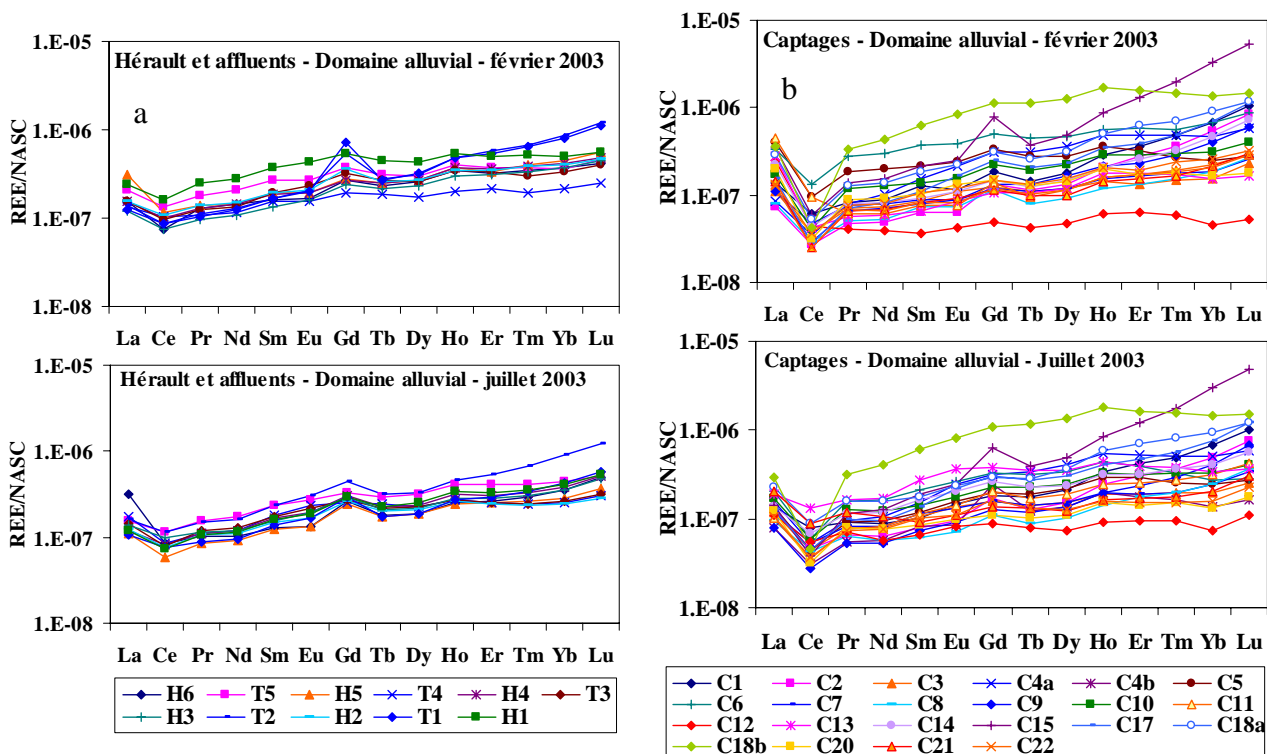


Figure 74. Profils de REE des échantillons du domaine alluvial en février et juillet 2003.

Dans les captages de la zone alluviale, les profils de REE (fig. 74b) sont compris dans une large gamme de concentrations et sont caractérisés par des formes de spectre très différentes. Le captage C15 se démarque des autres échantillons par la présence d'une anomalie positive de Gd ($Gd^*=2.4$) et d'un important enrichissement en terres rares lourdes par rapport aux terres rares moyennes ($Lu_N/Tb_N = 14$ et 12 en février et juillet respectivement).

L'étude des profils de terres rares a montré qu'il existe de nettes différences entre chaque compartiment du bassin, et également entre les eaux souterraines et les eaux de surface. Quelques différences sont aussi observées entre les deux périodes de prélèvements. Nous avons montré également que certains sites présentent des profils de terres rares très particuliers, caractérisés par une anomalie positive de Gd et un fort enrichissement en terres rares lourdes par rapport aux terres rares moyennes.

3.1.2 Etude de l'anomalie de Gd pour identifier les apports d'eaux usées

En février 2003, dans l'Hérault, l'anomalie de Gd est relativement stable avec une valeur maximale proche de 1.3 à la station H14, située dans une zone très peu soumise à l'activité humaine (fig. 75). Cette anomalie, inférieure à la limite de 1.5 (au-dessus de laquelle nous avons considéré qu'il y avait un apport de Gd anthropique), est naturelle. Dans la zone sud du bassin, on observe une faible augmentation de Gd^* au point H2 ($Gd^*=1.5$) en aval de la confluence avec la Peyne (T2), qui présente une anomalie significative de gadolinium ($Gd^*=2.2$). La Thongue (T1), affluent le plus au sud, présente également une anomalie positive de Gd significative ($Gd^*=3.0$). Ces anomalies, reflétant une contamination par les eaux usées dans ces deux affluents, correspondent à un excès de Gd anthropique dans les eaux de 1.5 et 2.5 ng/l respectivement.

Quatre captages (C26, C25, C24 et C15) présentent également des anomalies positives de gadolinium supérieures à 1.5 témoignant de la présence de gadolinium anthropique et donc d'eaux usées (fig. 75).

En juillet 2003, l'anomalie de Gd dans les eaux de surface et souterraines des domaines du socle et karstique est faible et n'indiquent donc pas de contamination par les eaux usées (fig. 75). A l'entrée du domaine alluvial, on constate une augmentation de Gd^* dans les eaux de surface, passant de 1.3 à 1.6. La Thongue est caractérisée par une anomalie de Gd de 1.7 indiquant toujours un excès de Gd dans les eaux. Les eaux souterraines présentent une anomalie de Gd généralement plus faible que celle des eaux de surface, exceptés sur deux sites, C15 ($Gd^*=2.0$) et C4b ($Gd^*=2.3$). Dans la Thongue et ces deux captages, les excès de Gd anthropique sont respectivement de 1.9, 2.2 et 0.7 ng/l.

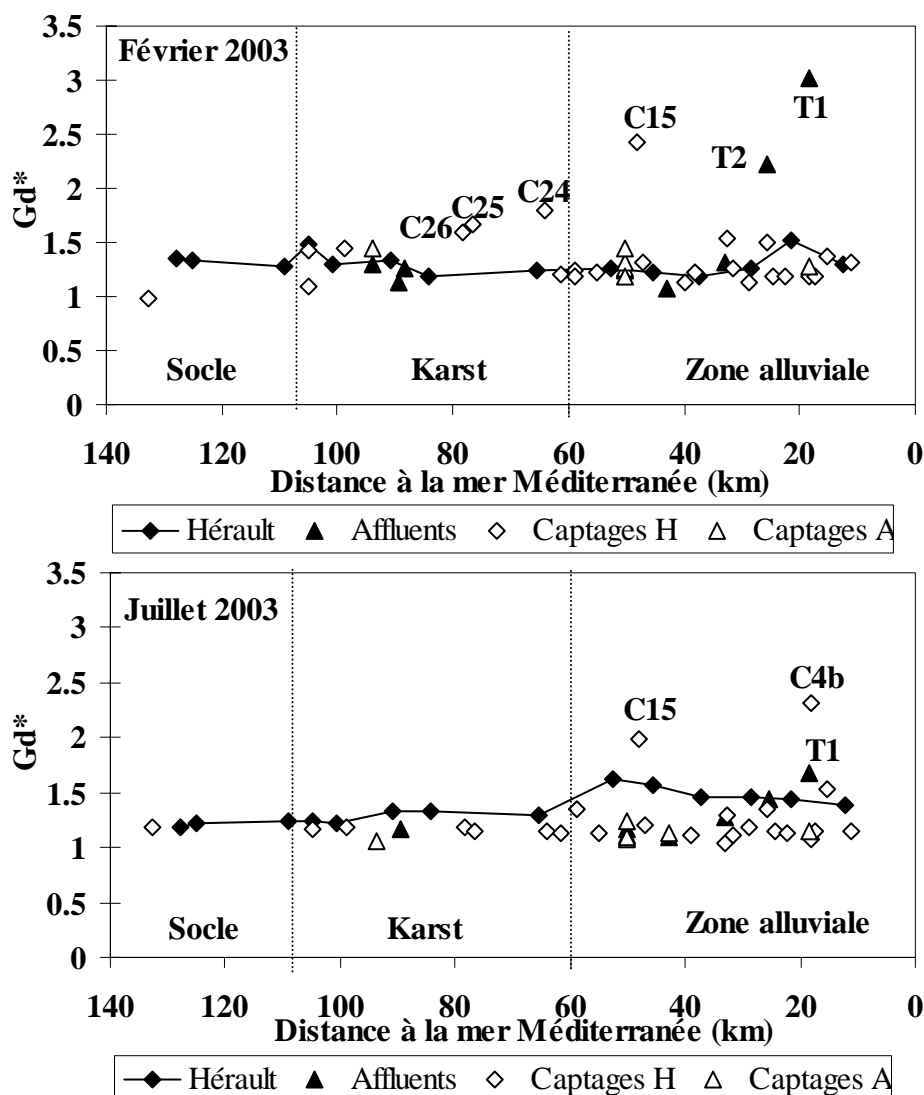


Figure 75. Evolution de Gd^* le long du bassin versant de l'Hérault en février et juillet 2003.

3.1.3 Etude de l'enrichissement en terres rares lourdes (HREE)

Dans le domaine du socle, Lu_N/Tb_N avoisine 1 en février et 1.5 en juillet (fig. 76). Il augmente lors du passage dans le domaine karstique pour atteindre 2 – 2.5. Dans l'Hérault, ce rapport reste stable jusqu'à l'exutoire. Dans les eaux souterraines et les affluents, les trois sites (C15, T1 et T2), caractérisés par une anomalie positive de Gd, arborent également un fort enrichissement en HREE par rapport aux MREE, se traduisant par un rapport Lu_N/Tb_N de 14, 4.1 et 4.4 respectivement en février. Cet enrichissement pourrait être lié à la présence d'eaux usées sur ces sites et résulter notamment du processus de floculation mis en oeuvre dans les stations d'épuration, susceptible de produire un fractionnement des terres rares. De façon alternative, cet enrichissement relatif pourrait être lié à la présence de ligands organiques dans les rejets de STEP qui complexeraient plus efficacement les HREE que les LREE (Sholkovitz, 1995). Etant donné que les effluents de STEP ne sont pas systématiquement caractérisés par cet enrichissement en terres rares lourdes, il est possible

également que ce fractionnement survienne lors du mélange des eaux usées et des eaux naturelles.

3.1.4 Conclusion

L'étude de l'anomalie de gadolinium dans les eaux du bassin versant de l'Hérault nous a permis d'identifier la présence permanente ou occasionnelle de Gd anthropique dans plusieurs captages d'eau potable (C26, C25, C24, C15 et C4b) et dans les deux affluents les plus au sud de l'Hérault, la Peyne (T2) et la Thongue (T1), révélant une contamination par les eaux usées (fig. 77).

Sur trois de ces sites (C15, T2 et T1), l'anomalie positive de Gd est accompagnée d'un enrichissement important en terres rares lourdes comparées aux terres rares moyennes Ce dernier pourrait résulter de l'apport d'eaux usées et serait alors un indice supplémentaire de la présence d'une contamination domestique.

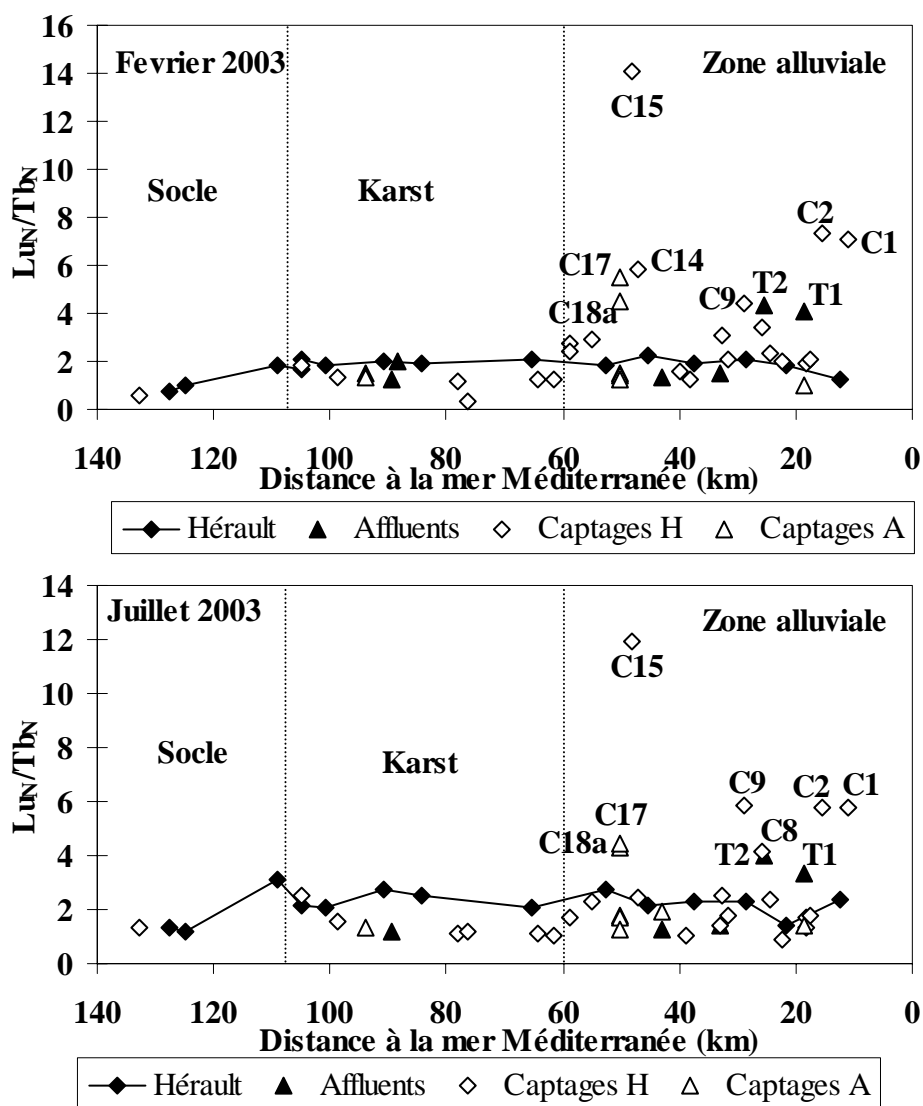


Figure 76. Rapport Lu_N/Tb_N dans les échantillons du bassin versant de l'Hérault en février et juillet 2003.

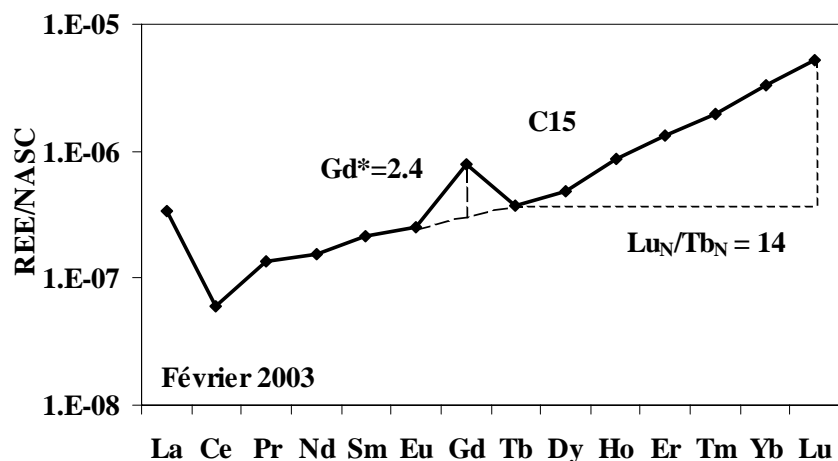


Figure 77. Profil des REE dans C15 en février 2003.

3.2. Le bore

Le bore est majoritairement apporté par les eaux usées en raison de son utilisation comme additif dans les lessives (cf. chapitre 4.1). Cependant, il peut avoir plusieurs origines naturelles : l'altération des silicates (tourmaline, biotite, amphiboles), les apports atmosphériques océaniques, les argiles marines et enfin les évaporites (Meybeck, 1986). Les minéraux communs du bore sont la colémanite ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) et la kernite ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

En viticulture, le bore n'est apporté que lorsqu'il est nécessaire, après avoir réalisé un diagnostic de l'état du sol. Les quantités apportées sont généralement faibles et la période d'apport se situe plutôt en été et généralement par voie foliaire. L'apport de bore par la viticulture semble donc négligeable.

3.2.1 Evolution spatio-temporelle des concentrations

En février, les concentrations en bore sont généralement faibles (10 $\mu\text{g/l}$) dans les domaines du socle et du karst (fig. 78). A partir du domaine alluvial, les concentrations dans l'Hérault augmentent progressivement jusqu'à l'exutoire, où la concentration en bore atteint 30 $\mu\text{g/l}$. En juillet, les concentrations sont légèrement supérieures à celles de février mais l'évolution amont-aval est semblable. Trois affluents T1, T2 et T5 se distinguent avec des valeurs supérieures à la moyenne des eaux de l'Hérault.

La majorité des captages a des concentrations similaires à celles des eaux de l'Hérault. L'évolution amont-aval des concentrations est identique à celle des eaux de surfaces. Dans la zone alluviale, les captages C18a, C17, C15 et C4a se démarquent par des concentrations en excès par rapport à celles des autres captages.

3.2.2 Caractérisation de l'excès de bore dans les eaux

3.2.2.1. Comparaison avec le pôle évaporitique

La Lergue (T5) présente des concentrations en bore relativement élevées, 51.9 et 71.0 µg/l respectivement en février et juillet 2003, attribuée au drainage d'évaporites triasiques (cf. chapitre 4.2).

L'augmentation de la concentration en bore dans l'Hérault en aval de la confluence avec la Lergue (16.2 µg/l) résulte de l'apport de B par celle-ci. Le captage C18a, situé dans la plaine alluviale de la Lergue, a des concentrations similaires à cette dernière. Ses concentrations en B ne reflètent donc pas de contamination par les eaux usées.

La Peyne (T2) présente une concentration en bore de 90.6 et 59.7 µg/l en février et juillet respectivement. De même, la Thongue (T1) est caractérisée par une teneur en bore de 112.3 et 135.5 µg/l en février et juillet. Ces teneurs représentent un excès par rapport à celles du pôle évaporite pur (50-70 µg/l). Parallèlement à la présence d'une anomalie de Gd, cet excès corrobore la contamination de ces affluents par des eaux usées, en accord pour la Peyne avec les conclusions de Elbaz-Poulichet et al. (2003).

Le captage C17, localisé dans la nappe alluviale de la Lergue, présente comme C18a et T5, une signature des eaux influencée par les évaporites, comme l'indique la valeur relativement élevée (2.9) du rapport Sr/Ca. Cependant, ses concentrations en bore (121.5 µg/l en février et 105.1 µg/l en juillet) supérieures à celles observées dans T5 et C18a, reflètent une autre contribution, probablement d'origine anthropique.

Le captage C15 exhibe également d'importantes teneurs en bore avec 159.2 µg/l en février et 111.9 µg/l en juillet. Cet excès confirme l'apport d'eaux usées très clairement identifié précédemment, par la présence d'une anomalie de Gd.

En aval de la zone alluviale, certains captages (C4a, C5) sont caractérisés par des teneurs en bore plus importantes que dans l'Hérault. C5 est localisé dans une nappe du Pliocène continental en relation avec la nappe alluviale de la Thongue, il est donc possible que le bore en soit originaire. On note que le captage C4b, qui présente une anomalie positive de Gd en juillet, n'est pas enrichi en bore.

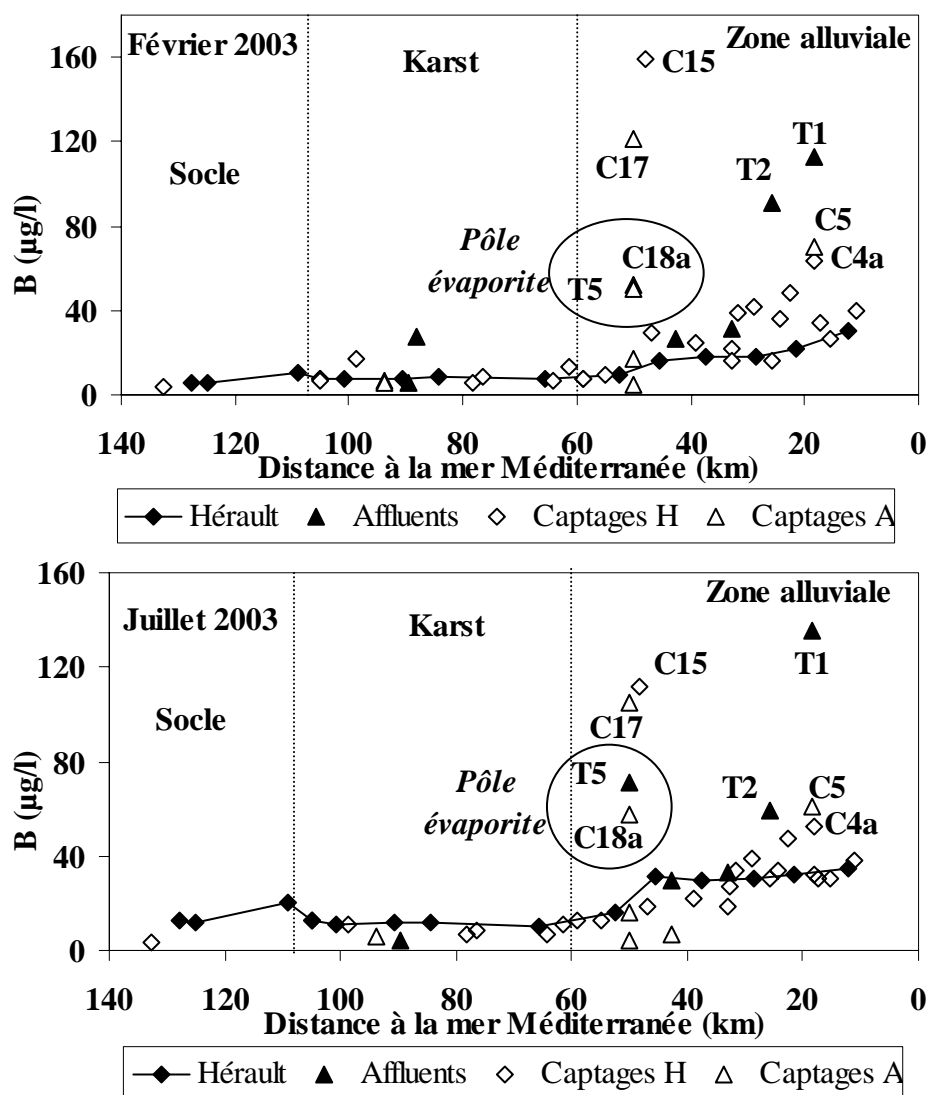


Figure 78. Profil du bore ($\mu\text{g/l}$) le long du bassin versant de l'Hérault en février et juillet 2003.

3.2.2.2. Relations entre B et d'autres éléments ou rapports d'éléments

Relation B - Sr/Ca

On a vu au chapitre 4.2 que le rapport Sr/Ca est caractéristique du type de lithologie drainée (Meybeck, 1986), et notamment que la présence d'évaporites se traduit par un rapport Sr/Ca élevé dans les eaux. Si on suppose qu'il existe une relation linéaire entre les teneurs en bore d'origine évaporitique et le rapport Sr/Ca (comme on l'a observé pour les sulfates), il est possible d'identifier le bore ne provenant pas du lessivage des évaporites et donc certainement d'origine anthropique. Les concentrations en bore sont reportées en fonction du rapport Sr/Ca (fig. 79).

La majorité des échantillons du bassin versant de l'Hérault (à l'exception des échantillons du domaine du socle et de deux sites dans la zone alluviale) est située entre la droite de dilution du pôle évaporite et un autre pôle, enrichi en bore.

La contribution atmosphérique en B étant très faible ($<1.29 \mu\text{mol/l}$), le pôle enrichi en B indique certainement la présence d'eaux usées. Ce diagramme fait ainsi apparaître une contamination de la Thongue (T1) de la Peyne (T2) et des captages C15 et C17. Pour ce dernier, il illustre bien la double influence, évaporite et eaux usées.

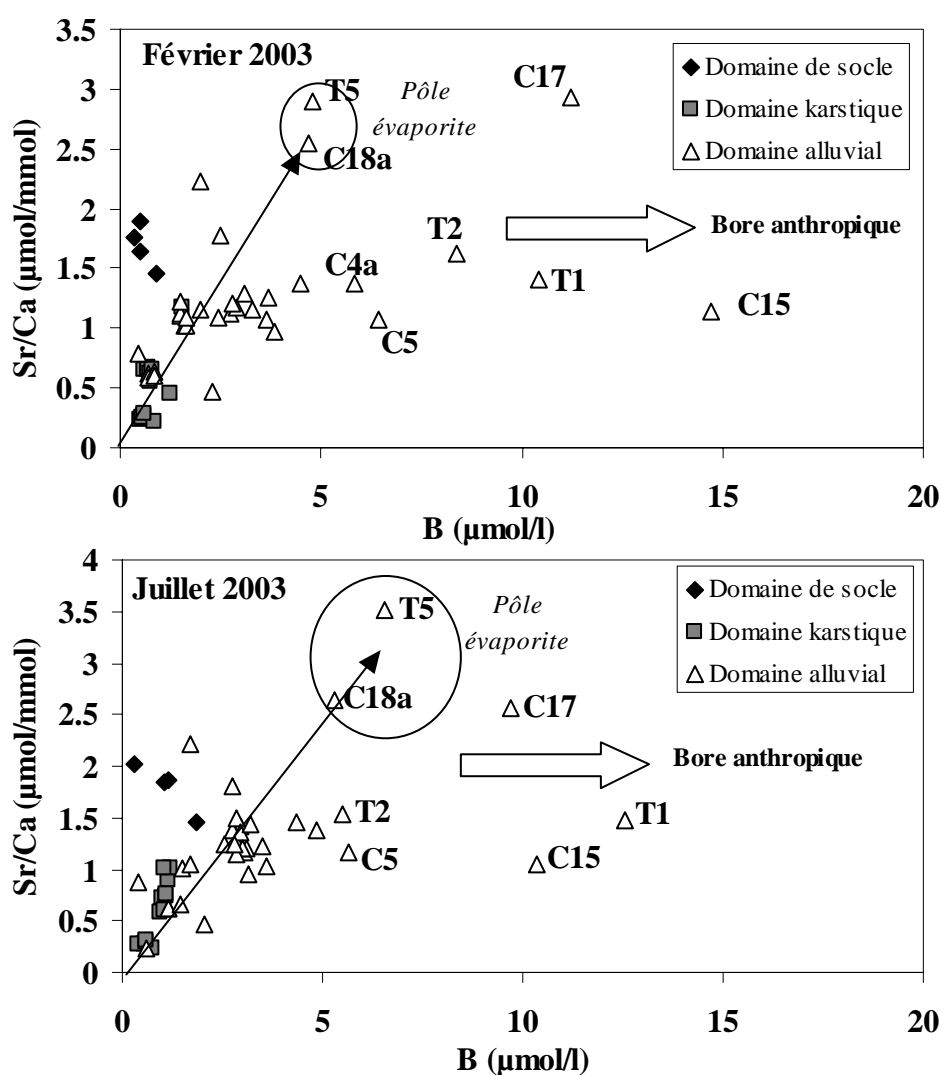


Figure 79. B en fonction du rapport Sr/Ca dans les échantillons du bassin versant de l'Hérault en février et juillet 2003.

▣ Relation B-Cl

Les concentrations en bore en fonction des chlorures pour la campagne de février 2003 sont reportées sur la figure 80. Nous avons également reporté les eaux usées et la droite de dilution de l'eau de mer ($B/Cl^- = 0.81 \mu\text{mol}/\text{mmol}$).

On constate que les effluents de STEP sont largement enrichis en bore par rapport à la droite de dilution de l'eau de mer. Le rapport B/Cl^- dans les effluents de STEP est de 19 ± 8 ($\mu\text{mol}/\text{mmol}$) en février et de 16 ± 7 ($\mu\text{mol}/\text{mmol}$) en juillet 2003.

Le pôle évaporite (T5), ne contenant pas ou peu d'halite, est caractérisé par un rapport B/Cl^- de 22 ($\mu\text{mol}/\text{mmol}$).

La majorité des échantillons des eaux du bassin est située dans un triangle formé par le pôle évaporite et le pôle eau de mer (en prenant 1.6 mmol/l pour la teneur maximale en Cl^- originaire des apports atmosphériques). On remarque que certains échantillons sont situés en dehors de ce triangle. C15, T1 et T2 sont influencés par le pôle anthropique avec un excès de bore par rapport aux chlorures. C5 est influencé par un quatrième pôle. Ce dernier, enrichi en chlorures, est très probablement un pôle représentant les apports agricoles.

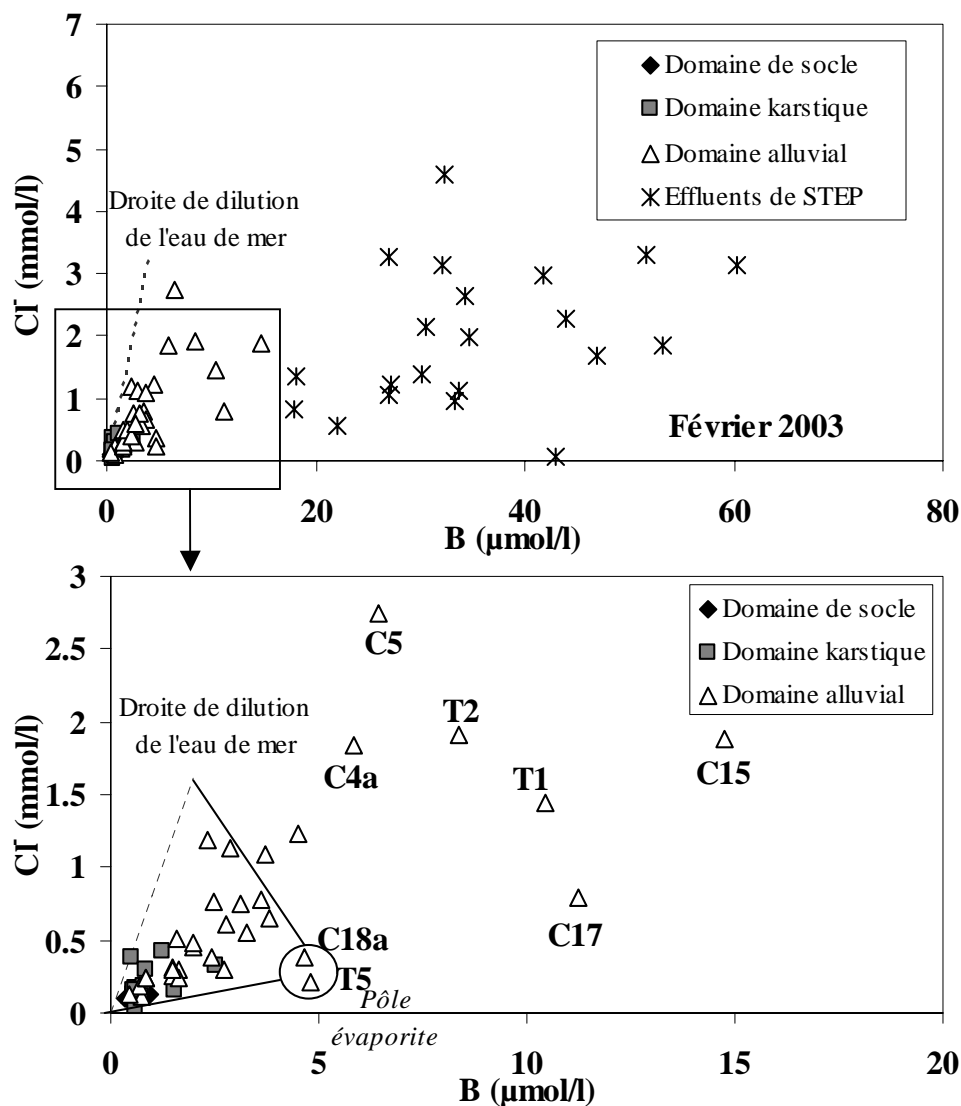


Figure 80. B en fonction de Cl dans les échantillons du bassin versant de l'Hérault en février 2003.

Relation B-Sr

Les concentrations en bore ($\mu\text{mol/l}$) en fonction du strontium ($\mu\text{mol/l}$) sont reportées avec la droite de dilution de l'eau de mer ($B/\text{Sr}=4.66$) et les effluents de STEP pour la campagne de février 2003 (fig. 81).

Les effluents de STEP se distinguent fortement des autres échantillons par un important enrichissement en bore par rapport au Sr, et donc un rapport B/Sr élevé (21 ± 16 en février et 15 ± 12 en juillet). Le pôle évaporite est largement enrichi en Sr par rapport à l'eau de mer, se traduisant par un rapport B/Sr proche de 0.8.

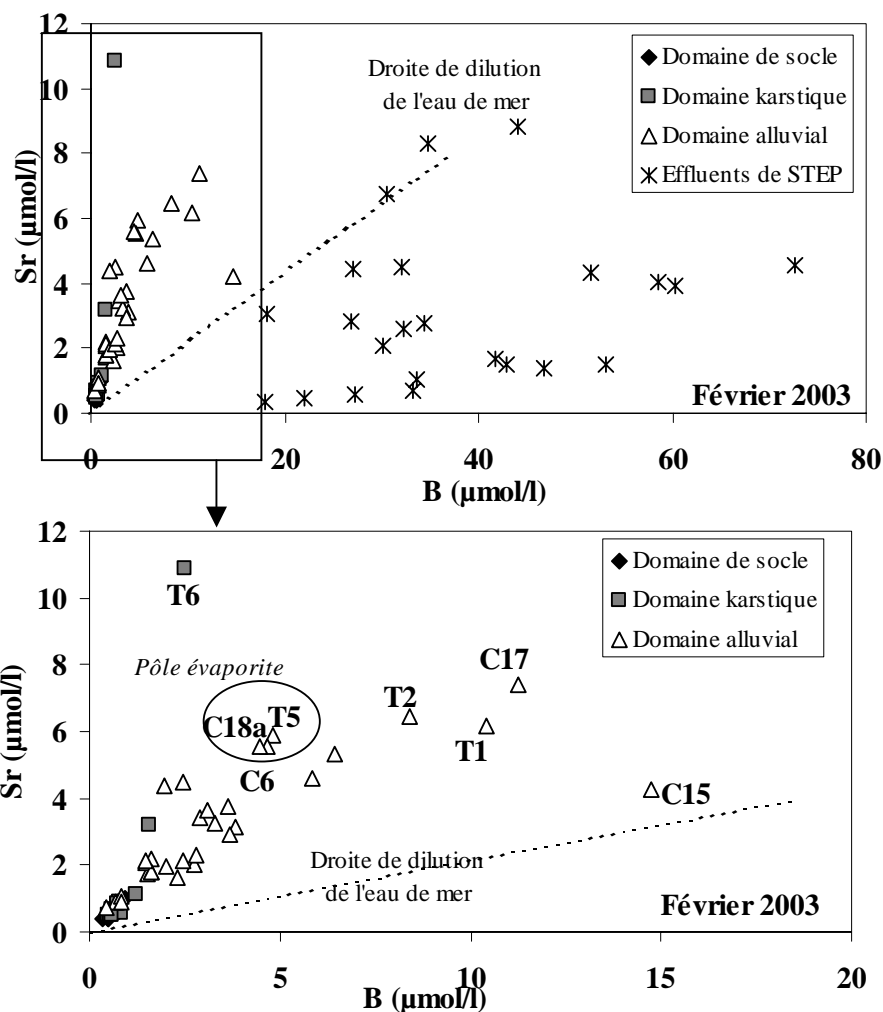


Figure 81. B ($\mu\text{mol/l}$) en fonction de Sr ($\mu\text{mol/l}$) dans les échantillons du bassin versant de l'Hérault en février 2003.

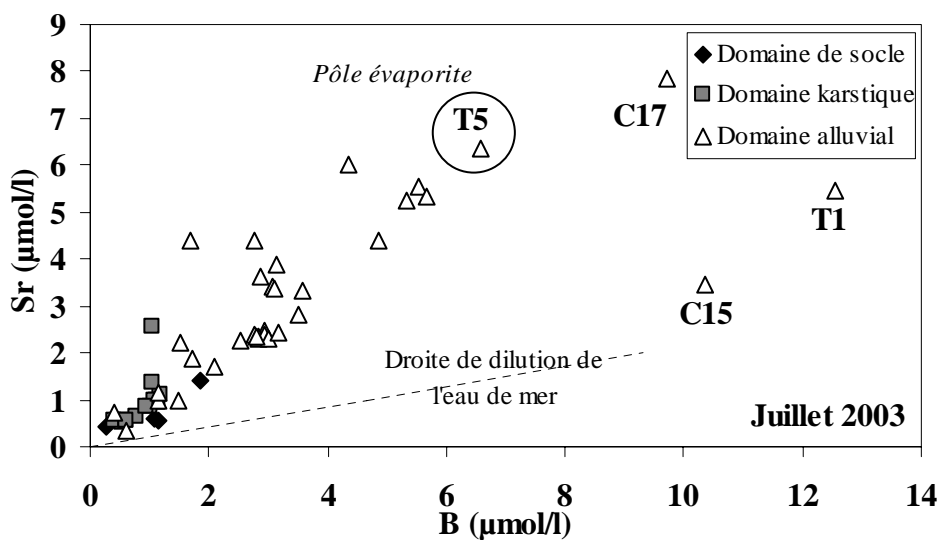


Figure 82. B ($\mu\text{mol/l}$) en fonction de Sr ($\mu\text{mol/l}$) dans les échantillons du bassin versant de l'Hérault en juillet 2003.

La majorité des échantillons est alignée sur la droite de mélange du pôle évaporite (fig. 81). Le pôle « eau de mer » semble peu contribuer aux teneurs en bore et strontium dans les eaux du bassin versant de l'Hérault. Le captage C15 exhibe un fort enrichissement en bore par rapport au pôle évaporite, subissant une translation vers le pôle « eaux usées ». A l'aide de ce diagramme, on peut estimer que la concentration naturelle en bore dans le captage C15 est environ $5 \mu\text{mol/l}$ (soit $54 \mu\text{g/l}$), indiquant que plus de 66% du bore présent dans le captage C15 est d'origine anthropique. De même, en juillet 2003 (fig. 82), T1 et C15 présentent un fort enrichissement en bore par rapport à la droite de dilution du pôle évaporite. On peut estimer la teneur naturelle en bore dans T1 à $5.7 \mu\text{mol/l}$ ($62 \mu\text{g/l}$) et dans C15 à $4 \mu\text{mol/l}$ ce qui révèle que 55% du bore dans T1 et 61% dans C15 est d'origine anthropique.

L'évolution amont-aval du rapport B/Sr (fig. 83) permet de visualiser les eaux du bassin contaminées par des sources anthropiques. En février, le rapport B/Sr est relativement stable dans l'Hérault avec une valeur proche de 1. On observe seulement une faible augmentation à la sortie du bassin versant. Dans le domaine karstique, C25 s'individualise par un rapport B/Sr de 1.4. Cet excès est à mettre en parallèle avec l'anomalie de Gd observée à la même période. Il reflète la contamination de la source par les eaux usées.

Dans le domaine alluvial, le captage C15 exhibe le rapport B/Sr le plus élevé, avec une valeur de 3.5 en février et 3.0 en juillet 2003. De même, T1 présente un rapport de 1.7 en février et 2.3 en juillet. D'autres échantillons tels que C17, C14, C12 ainsi que T2 sont caractérisés par un rapport B/Sr plus élevé que dans le pôle évaporite révélant pour certains (C14) ou confirmant pour d'autres (C17, C12 et T2) la présence d'apports d'eaux usées.

En juillet, le rapport B/Sr augmente à l'entrée de la zone alluviale (passant de 1.1 à 1.5 entre H8 et H9). Cette augmentation est également observée pour l'anomalie positive de Gd (passant de 1.3 à 1.6) indiquant un impact anthropique légèrement plus marqué en juillet dans l'Hérault, lors de son entrée dans la zone alluviale.

De février à juillet, on remarque une décroissance générale du rapport B/Sr, notamment au niveau des captages. Seuls C15 et T1 arborent toujours un rapport B/Sr élevé.

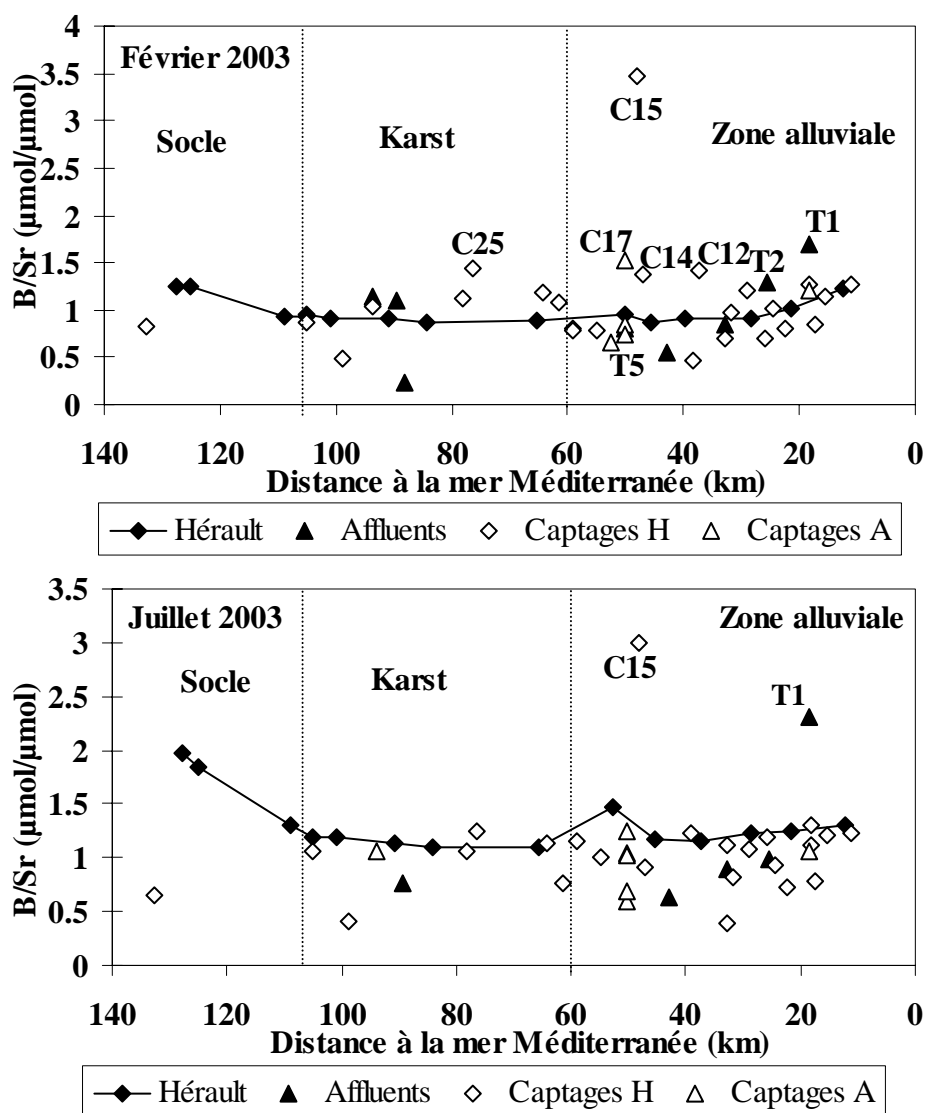


Figure 83. Profil du rapport B/Sr le long du bassin versant de l'Hérault.

Relation B - SO_4^{2-}/Cl^-

Le rapport SO_4^{2-}/Cl^- est reporté en fonction du B en février et juillet 2003 (fig. 84). Les échantillons représentant le pôle évaporite (C18a, T5) sont caractérisés par un rapport SO_4^{2-}/Cl^- élevé (autour de 2.5, 3) et une teneur en B moyenne, tandis que le pôle eaux usées présente un faible rapport SO_4^{2-}/Cl^- et une importante teneur en B. La relation SO_4^{2-}/Cl^- en fonction du B semble donc un moyen supplémentaire de distinguer les contributions anthropiques des contributions naturelles.

Sur ce diagramme, on constate que C15 est majoritairement influencé par le pôle eaux usées tandis que C17 et, dans une moindre mesure, T1 et T2 sont sous la double influence, eaux usées et évaporites.

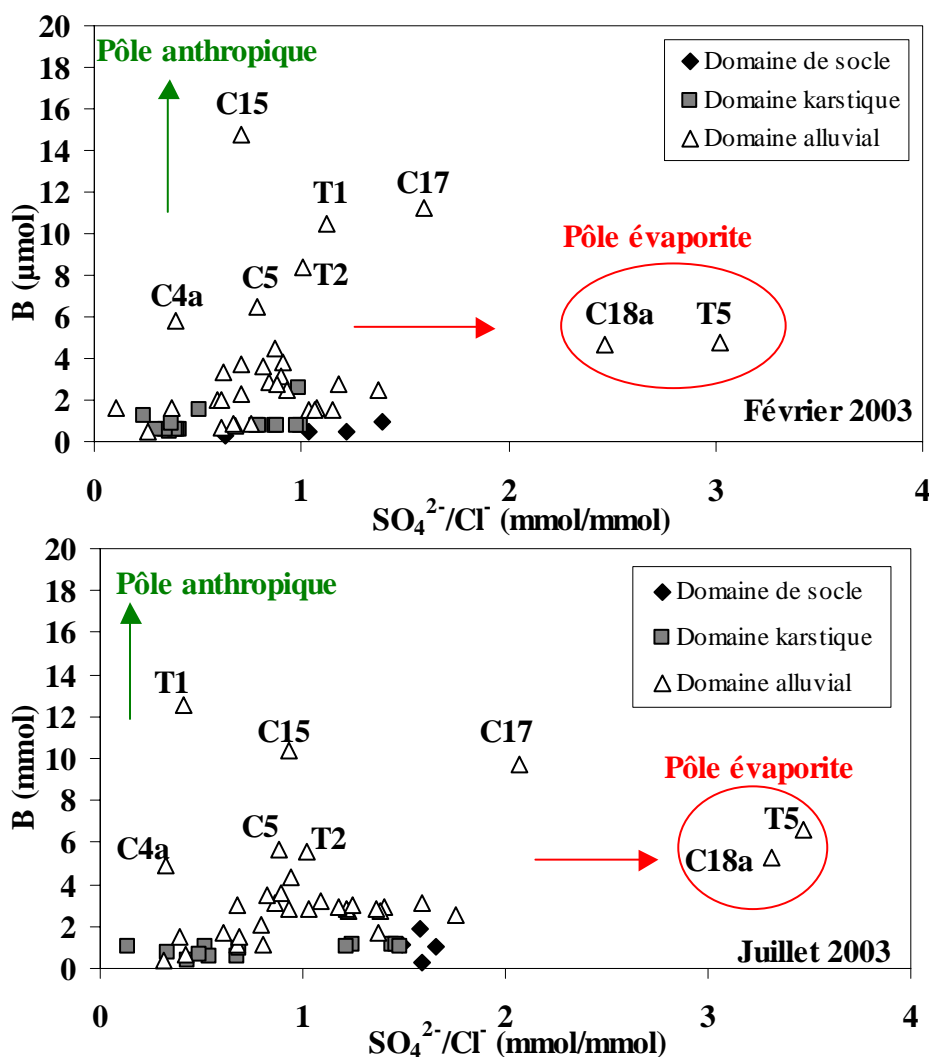


Figure 84. B en fonction du rapport SO_4^{2-}/Cl^- dans les échantillons du bassin versant de l'Hérault en février et juillet 2003.

3.3. Le rubidium

L'évolution amont-aval des concentrations en Rb en février et juillet 2003 est présentée sur la figure 85.

Les concentrations maximales sont observées dans le domaine du socle et notamment après la confluence avec l'Arre (H12), en liaison avec le drainage des granites. On observe d'importantes teneurs en Rb autour du bassin de Lodève (T5, C17, C18a, C18b, C20), que l'on peut attribuer au lessivage des évaporites et des pélites (cf. chapitre 4.2).

En février, les teneurs en Rb sont faibles dans la moitié sud du bassin. On observe une légère augmentation dans l'Hérault en aval de la confluence avec la Lergue. Outre les captages localisés sur le bassin de Lodève, les captages C15 et C13 présentent d'importantes teneurs en Rb comparées aux autres captages du bassin de l'Hérault.

En juillet, le profil de Rb est généralement semblable à celui de février. La Thongue (T1) présente cependant une forte augmentation, avec un triplement de sa teneur entre février et juillet.

Le Rb est présent dans les effluents de STEP à hauteur de 11-12 $\mu\text{g/l}$ en moyenne (cf. chapitre 4.1). Cependant, les eaux de la Thongue et de la Peyne, qui sont contaminées par des eaux usées comme l'indique la présence d'une anomalie positive de Gd associée à du B en excès, ne présentent pas de teneurs en Rb systématiquement plus élevées que les autres réservoirs. A l'inverse dans le captage C13, qui présente d'importantes teneurs en Rb, l'absence d'une anomalie de Gd et surtout les faibles concentrations en bore tendent à indiquer une absence de contamination par les eaux usées et plutôt une origine naturelle du Rb.

Il en résulte que Rb ne constitue pas un bon traceur des eaux usées probablement parce qu'il se comporte de façon non conservative dans l'environnement aquatique et a tendance à s'adsorber.

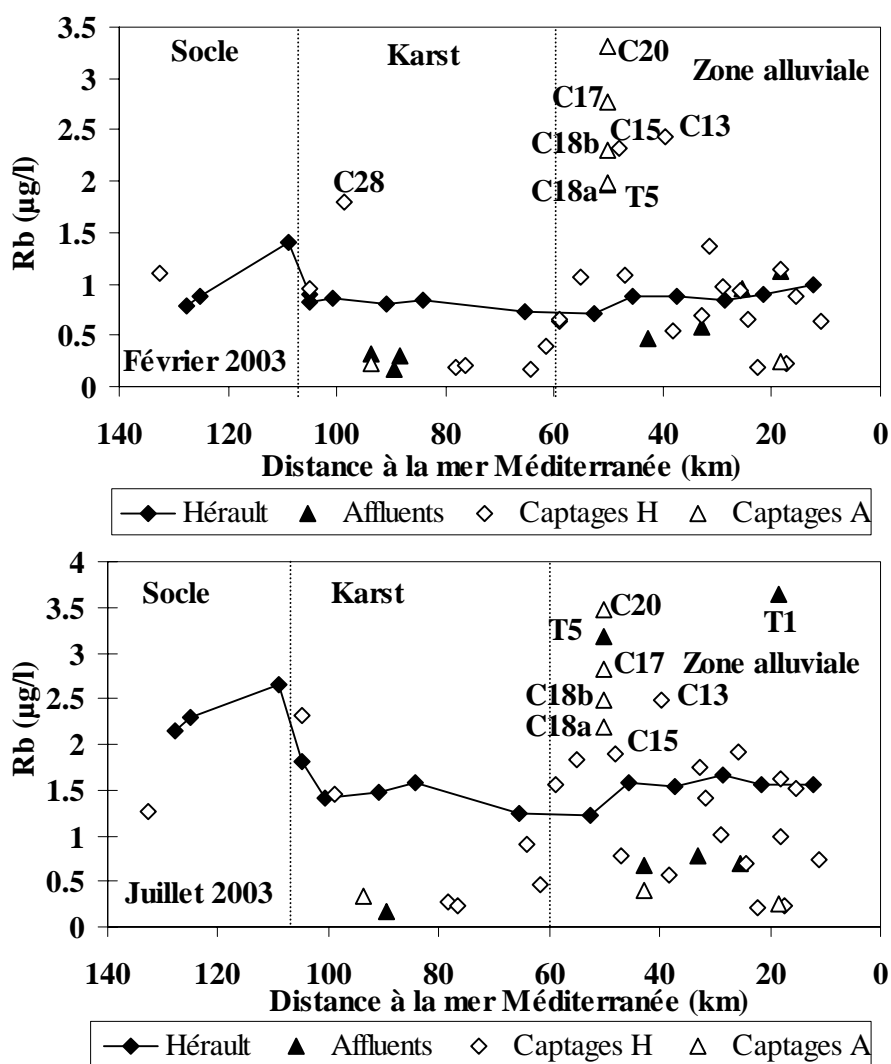


Figure 85. Profil de Rb ($\mu\text{g/l}$) le long du bassin versant de l'Hérault en février et juillet 2003.

3.4. Les chlorures

L'évolution spatiale des chlorures le long du bassin versant de l'Hérault est reportée sur la figure 86. Les concentrations en Cl^- sont faibles (de l'ordre de 5 mg/l) dans les domaines du socle et du karst. Lorsque l'Hérault traverse la zone alluviale, les teneurs en Cl^- augmentent progressivement pour atteindre 20.5 mg/l en février et 14.2 mg/l en juillet 2003.

Les eaux représentatives du pôle évaporite (T5, C18a) contiennent très peu de chlorures (<10 mg/l), confirmant l'absence ou la faible quantité d'halite dans les évaporites du site. L'atmosphère constitue donc la principale source naturelle de Cl^- dans le bassin de l'Hérault, avec une teneur maximale en Cl^- apportées par les précipitations estimée à 57 mg/l dans la partie basse et 15.7 mg/l dans la partie moyenne (cf. chapitre 4.2).

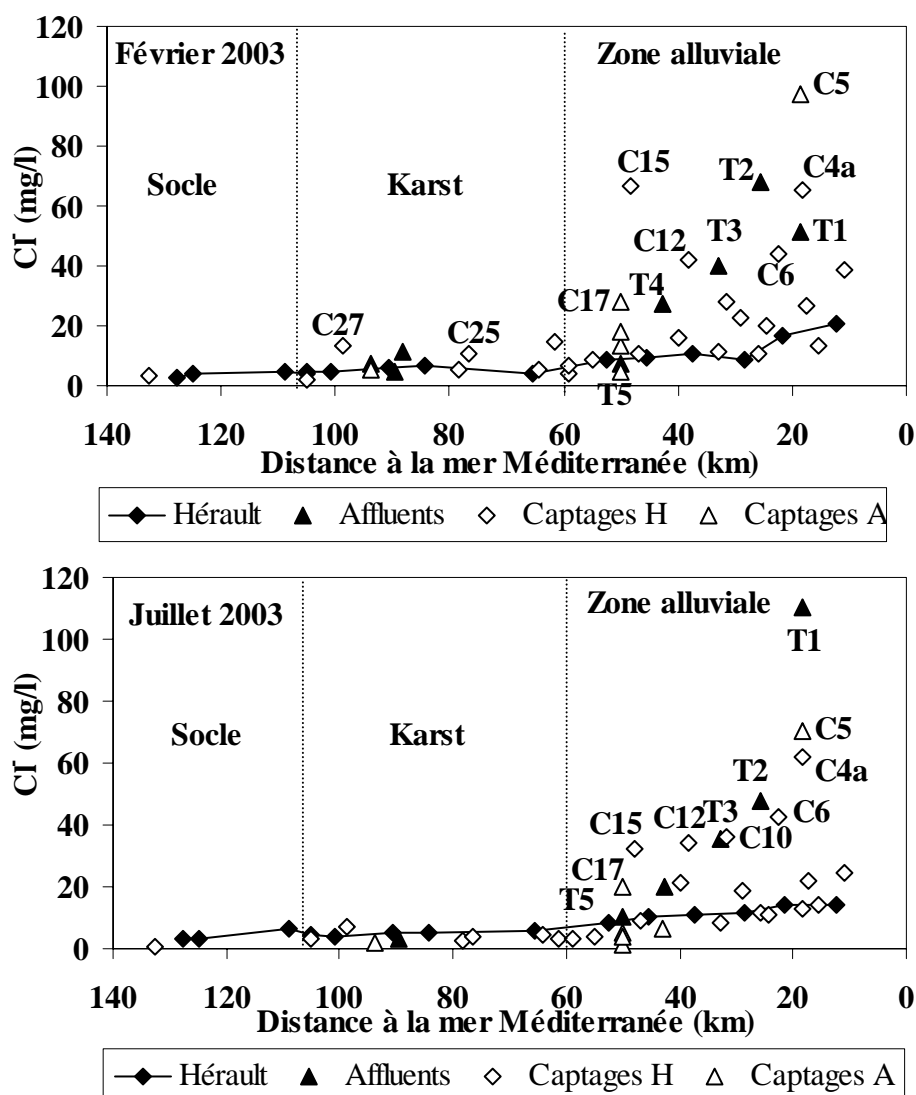


Figure 86. Profil des chlorures (mg/l) le long du bassin versant de l'Hérault en février et juillet 2003.

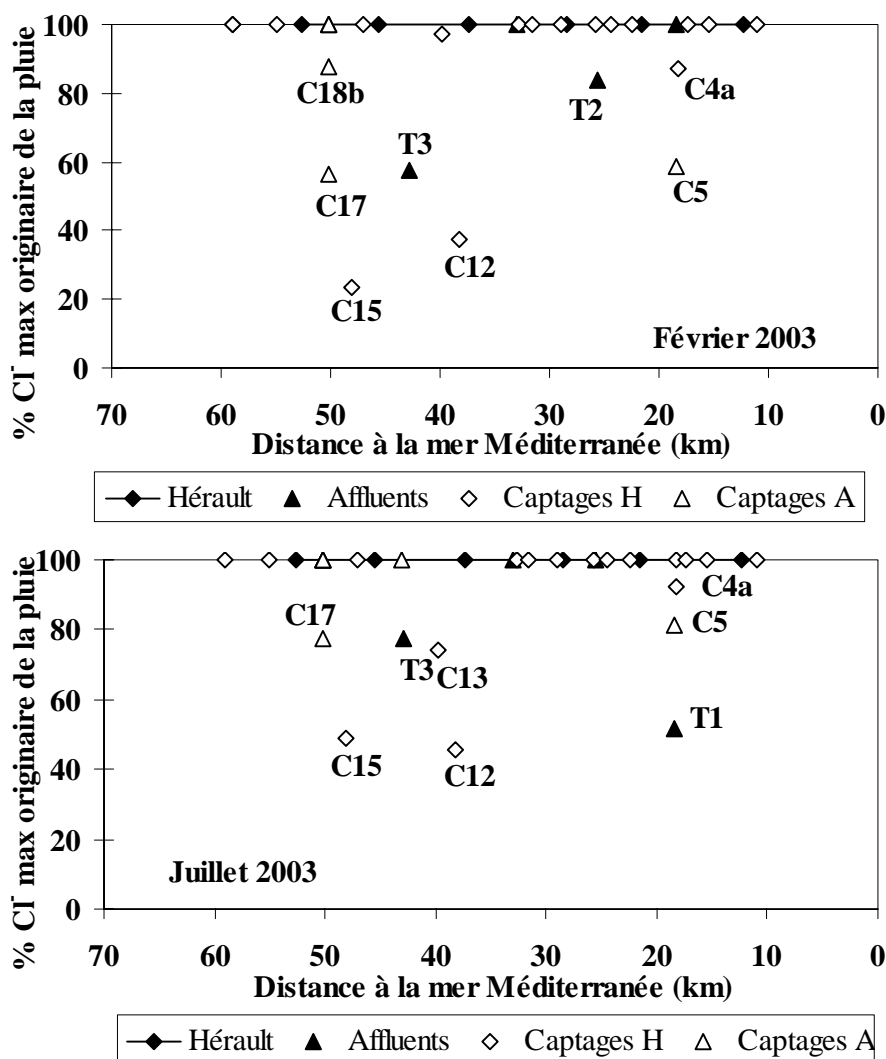


Figure 87. Pourcentage de Cl⁻ originaire de la pluie dans les échantillons de la zone alluviale en février et juillet 2003.

Dans la figure 87, nous avons reporté le pourcentage correspondant de Cl⁻ originaire de la pluie pour les échantillons de la zone alluviale. Certains sites (C4a, C5, T2, C12, T4, C15, C17 et C18b) sont caractérisés par un apport de Cl⁻ excédentaire qui reflètent probablement des apports d'origine anthropique (eaux usées et/ou agriculture).

La forte teneur en Cl⁻ du captage C15, dont la contamination par les eaux usées est avérée par la présence d'une anomalie positive de Gd, est à 80% d'origine anthropique en février et à plus de 50% en juillet. De même, le captage C17 contient 44% de Cl⁻ anthropique en février et 23% en juillet 2003.

Considérant ce calcul, la Thongue (T1) ne présente pas d'excès de chlorures en février, alors que nous avons montré que cette rivière présentait une contamination par les eaux usées. Ceci est probablement lié à une surestimation de la contribution atmosphérique.

3.5. Les nitrates

Pour les nitrates, nous avons considéré qu'une teneur supérieure à 10 mg/l reflétait un apport anthropique.

L'évolution amont-aval est présentée sur la figure 88. Les nitrates sont peu abondants dans les domaines du socle et du karst excepté dans C25, qui exhibe une teneur en nitrate de 14 mg/l. Bien que modérée, la présence de nitrates confirme bien la contamination par les eaux usées de cette source, mise en évidence par la présence d'une anomalie positive de Gd et un rapport B/Sr plus important.

Dans la plaine alluviale, la teneur en nitrates dans l'Hérault augmente progressivement pour atteindre 4.8 mg/l en février à l'aval. En juillet, elle n'est plus que de 0.7 mg/l à l'exutoire. La teneur en nitrates dans l'Hérault reste généralement faible quelque soit la période à l'exception d'un pic (31 mg/l) en février au point H14. Ce maximum n'est pas observé en juillet, indiquant une probable contamination ponctuelle du fleuve en février.

Certains captages présentent des teneurs en nitrates supérieures à 10 mg/l, notamment C17, C15, C12, C9, C5 et C4a en février et C17, C15, C12, C10, C5 et C4a en juillet 2003.

Le captage C5 exhibe de fortes teneurs en nitrates (45.6 mg/l et 33.3 mg/l en février et juillet 2003 respectivement) proches de la limite de potabilité (50 mg/l). Ce captage est localisé à la limite des alluvions anciennes et récentes de la Thongue (T1). Cette dernière présente des concentrations en nitrates 5 fois inférieures et ne peut donc être responsable de la contamination de C5, qui résulte très probablement d'un apport agricole comme le suggère la présence de pesticides (mis en évidence par des analyses de la DDASS) ainsi que les fortes teneurs en sulfates et chlorures.

Le captage C4a, localisé dans la nappe des sables astiens, située sous la nappe alluviale de l'Hérault, est caractérisé par une teneur en nitrates de 12.6 mg/l en février et 11.1 mg/l en juillet, indiquant un léger apport anthropique.

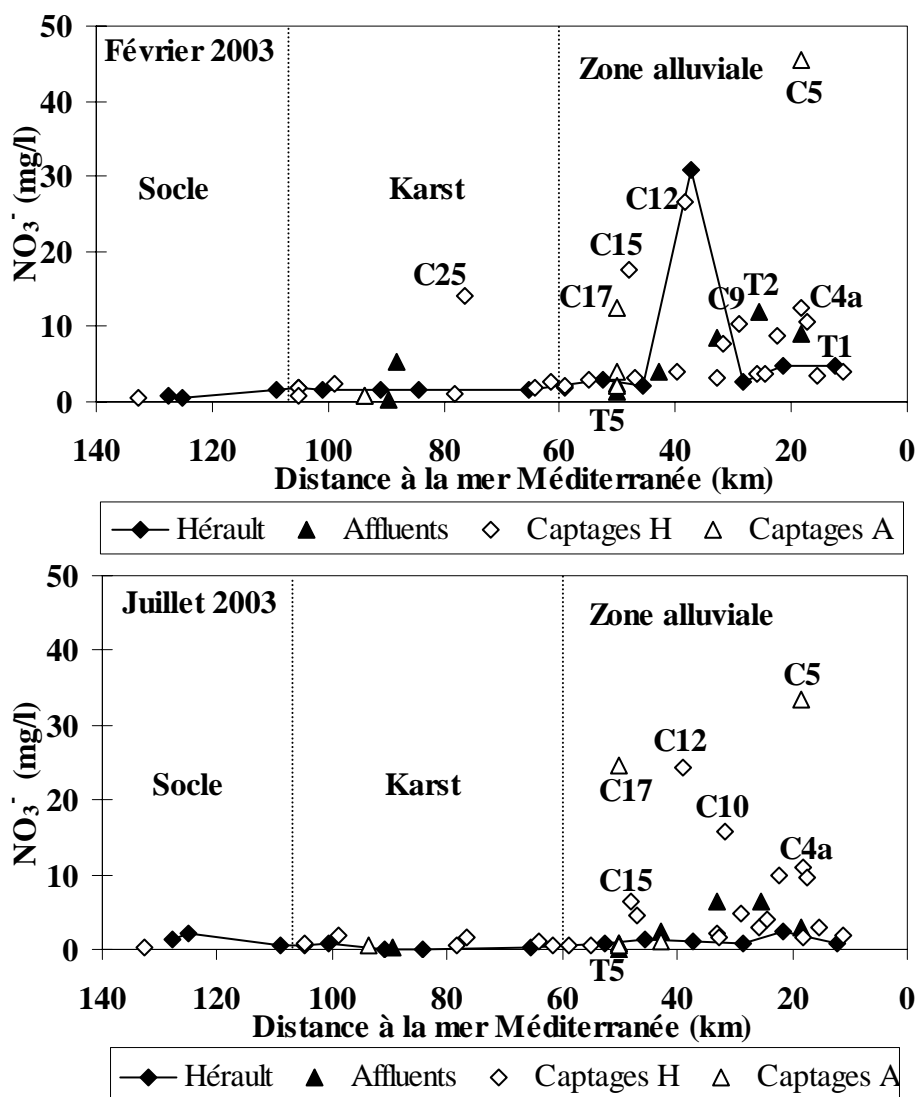


Figure 88. Profil des nitrates (mg/l) le long du bassin versant de l'Hérault en février et juillet 2003.

3.6. Le sodium

Le sodium est apporté naturellement dans les eaux par échange cationique sur les minéraux argileux (échange de calcium contre du sodium). La viticulture ne constitue pas une source de sodium.

Les concentrations sont faibles dans les domaines du socle et du karst (fig. 89). Dans l'Hérault, on observe une faible augmentation des concentrations lors du passage dans la zone alluviale, où les concentrations atteignent 11.7 mg/l et 11.9 mg/l en février et juillet 2003 respectivement (fig. 89).

La teneur maximale en Na⁺ apportée par les précipitations est estimée à 27.1 mg/l dans la partie basse et 8.3 mg/l dans la partie moyenne (cf. chapitre 4.2). La présence de sodium en excès dans les eaux du bassin, après correction des apports atmosphériques, indique donc d'autres contributions (fig. 90). Dans la Lergue, ainsi que dans les captages situés à proximité

(C18a, C18b), le Na^+ en excès provient très probablement de sources naturelles (pélites du bassin de Lodève).

Pour les autres sites, il est difficile de distinguer l'origine du sodium, étant donné que la nappe alluviale de l'Hérault contient des passées argileuses (partie 3 paragraphe 6.4.2), susceptibles de libérer du Na^+ par échange. On constate tout de même que les sites présentant de fortes présomptions d'apports d'eaux usées (T1, T2, C4a, C12, C15 et C17), sont également caractérisés par de fortes teneurs en sodium. Notons que plus de 70% du Na^+ présents dans C15 ne provient pas des apports atmosphériques.

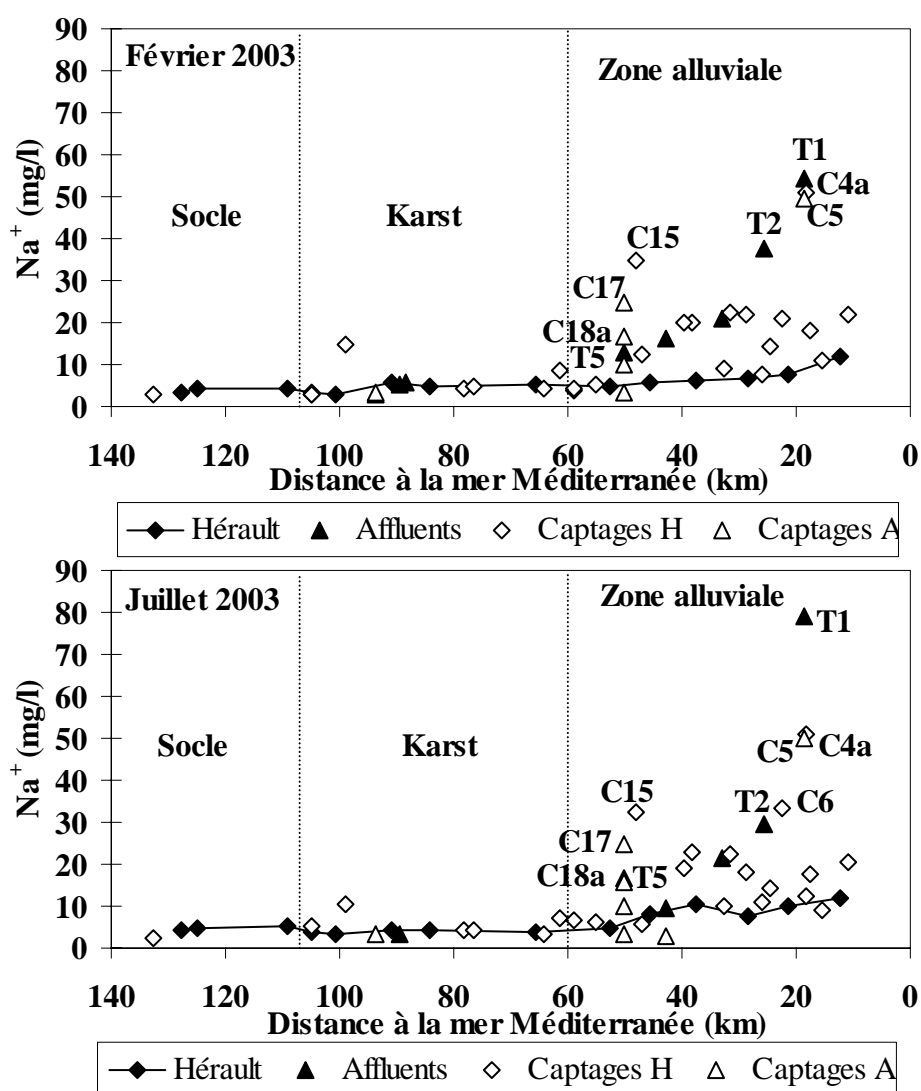


Figure 89. Profil de Na^+ (mg/l) le long du bassin versant de l'Hérault en février et juillet 2003.

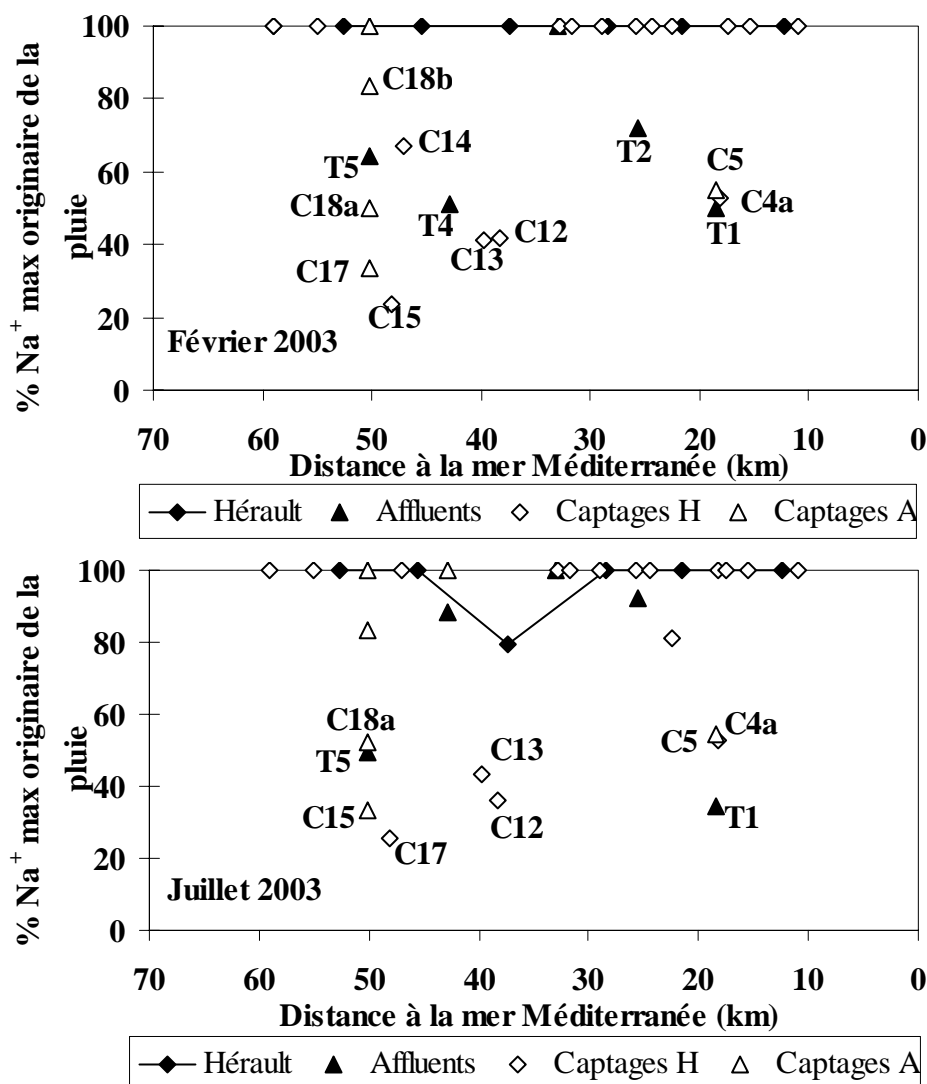


Figure 90. Pourcentage de Na^+ originaire de la pluie dans les échantillons de la zone alluviale en février et juillet 2003.

Pour mieux identifier l'origine des chlorures et du sodium, nous nous sommes intéressés à la relation entre le pourcentage de Cl^- et le pourcentage de Na^+ originaires des pluies dans les eaux du bassin en février et juillet 2003 (fig. 91).

Ce diagramme permet de distinguer les échantillons présentant à la fois un excès de chlorures et de sodium par rapport aux apports atmosphériques, indiquant de fortes présomptions d'apports d'eaux usées.

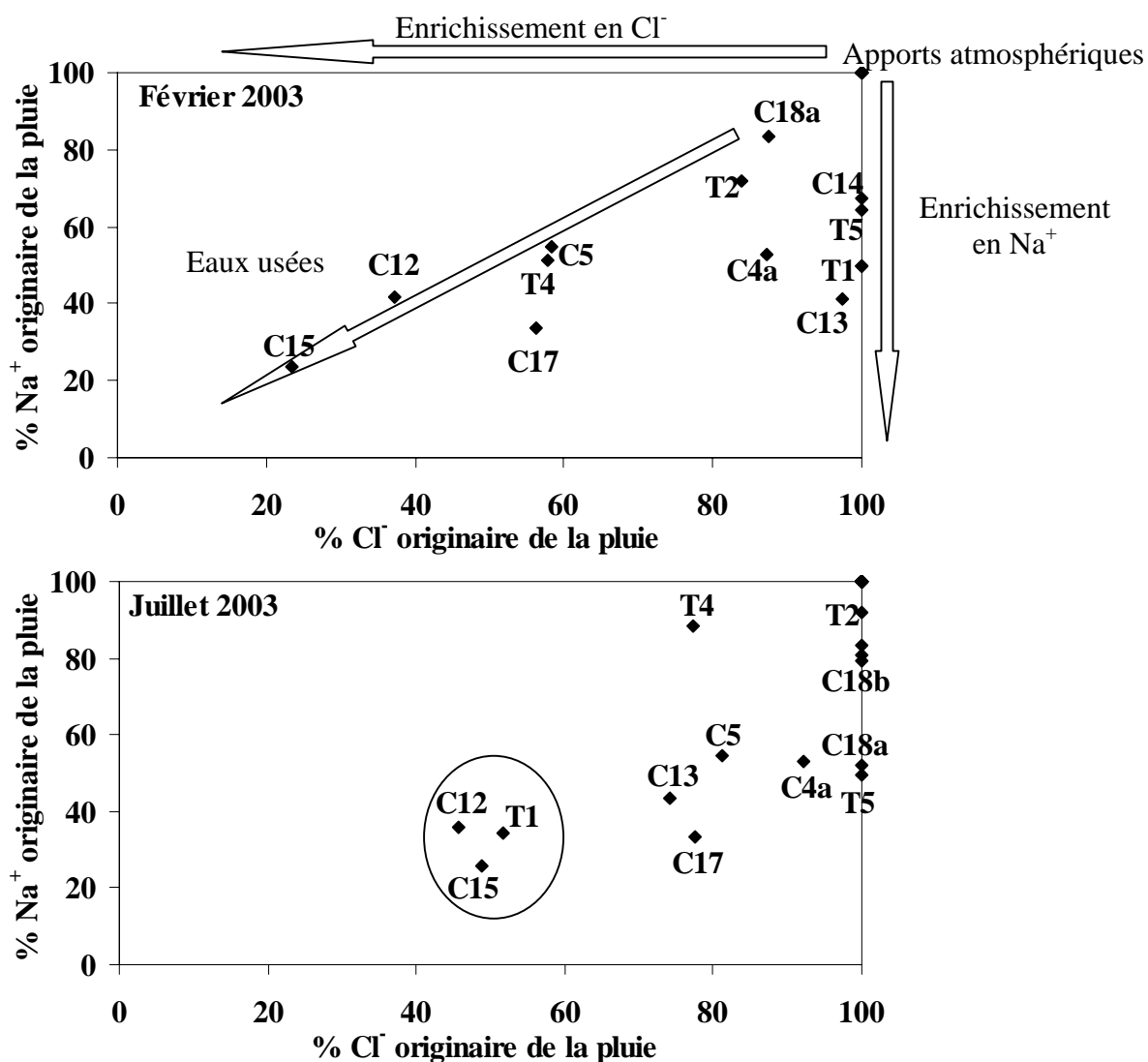


Figure 91. Pourcentage des chlorures originaires des pluies en fonction du pourcentage de sodium originaire des pluies dans les échantillons du bassin versant de l'Hérault en février et juillet 2003.

On constate tout d'abord, que les échantillons du bassin de Lodève (T5, C18a, C18b), sont exclusivement enrichis en Na⁺ (pas d'enrichissement en Cl⁻) que ce soit en février ou juillet 2003, ce qui confirme l'origine naturelle de cet élément et l'absence d'impact anthropique sur le pôle évaporite.

C15 et C12 sont majoritairement composés de sodium et chlorures non originaires des apports atmosphériques, confirmant la présence d'eaux usées dans ces captages.

Le captage C17 est sous une double influence, l'apport d'eaux usées et la présence de sodium naturel. Ce constat est cohérent, étant donné que ce captage est localisé dans la nappe alluviale de la Lergue (T5).

Le captage C5, qui est localisé proche de la nappe alluviale de la Thongue, présente le même enrichissement en Na^+ que la rivière indiquant sûrement un apport naturel de cet élément. L'enrichissement en Cl^- observé est probablement dû à un apport de fertilisants chlorés, étant donné que C5 est localisé dans une zone fortement soumise à l'influence agricole.

En juillet, on a un schéma similaire à l'exception de T1, qui cette fois est enrichi en sodium et chlorures simultanément. Ceci reflète un impact anthropique plus marqué à cette période, en accord avec les teneurs en bore.

3.7. Le potassium

Le potassium est un traceur potentiel des eaux usées. Cependant, dans l'environnement aquatique, il peut avoir d'autres origines :

- naturelle : altération des feldspaths, argiles, micas, roches cristallines;
- anthropique : traitements phytosanitaires, engrais (ex : sulfate de potasse).

Pour un hectare de vigne et par an, les besoins en K^+ sont de 100 à 150 kg de potasse (K_2O) sous forme de sulfate ou chlorure correspondant à une teneur en K^+ comprise entre 4.2 et 6.2 g/an/m². Les apports d'engrais potassique se font généralement en fin d'hiver et/ou au printemps.

En amont du bassin, les eaux du domaine du socle présentent des concentrations plus élevées que celles du domaine karstique, en liaison avec l'altération de roches granitiques (fig. 92). En février, K^+ est inférieur à la limite de détection dans la zone karstique et la zone alluviale à l'exception de quelques captages (C18a, C17, C15, C12, C6, C5, C1), caractérisés par des teneurs en potassium comprises entre 2 et 4 mg/l (fig. 92). Autour du bassin de Lodève (T5, C17 et C18a), le potassium, comme le sodium, provient du drainage des pélites du bassin permien.

Parmi les affluents, seule la Thongue (T1) exhibe du potassium avec une concentration de 6 mg/l. La Peyne, qui draine les mêmes entités géologiques, n'en contient pas, ce qui suggère une origine anthropique de K^+ dans la Thongue.

Dans le captage C5, la présence d'une importante teneur en K^+ (9.4 mg/l) associée à des nitrates, des sulfates et des chlorures en excès ainsi que des pesticides (DDASS), reflète très probablement une contamination d'origine agricole.

Cela peut être également le cas pour le captage C1, pour lequel aucun indice de contamination par les eaux usées n'est mis en évidence, et qui présente des teneurs relativement importantes

en potassium. K^+ est également détecté en quantités significatives dans les captages C15, C12 et C5, dans lesquels ont été détectés des pesticides (cf. partie 3).

Finalement, le potassium ne semble pas être un traceur des eaux usées sur la bassin de l'Hérault. Il semble plutôt être un indicateur de contaminations d'origine agricole.

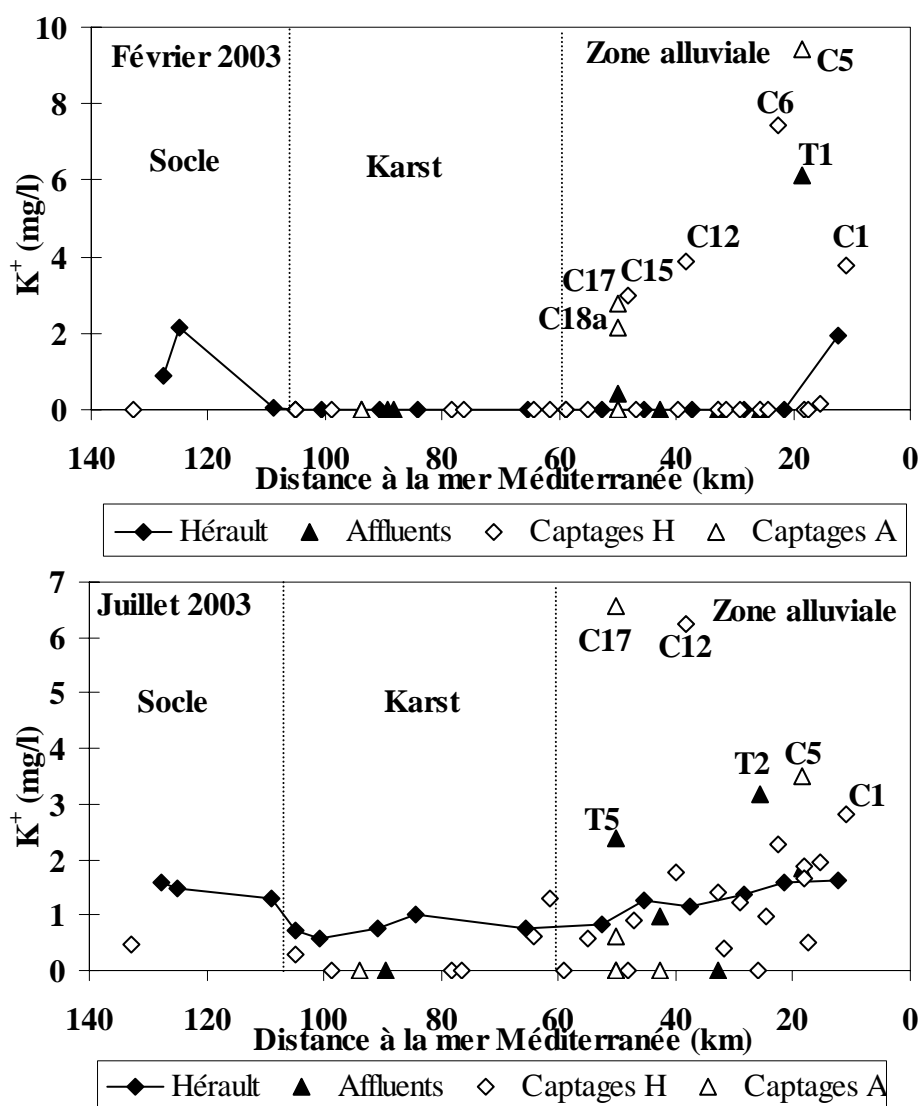


Figure 92. Profil de K^+ le long du bassin versant de l'Hérault en février et juillet 2003.

4. Variation temporelle de la contamination par les eaux usées

Nous allons décrire la variabilité saisonnière de l'impact des rejets d'eaux usées entre février et juillet 2003. Nous nous limiterons à l'examen des teneurs en bore, chlorure, nitrate, sodium, de l'anomalie de Gd et du rapport B/Sr (fig. 93).

Peu de variations sont observées sur les teneurs en chlorures dans l'Hérault et ses affluents, exceptée la Thongue (T1), dont la concentration double de février à juillet et la Peyne (T2), dont la concentration décroît de 68 à 48 mg/l. Une décroissance significative est également observée pour C15 (67 mg/l en février contre 32 mg/l en juillet) et C5 (97 mg/l en février contre 70 mg/l en juillet).

Dans l'Hérault, une légère diminution des teneurs en nitrates est observée en juillet, avec des concentrations inférieures à 3 mg/l et parfois proches de la limite de détection. Au niveau des captages, peu de variations sont observées. On constate cependant une diminution significative des teneurs en nitrates dans T1 ainsi que dans C5, C15 et C25. Deux captages (C10 et C17) présentent de plus fortes concentrations en nitrates en juillet.

Les concentrations en bore varient peu dans les deux premiers compartiments du bassin versant de l'Hérault (> 60 km). Une augmentation des teneurs est observée pour la Lergue (T5), avec 52 µg/l en février contre 71 µg/l en juillet. Cette augmentation peut s'expliquer par une proportion accrue d'eau souterraine au contact d'évaporite dans la rivière en été. Cette augmentation se répercute sur l'Hérault avec une augmentation significative des concentrations en bore en aval de la confluence. Concernant les autres affluents, T2 présente une forte diminution de la concentration en bore, avec 90 µg/l en février contre 60 µg/l en juillet. T1 subit une variation inverse avec une augmentation de la concentration en bore de 113 à 136 µg/l. Au niveau des eaux souterraines, certains captages présentent une augmentation de leur concentration en bore, avec des teneurs proches de celles de l'Hérault, qui peuvent s'expliquer par l'apport de bore par le fleuve. Une très nette diminution est observée pour C15 avec 159 µg/l en février contre 112 µg/l en juillet.

Peu de variations sont observées sur les teneurs en Na⁺ à l'exception de T1, arborant une forte augmentation en juillet.

On constate une augmentation de l'anomalie de gadolinium dans l'Hérault à l'entrée du domaine alluvial. Cependant, dans les sources karstiques, C24, C25 et C26 et les deux affluents, T1 et T2, elle décroît fortement.

Enfin, le rapport B/Sr a un comportement proche du bore. Il augmente dans l'Hérault, lors de son entrée dans la zone alluviale, dans la Thongue (T1) et décroît dans T2 et C15.

En conclusion, sur l'Hérault, entre février et juillet 2003, il y a augmentation des teneurs en bore et de l'anomalie de Gd, indiquant un impact plus marqué des rejets d'eaux usées en juillet. Cependant, cette augmentation est beaucoup moins importante que l'on pourrait s'y attendre, au regard de la diminution du débit du fleuve d'un facteur 6 à 10 entre les deux périodes de prélèvements. Une explication possible est que la diminution du débit est compensée par le fait que la majorité des stations d'épuration des communes proches du fleuve ne rejette pas directement leurs effluents dans l'Hérault, mais plutôt dans de petites rivières, ruisseaux ou même dans des fossés. La plupart de ces petits cours d'eau est asséchée en été (notamment au cours de l'été 2003 qui fût particulièrement sec), et les eaux usées n'atteignent plus l'Hérault. Comme on l'a montré au chapitre 4.1, on estime à environ 70-80% la proportion d'eaux usées n'atteignant pas l'exutoire du bassin versant. Ces stratégies de rejets sont susceptibles d'expliquer pourquoi, malgré un faible débit du fleuve, l'impact des rejets d'eaux usées sur l'Hérault n'est pas significativement plus prononcé en période estivale.

Dans la Thongue (T1), on constate une augmentation significative des teneurs en chlorures, en bore et du rapport B/Sr indiquant un impact plus important des rejets d'eaux usées sur cette rivière en juillet. Par contre, sur la Peyne (T2), c'est le schéma inverse qui est observé avec une décroissance de tous les paramètres montrant une influence moindre des rejets d'eaux usées en étiage d'été. Ce comportement est bien corrélé avec le fait que sur la Peyne, seule une station d'épuration (200 e.h.) sur cinq localisées sur son bassin (6400 e.h.), rejette ses effluents directement dans la rivière. Par contre, dans la Thongue, la majorité des STEP (5 sur 9) rejette directement leurs effluents dans la rivière.

Enfin, les captages présentent très peu de variations de leur composition chimique entre février et juillet. Seules les eaux présentant des apports d'eaux usées exhibent des différences entre février et juillet 2003. Dans le captage C15, les teneurs en nitrates, chlorures, bore ainsi que le rapport B/Sr décroissent entre les deux périodes indiquant une diminution de la contamination en été. Ceci peut être expliqué par le blocage des eaux usées dans le sol qui n'atteignent alors plus la nappe. Le captage C17 est caractérisé par une augmentation significative des teneurs en nitrates (fois 2) et une faible décroissance des teneurs en bore.

4.3. Identification des apports d'eaux usées dans le bassin versant de l'Hérault

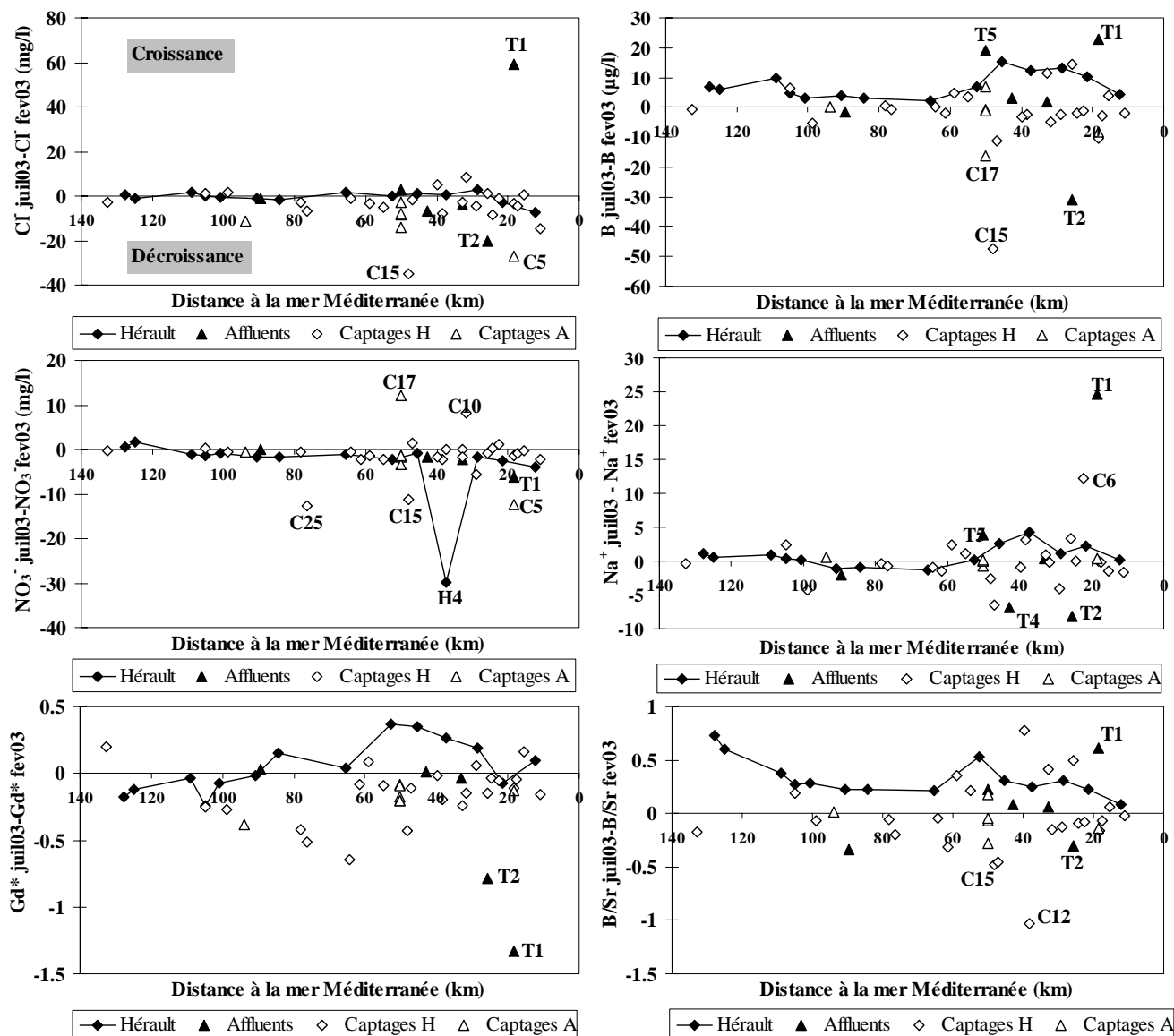


Figure 93. Variabilité saisonnière entre février et juillet 2003 de Gd*, des concentrations en Cl⁻, NO₃⁻, Na⁺, B et du rapport B/Sr dans les eaux du bassin versant de l'Hérault.

5. Evaluation des traceurs potentiels des eaux usées

Nous présentons dans cette partie une évaluation des différents traceurs potentiels des eaux usées mis en oeuvre pour identifier les apports d'eaux usées dans les eaux du bassin de l'Hérault.

L'anomalie de Gd a été détectée dans différents sites (affluents de l'Hérault et captages), permettant de conclure rapidement à un apport d'eaux usées. Cependant, elle n'a pas permis d'identifier toutes les contaminations par les eaux usées. Elle est notamment absente dans le captage C17, dans lequel un apport d'eaux usées est avéré. En effet, Gd* n'est pas systématiquement présente dans les eaux usées et ne marque pas donc pas toujours les eaux contaminées. L'enrichissement en HREE par rapport aux MREE semble également constituer un indice supplémentaire de la présence d'eaux usées.

Le bore, les chlorures et le sodium sont détectés dans la grande majorité des sites contaminés et sont donc des traceurs efficaces des contaminations par les eaux usées dans l'environnement aquatique, malgré un bruit de fond naturel important (lithologie et apports atmosphériques). Les relations inter éléments et notamment le rapport B/Sr sont également de bons outils pour identifier les sources de contamination des eaux.

A l'inverse, le rubidium, le potassium et les nitrates ne semblent pas être des traceurs efficaces de contamination par les eaux usées. Le Rb reflète plutôt un apport lithologique et a un comportement non conservatif dans l'eau. Il en est de même pour K⁺ qui de plus peut être associé à des apports de fertilisants. Les nitrates, non conservatifs dans le milieu aquatique, ne sont détectés que dans les eaux souterraines et ne permettent pas de déterminer l'apport d'eaux usées sur les deux affluents de l'Hérault.

4.3. Identification des apports d'eaux usées dans le bassin versant de l'Hérault

	Gd*	B	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Rb	B/Cl	B/Sr	B=f(SO ₄ /Cl)	Total/10
Février 2003											
T1	✓	✓	✓		✓	✓		✓	✓	✓	8
T2	✓	✓	✓		✓				✓	✓	6
C4a		✓	✓	✓	✓					✓	5
C5		✓	✓	✓	✓	✓				✓	6
C12			✓	✓		✓			✓		4
C15	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	10
C17		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	9
C24	✓										1
C25	✓			✓					✓		3
C26	✓										1
Juillet 2003											
T1	✓	✓	✓		✓		✓		✓	✓	7
T2		✓	✓			✓				✓	4
C4a		✓	✓	✓	✓					✓	5
C4b	✓										1
C5		✓	✓	✓	✓	✓					6
C12			✓	✓		✓					3
C15	✓	✓	✓		✓				✓	✓	6
C17		✓	✓	✓	✓	✓	✓			✓	7
C24											0
C25											0
C26											0

Tableau 22. Récapitulatif des informations apportées par les traceurs des eaux usées dans les eaux du bassin versant de l'Hérault.

6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'identification des contaminations par les eaux usées dans le bassin versant de l'Hérault. Nous avons montré, à l'aide d'une approche multitraceurs, la présence d'eaux usées dans deux affluents de l'Hérault, la Payne et la Thongue, ainsi que dans cinq captages d'eau potable, C4b, C15, C17, C24, C25 et C26. De plus, d'autres captages (C4a, C5, C12) semblent également influencés par les activités anthropiques mais la distinction entre l'influence agricole et l'apport d'eaux usées reste encore délicate et nécessite d'autres investigations.

D'une manière générale, les eaux de surface du bassin versant de l'Hérault sont relativement préservées de l'impact anthropique même en période d'étiage sévère. Ce sont les eaux souterraines qui semblent plus affectées par les rejets d'eaux usées. Peu de variations saisonnières sont observées entre février et juillet 2003. Contrairement à ce que l'on pourrait penser, à l'exception de la Thongue, l'impact des rejets d'eaux usées est moins marqué en période d'étiage estival.

La plus forte sensibilité des eaux souterraines à la contamination par les eaux usées et la diminution de l'impact des rejets d'effluents de STEP entre février et juillet sont attribuables à une stratégie de rejet visant à protéger les zones de baignades des contaminations urbaines. Cependant cette pratique, qui consiste à rejeter les effluents de STEP dans un milieu tampon (fossé, cours d'eau) et non directement dans le fleuve, favorise l'infiltration directe des eaux usées dans le sol et la contamination des ressources en eau souterraine. En période d'étiage prononcé (juillet 2003), ces cours d'eau sont asséchés, engendrant l'évaporation d'une partie des eaux usées et surtout leur rétention dans des sols fortement soumis à l'évapotranspiration.

Il est intéressant de mettre l'accent sur la potabilité des eaux malgré la présence d'eaux usées. Ceci peut s'expliquer par la filtration des eaux usées à travers le sol et dans la nappe. On pourrait se poser la question de savoir si on peut parler de « contamination » des eaux ou plutôt de recyclage efficace des eaux puisque celles-ci sont toujours aptes à la consommation.

Chapitre 4.4

Caractérisation de l'origine des contaminations - Variabilité saisonnière de l'impact anthropique

Suite à l'étude du bassin versant de l'Hérault dans sa globalité, nous avons pu mettre en évidence un certain nombre de sites contaminés par des apports anthropiques et notamment domestiques. Afin d'une part, de mieux préciser l'origine de ces contaminations et d'autre part, d'évaluer la variabilité saisonnière de l'impact anthropique, un suivi mensuel de ces sites a été effectué pendant une année hydrologique, de février 2004 à janvier 2005.

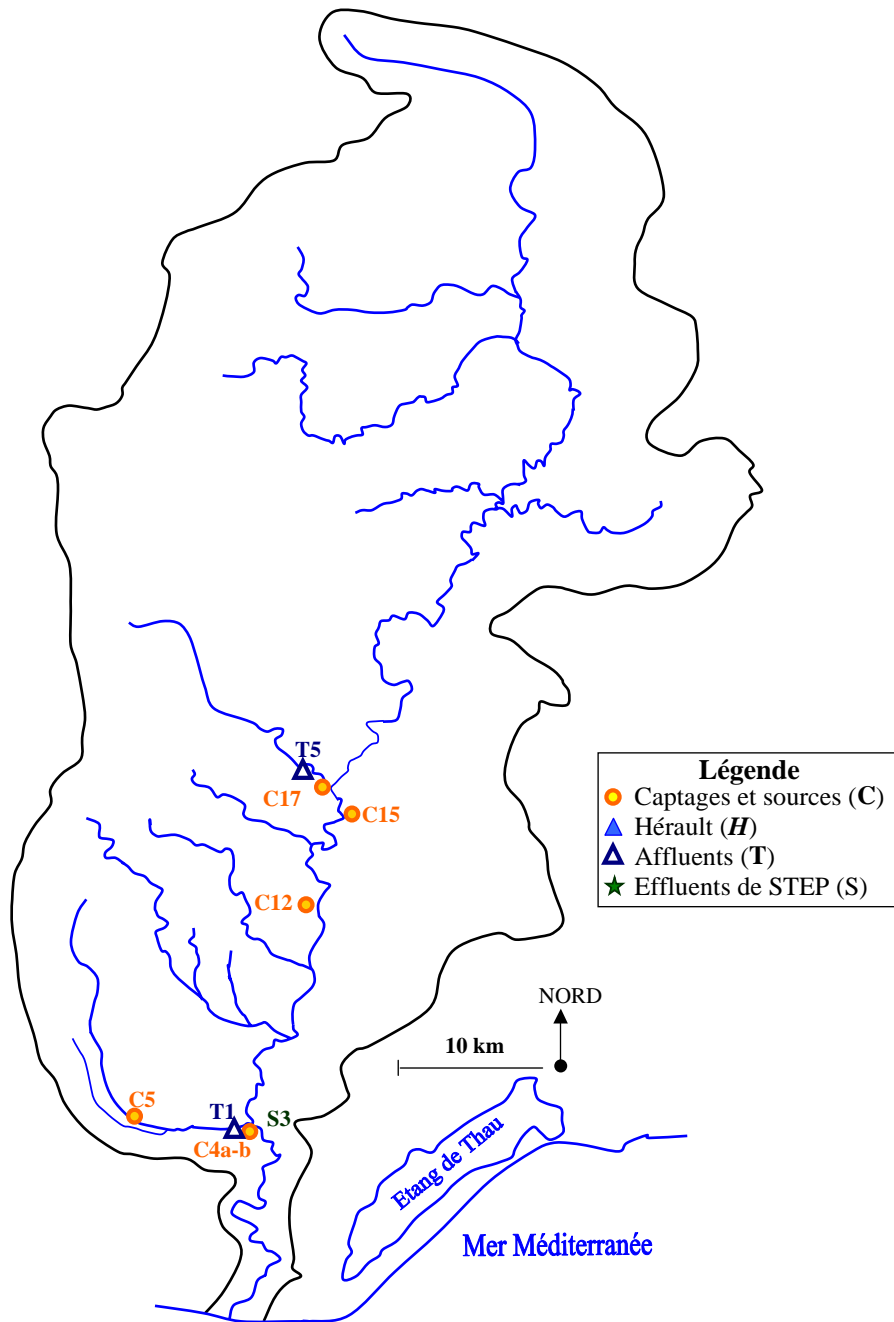


Figure 94. Localisation des points de prélèvements lors du suivi mensuel de février 2004 à janvier 2005.

1. Introduction

Dans le chapitre 4.3, nous avons mis en évidence, à l'aide d'une méthode multitraceurs, la présence d'eaux usées dans deux affluents de l'Hérault, la Peyne et la Thongue, ainsi que dans six captages d'eau potable, C4b, C15, C17, C24, C25 et C26. Certains autres captages (C4a, C5, C12) présentaient des indices de contaminations anthropiques nécessitant des investigations supplémentaires afin d'en préciser l'origine. Les résultats ont montré également un impact moindre des rejets d'eaux usées en étiage d'été (juillet 2003) comparé à l'étiage d'hiver (février 2003).

Afin de mieux préciser ces contaminations, et notamment d'évaluer les processus qui sont à l'origine de la variation saisonnière observée, nous avons entrepris un suivi mensuel de février 2004 à janvier 2005 sur ces sites (à l'exception de la Peyne et des captages C24, C25 et C26) (fig. 94). Les éléments analysés sont les mêmes que lors des campagnes précédentes.

2. Pluviométrie et niveaux piézométriques

Sur la période 2003-2005, nous disposons de suivis pluviométriques sur le bassin versant de la Peyne (fig. 95). La station est celle du site expérimental de Roujan dans le cadre de l'ORE OMERE. Nous disposons également des niveaux piézométriques de la nappe alluviale de l'Hérault à Bessan et Florensac, ainsi que de ceux de la nappe des sables astiens à Agde (fig. 96), suivis effectués par le Réseau National des Données sur l'Eau (RNDE).

La pluviométrie mensuelle entre février 2004 et janvier 2005 (fig. 95) permet de distinguer 3 périodes : une période pluvieuse de février à début mai 2004, une période quasiment sans précipitation de mai à septembre 2004, et de nouveau une période pluvieuse de septembre 2004 à janvier 2005.

De même, les suivis piézométriques (fig. 96) montrent que la nappe alluviale est caractérisée par une période de recharge avec une hausse importante du niveau piézométrique (février-mai), puis une période sans recharge avec un niveau piézométrique bas (juin-janvier).

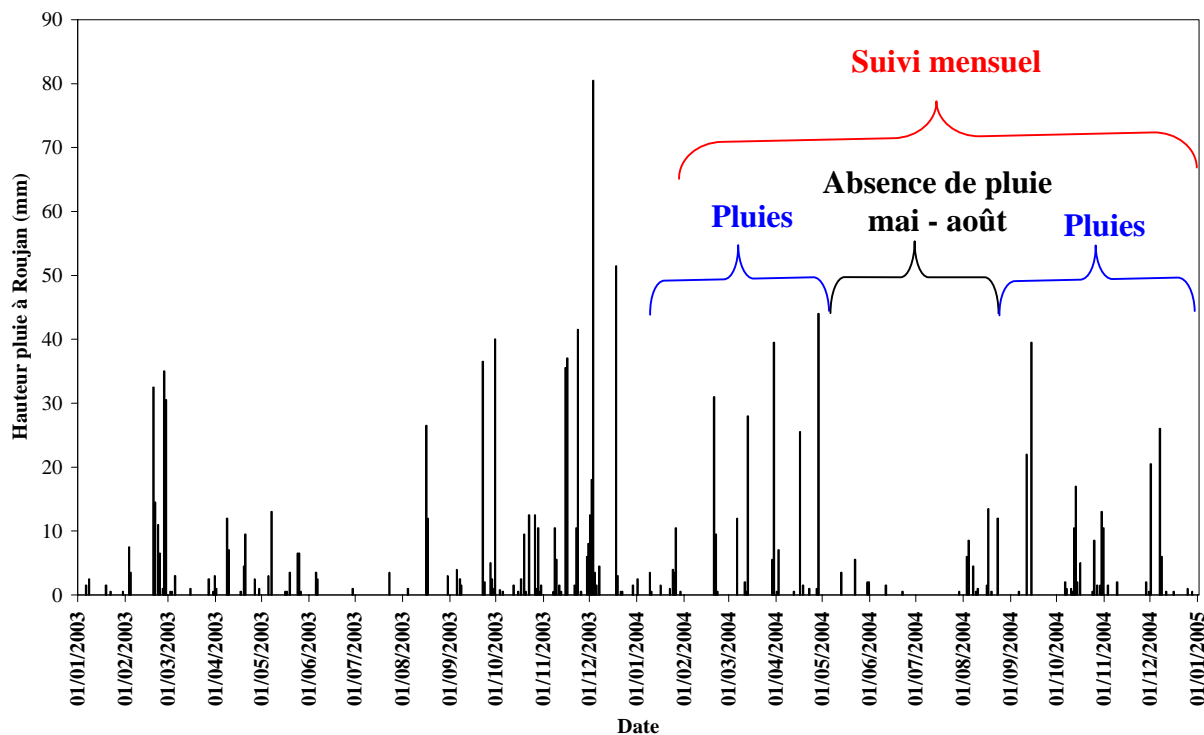


Figure 95. Hauteurs des pluies (mm) tombées à Roujan sur la période 2003-2005.

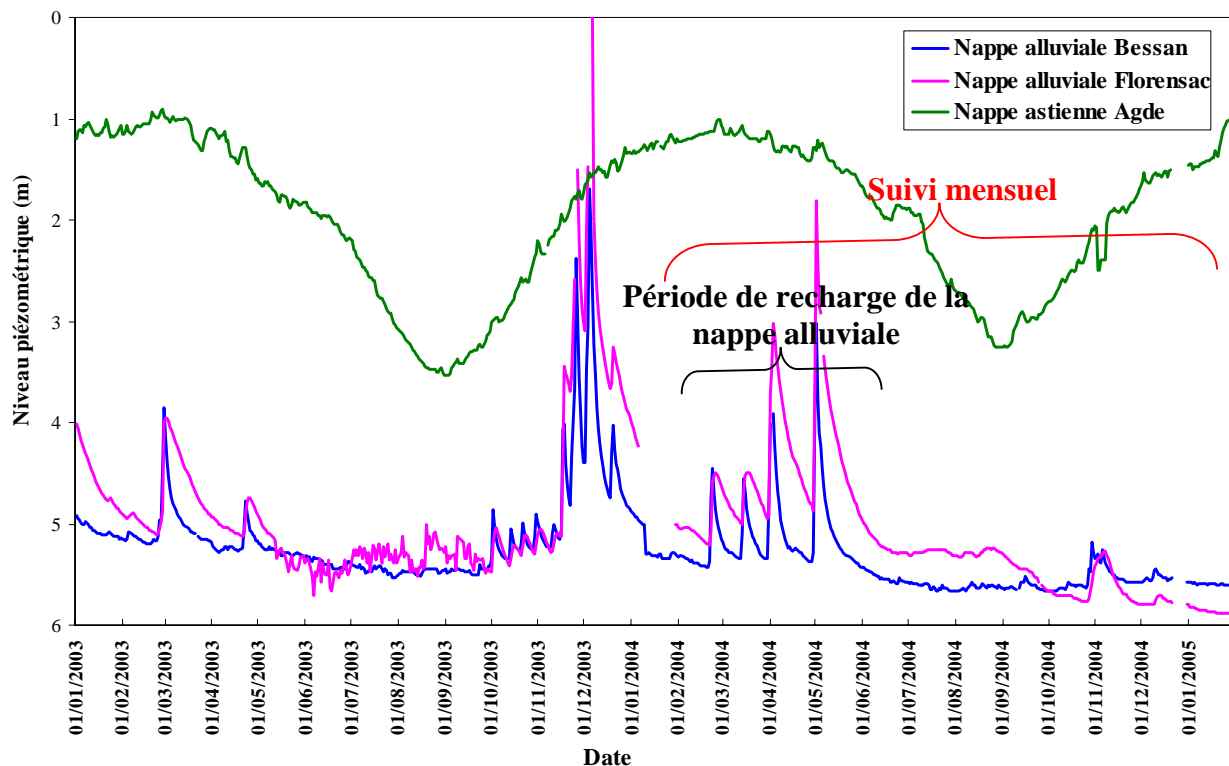


Figure 96. Niveau piézométrique de la nappe alluviale de l'Hérault (à Bessan et Florensac) et de la nappe astienne (à Agde) sur la période 2003-2005.

3. La Thongue (T1)

3.1. Contexte

La Thongue est l'affluent le plus au sud de l'Hérault (fig. 97). Il parcourt 32 km et draine un bassin de 156 km². Son débit est compris entre 0.1 et 1 m³/s. Dix stations d'épuration, de capacité totale égale à 11.320 équivalents habitants, rejettent leurs effluents dans son bassin versant (fig. 104). La partie aval est caractérisée par une forte implantation de la viticulture.

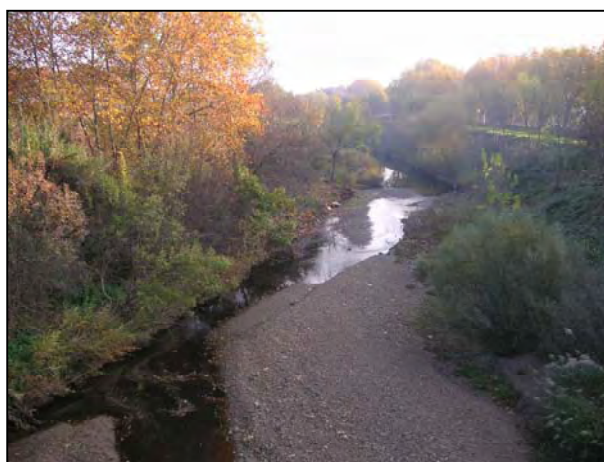


Figure 97. La Thongue à St Thibéry (novembre 2004).

3.2. Suivi mensuel

3.2.1 Résultats

Les profils de terres rares dans la Thongue sont présentés sur la figure 98. Ils sont caractérisés par un léger enrichissement en HREE par rapport aux MREE (Lu_N/Tb_N moyen = 3.2), ainsi que par la présence occasionnelle d'une anomalie positive de gadolinium. A l'exception de cette anomalie, la forme du spectre est relativement stable dans le temps.

L'anomalie de Gd est comprise entre 1.2 (mai 2004) et 54 (septembre 2004). Quatre échantillons (septembre, novembre, décembre 2004 et janvier 2005) présentent une anomalie de Gd supérieure à 1.5 (55, 1.9, 2.1 et 3.6 respectivement), indiquant un apport significatif d'eaux usées (fig. 99). Ces anomalies reflètent une teneur en Gd anthropique de 63 ng/l, 1.4 ng/l, 1.5 ng/l et 3.3 ng/l respectivement.

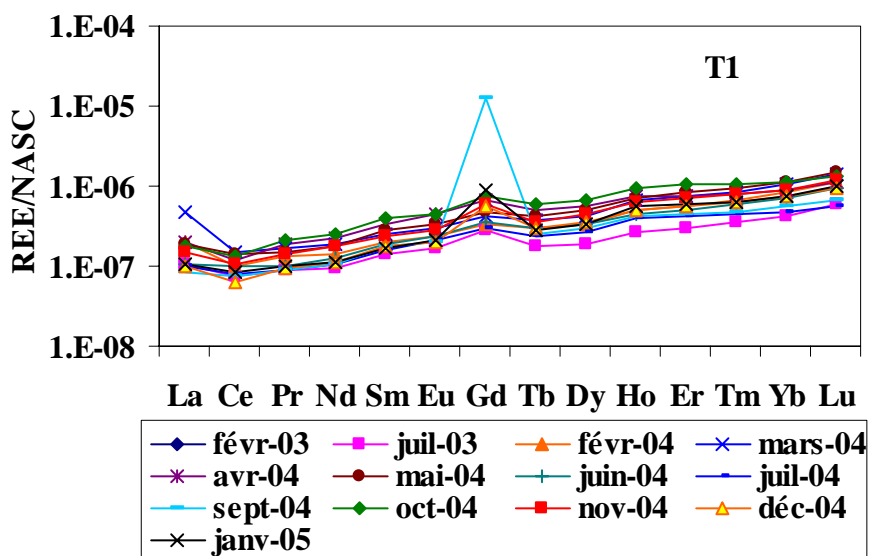


Figure 98. Evolution mensuelle du profil de REE dans la Thongue.

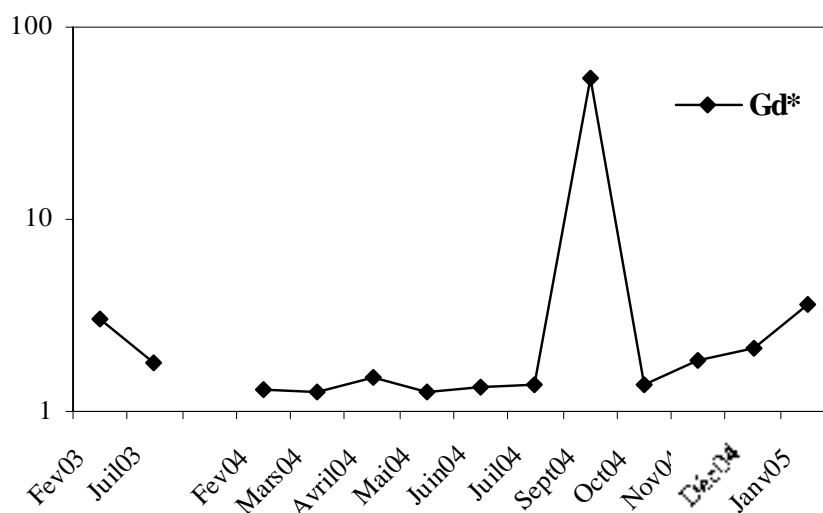


Figure 99. Evolution mensuelle de l'anomalie de Gd dans la Thongue.

Les variations mensuelles des teneurs en bore, chlorures, nitrates, sodium, sulfates et strontium sont reportées sur la figure 100.

Les teneurs en bore sont comprises entre 57.1 $\mu\text{g/l}$ en avril 2004 et 132.5 $\mu\text{g/l}$ en septembre 2004. Les teneurs en chlorures sont comprises entre 77 mg/l en avril 2004 et 127.5 mg/l en juillet 2004. Les teneurs les plus importantes sont observées sur la période juillet-septembre, et les plus faibles sur la période février-avril.

Les nitrates ont un comportement très différent. Les teneurs les plus faibles sont observées en juillet avec 2 mg/l. De septembre à décembre, elles augmentent pour atteindre 17 mg/l. Les teneurs sont maximales lors des périodes humides.

4.4. Caractérisation de l'origine des contaminations - Variabilité saisonnière

On constate que le comportement de ces éléments entre février et juillet 2003 (augmentation des teneurs en bore et chlorures et décroissance des teneurs en nitrates) est également reproduit entre février et juillet 2004, indiquant des données cohérentes et un fonctionnement similaire de la rivière d'une année sur l'autre.

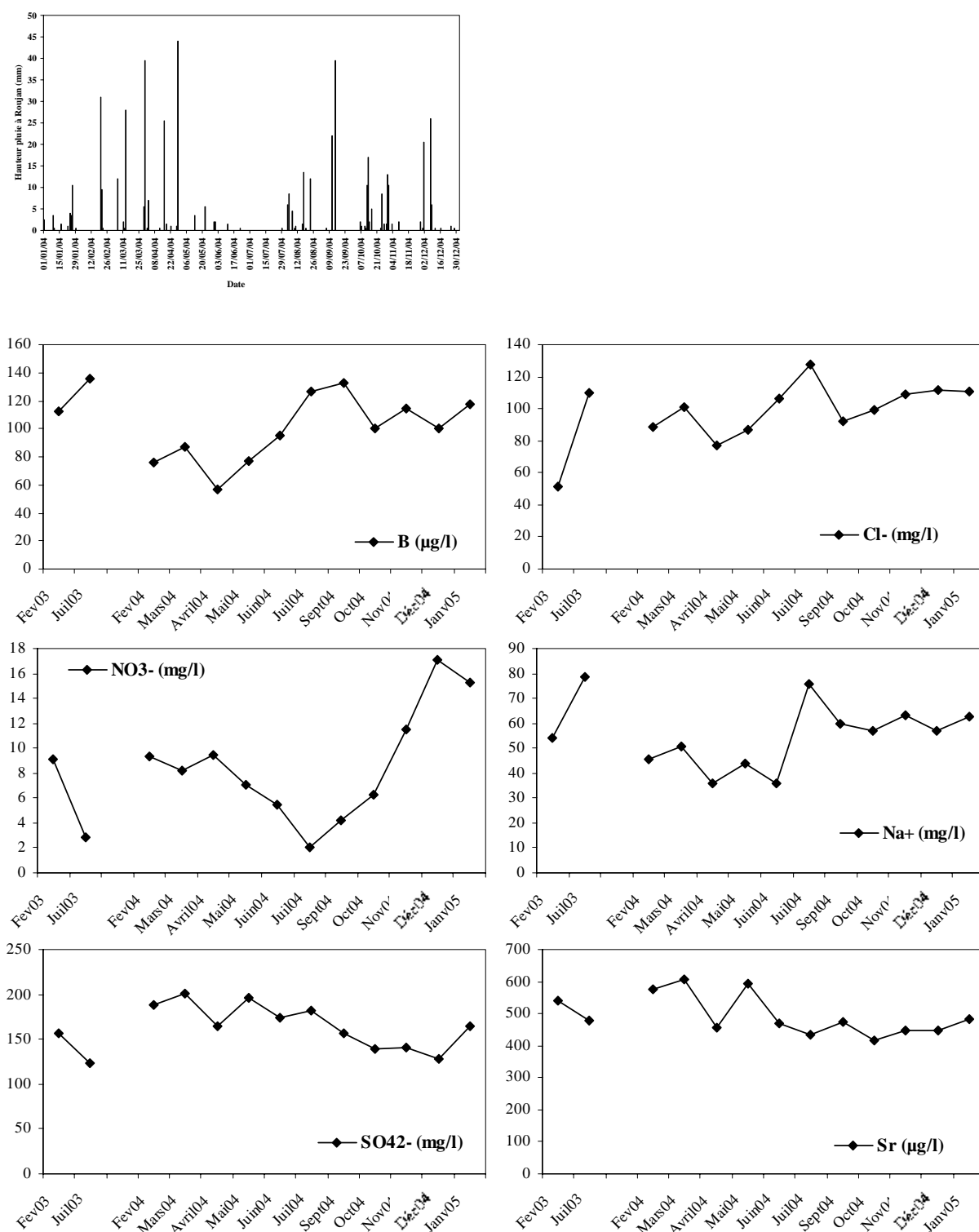


Figure 100. Evolution mensuelle des teneurs en B, Cl, NO₃⁻, Na⁺, SO₄²⁻ et Sr dans la Thongue (T1).

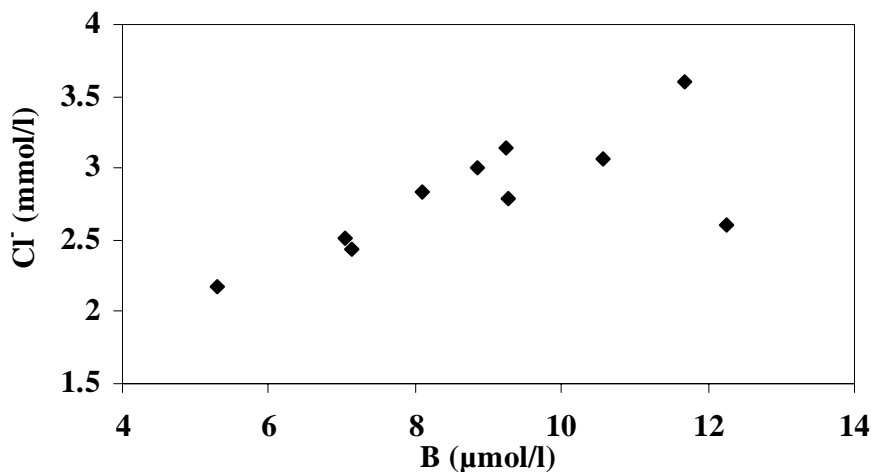


Figure 101. Relation Cl^- en fonction de B dans la Thongue.

Les teneurs en sulfates sont comprises entre 128 mg/l en décembre 2004 et 201 mg/l en mars 2004. Elles décroissent lentement et irrégulièrement de février 2004 à janvier 2005. Le Sr a un comportement similaire avec des teneurs comprises entre 417.5 $\mu\text{g/l}$ en novembre 2004 et 608.3 $\mu\text{g/l}$ en mars 2004.

3.2.2 Discussion

Les concentrations en bore et en chlorures sont corrélées (fig. 101) avec un rapport B/Cl^- proche de 3 $\mu\text{mol}/\text{mmol}$, reflétant leur origine anthropique (cf. chapitre 4.3). Dans ce contexte, l'augmentation des concentrations en juillet-septembre reflète un impact plus fort des rejets d'eaux usées durant cette période.

Les teneurs en nitrates sont inversement corrélées aux teneurs en bore et chlorures, traduisant une origine différente (agricole) ou une dénitrification, qui peut être importante en saison chaude. L'augmentation des nitrates sur la période octobre-décembre, caractérisée par d'importantes pluies, est caractéristique d'un apport superficiel par lessivage des sols soumis à des fertilisants azotés.

Ne disposant pas des débits mensuels de la Thongue, nous les avons estimés afin de les mettre en relation avec les variations de concentrations observées. Ces relations sont souvent utilisées avec succès pour identifier les sources d'éléments (Whitfield, 1981 ; Probst et al., 1992 ; Seyler et Elbaz-Poulichet, 1996 ; Roy et al., 1999 ; Elbaz-Poulichet et al., 2003). Pour ce calcul, nous avons supposé d'une part, que la répartition de la pluie sur le bassin versant de l'Hérault était homogène et d'autre part, qu'il existait une relation linéaire entre le débit d'une rivière et la taille de son bassin versant. Nous avons ramené le débit de l'Hérault (m^3/s) à un débit spécifique ($\text{m}^3/\text{s}/\text{km}^2$), qui nous permet d'estimer le débit de la Thongue, connaissant la surface de son bassin versant (156 km^2).

La variation de Gd^* et des teneurs en Cl^- , NO_3^- et B en fonction du débit estimé de la Thongue est présentée sur la figure 102.

On observe une décroissance des teneurs en bore et en chlorures avec le débit. Un tel comportement est généralement attribué à la dilution par la crue, d'une source riche en Cl^- et B (Chetelat et Gaillardet, 2005), représentant très probablement un apport d'eaux usées. Pour les nitrates, on observe un comportement assez erratique, lié à leur comportement non conservatif dans les eaux. C'est également le cas pour l'anomalie de Gd dont la présence dans les eaux usées est aléatoire.

Les sulfates ont un comportement très différent du bore et des chlorures, reflétant une origine différente (fig. 100). En effet, dans la Thongue, ils sont majoritairement apportés par le lessivage des évaporites (cf. chapitre 4.2). Cependant, l'augmentation des teneurs avec le débit (fig. 103) n'est généralement pas attribué à un apport souterrain (Seyler et Elbaz-Poulichet, 1996; Elbaz-Poulichet et al., 2003) mais plutôt à un apport de surface. Ce comportement suggère une double origine des sulfates, évaporitique (majoritaire puisque $[SO_4^{2-}]_{min} = 128 \text{ mg/l}$) et agricole, liée au lessivage des sols soumis à la viticulture.

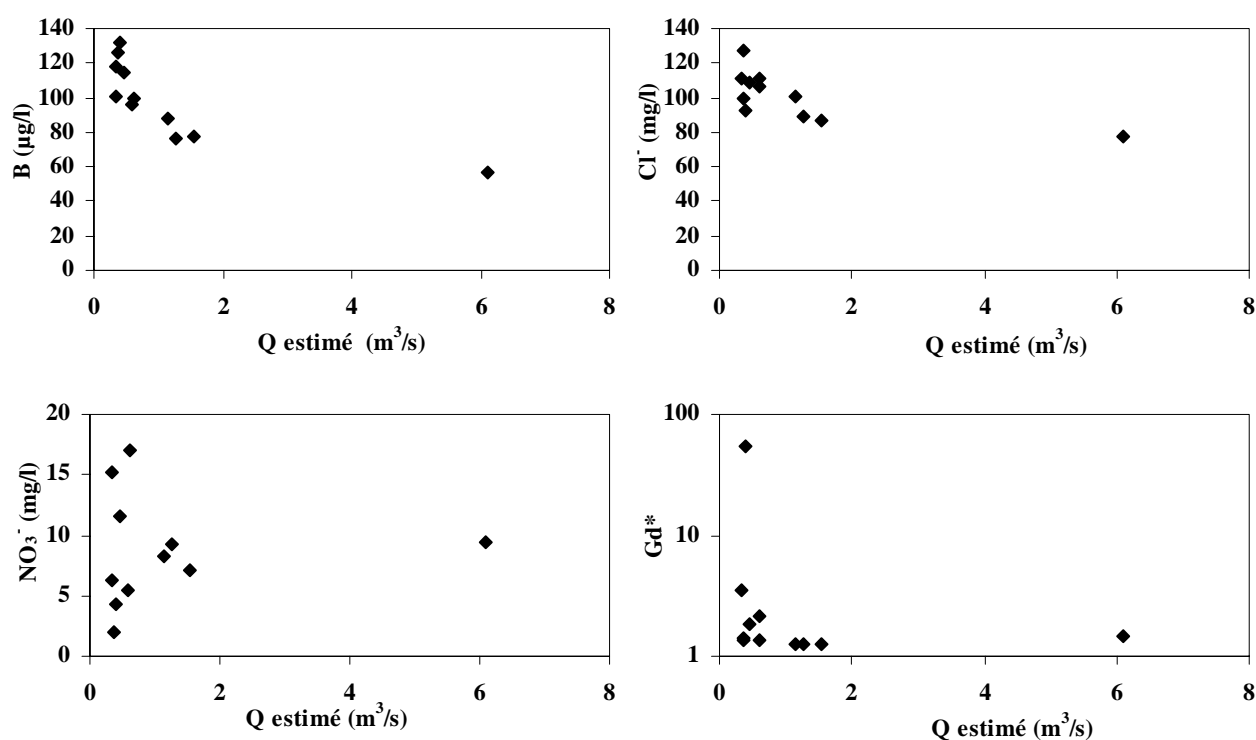


Figure 102. Teneurs en B, Cl^- , NO_3^- et Gd^* en fonction du débit estimé de la Thongue.

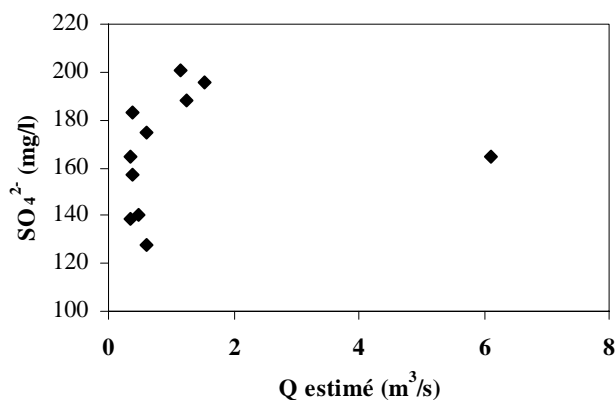


Figure 103. Teneurs des sulfates en fonction du débit estimé de la Thongue.

3.3. Suivi spatial

3.3.1 Résultats

Un suivi le long de la Thongue a été réalisé en février 2005. Les stations de prélèvements sont indiquées sur la figure 104.

L'évolution spatiale de la CE, de Gd* et des teneurs en B, Cl⁻, NO₃⁻, Na⁺ est présentée sur la figure 105.

La conductivité électrique, de l'ordre de 486 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en amont du bassin, correspond à des eaux moyennement minéralisées. Entre la station T1a et la station T1b, on observe un doublement de la CE. Entre T1b et T1c, la conductivité est relativement stable puis à partir de T1c, on observe de nouveau une augmentation (1036 $\mu\text{S}/\text{cm}$ à la station T1d).

La teneur en bore augmente de façon linéaire tout au long de la rivière. Elle est de 15.3 $\mu\text{g}/\text{l}$ en amont du bassin (T1a) et de 142.4 $\mu\text{g}/\text{l}$ en aval (T1d), soit une augmentation d'un facteur 10 sur une trentaine de kilomètres. De la même façon, les teneurs en chlorures augmentent de 40 mg/l à 114 mg/l. Comme la conductivité électrique, la concentration en B augmente très sensiblement entre les stations T1c et T1d.

Les teneurs en nitrates sont relativement faibles et toujours inférieures à 10 mg/l. La teneur maximale (9.9 mg/l) est observée au point T1c.

L'anomalie de Gd est faible (Gd*=1.2) en amont du bassin. Elle est significative au point T1b (Gd* = 4), reflétant un apport d'eaux usées. Entre T1b et T1c, on observe une décroissance de Gd* (Gd*=1.9) puis de nouveau une forte augmentation au point T1d (Gd*=30).

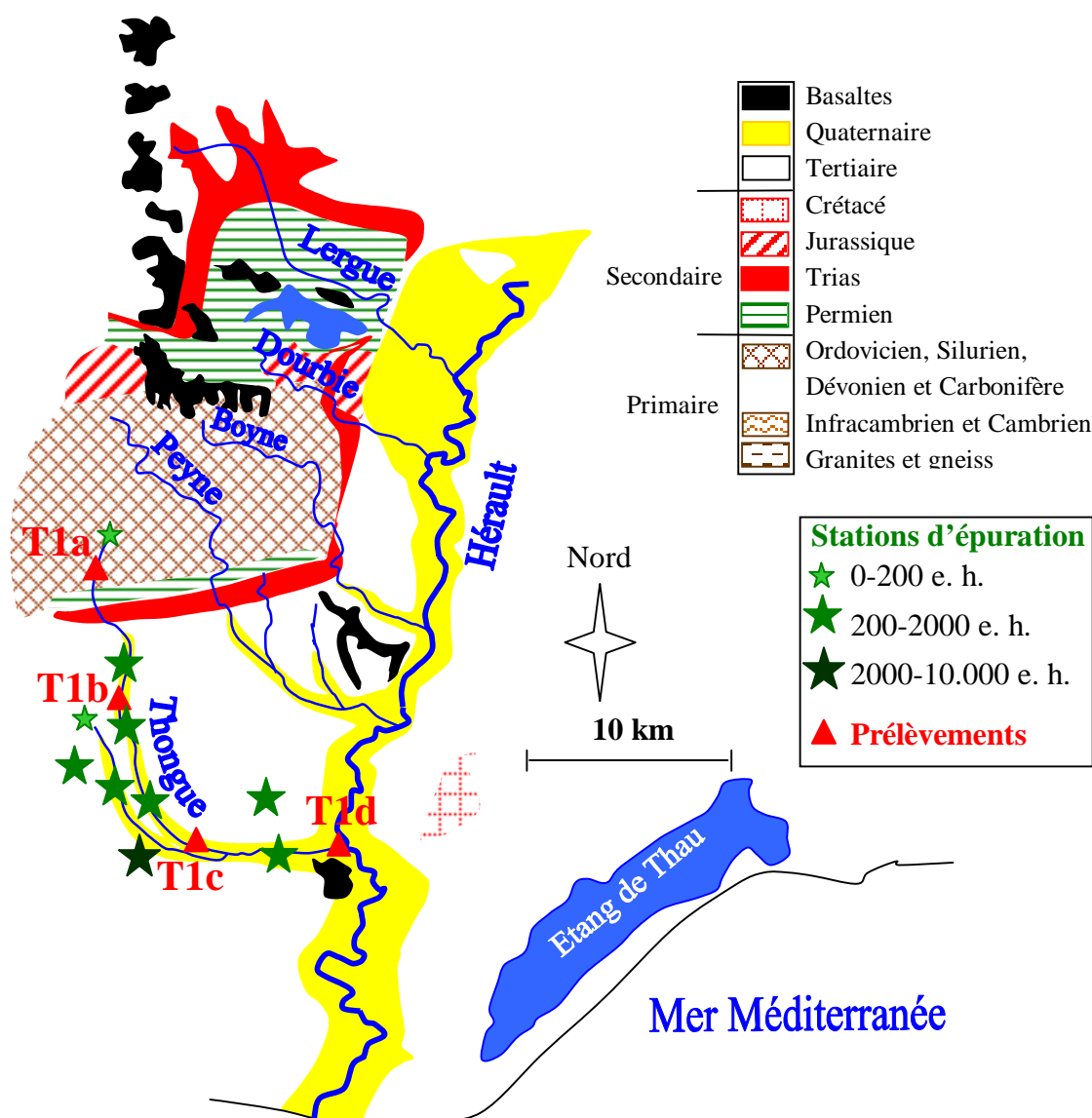


Figure 104. Localisation des points de prélèvements sur la Thongue.

Les spectres de REE le long de la Thongue sont présentés sur la figure 106.

A la station T1a, le profil de terres rares est relativement plat sans anomalie de Gd. La teneur en REE totales (en ne tenant pas compte de Gd) est de 16 ng/l et le rapport Lu_N/Tb_N de 1.3, traduisant un faible enrichissement en terres rares lourdes par rapport aux terres rares moyenne (MREE).

Au point T1b, on constate une modification générale du profil de terres rares, se traduisant par la présence d'une anomalie positive de Gd ($Gd^*=4.0$), accompagnée d'une augmentation de l'enrichissement en HREE par rapport aux MREE ($Lu_N/Tb_N=5$). La teneur en Gd anthropique correspondante est de 1.8 ng/l. On constate également un léger appauvrissement en REE ($[REE]_{tot} - Gd=13$ ng/l). L'apparition simultanée de l'anomalie positive de Gd et de l'enrichissement en HREE renforce l'hypothèse que ce dernier est lié

également à l'apport d'eaux usées.

Au point T1c, le profil de REE est similaire, mais caractérisé par une teneur totale en REE (en ne tenant pas compte de Gd) de 108 ng/l, soit 10 fois plus que dans l'échantillon T1b. L'anomalie de Gd est plus faible ($Gd^*=1.9$), mais correspond à une teneur en Gd anthropique plus importante ($Gd \text{ anthropique} = 5.2 \text{ ng/l}$) (fig. 107).

Au point T1d, la teneur en REE totale (sans Gd) décroît pour atteindre 16 ng/l et l'anomalie de Gd augmente pour atteindre 30, correspondant à une teneur en Gd anthropique de 20 ng/l.

On constate que la forme du spectre des REE est largement modifiée le long de la rivière, en liaison avec l'apport d'eaux usées dès la station T1b.

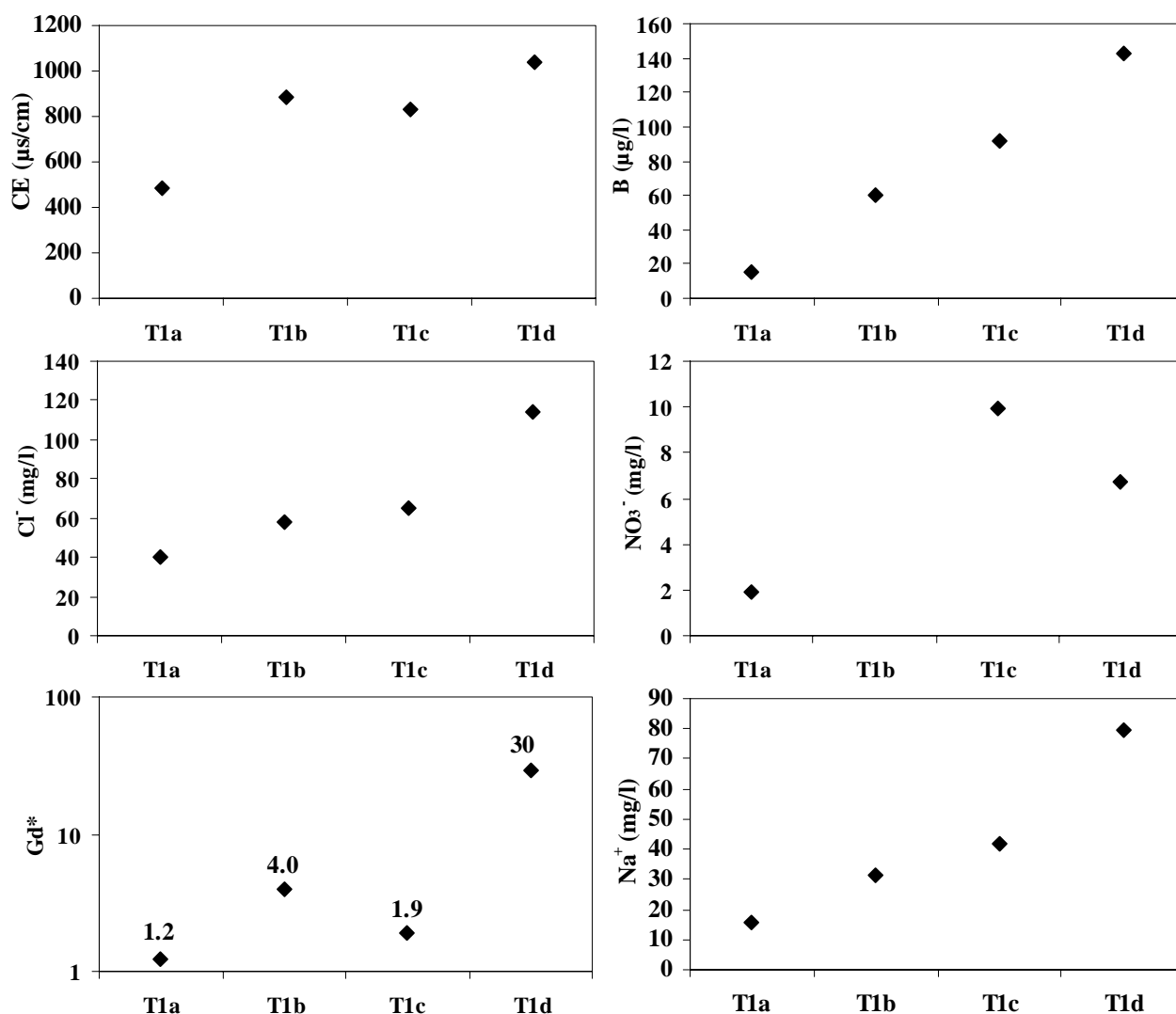


Figure 105. Suivi le long de la Thongue de la CE et des teneurs en bore, chlorures, nitrates, sodium ainsi que de l'anomalie de Gd (Gd^*).

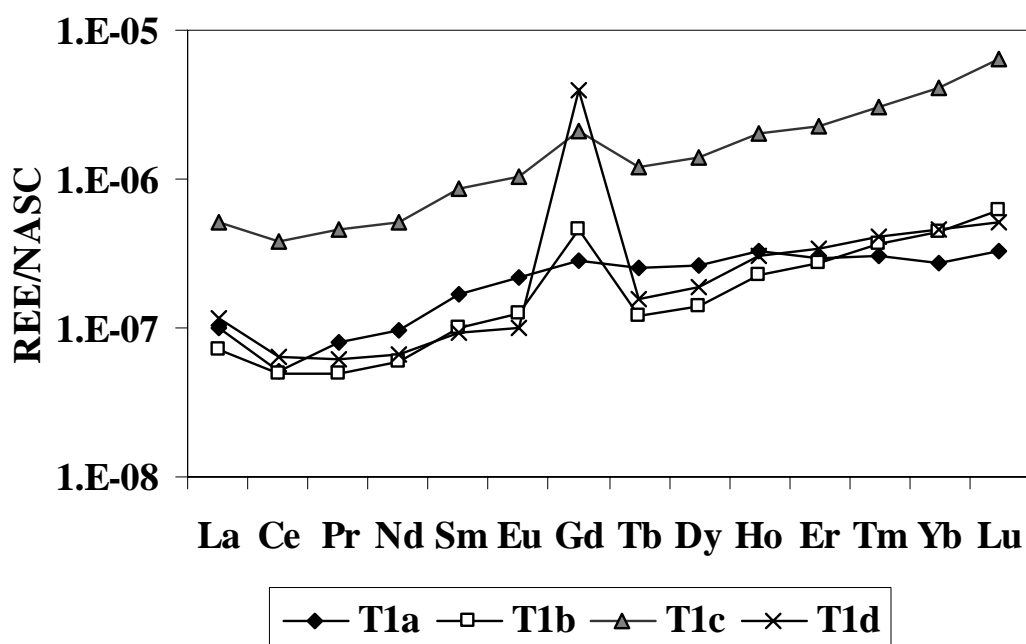


Figure 106. Profils de REE dans la Thongue en février 2005.

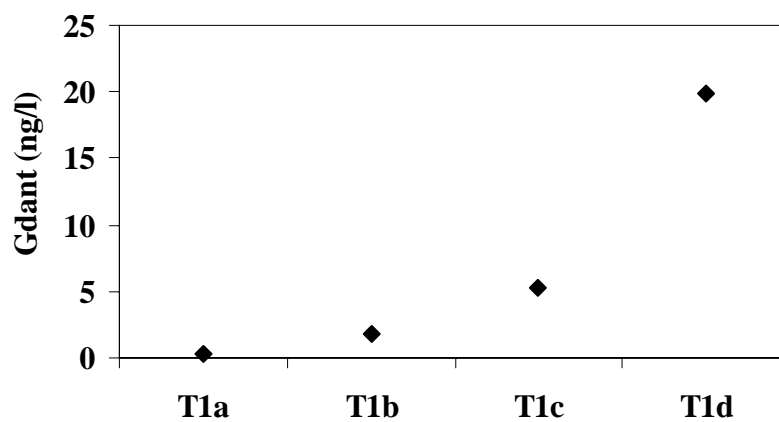


Figure 107. Teneurs en Gd anthropique dans la Thongue.

3.3.2 Discussion

La plupart des éléments ou des paramètres mesurés augmentent fortement entre la station T1c et la station T1d, en aval du bassin. Cette augmentation, qui s'accompagne également d'une modification du spectre des terres rares, est particulièrement marquée pour l'anomalie de Gd qui atteint 30, traduisant un apport de Gd anthropique de plus de 20 ng/l. Elle reflète donc une contamination par des eaux usées, intervenant entre ces deux stations.

Cet apport ne se traduit cependant pas par une augmentation des nitrates, probablement parce que le rejet de matière azotée par les STEP se fait majoritairement sous forme réduite. Ce comportement peut également résulter d'une réduction des nitrates dans la rivière en raison d'une mauvaise oxygénation du milieu.

Une augmentation des concentrations en B, Cl⁻, SO₄²⁻ et de la conductivité électrique est également observée entre la station T1a et T1b, où est localisée la ceinture évaporitique du Trias. Cependant, cette augmentation s'accompagne également de l'apparition d'une anomalie positive de Gd, caractérisant un apport d'eaux usées. Comme le suivi temporel, ce suivi spatial confirme l'ubiquité de certains traceurs potentiels des eaux usées.

4. Les captages d'eaux souterraines

Nous présentons le suivi mensuel sur 6 captages d'eau potable : C4a (Saint Thibéry), C4b (Saint Thibéry), C5 (Servian), C12 (Paulhan), C15 (Le Pouget) et C17 (Brignac).

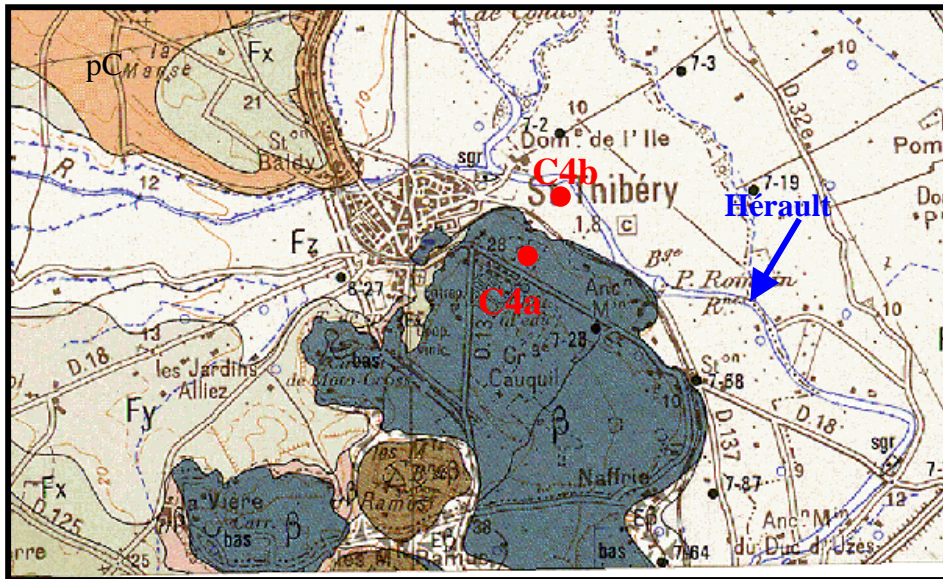
Il permettra d'une part, de mieux préciser l'origine des contaminations anthropiques observées lors des deux campagnes de prélèvements de février et juillet 2003 et d'autre part, d'évaluer avec plus de précision la variabilité saisonnière de l'impact anthropique. Il permettra en outre d'apporter des informations sur le fonctionnement hydrogéologique des aquifères alimentant les captages. Les caractéristiques chimiques et physiques des eaux souterraines dépendent de facteurs tels que la composition chimique et minéralogique des terrains traversés, la structure géologique, les conditions d'écoulement et d'alimentation et les conditions physico-chimiques locales.

4.1. Le captage C4a

4.1.1 Contexte

L'alimentation de la commune de Saint Thibéry est assurée par deux sites de prélèvement, fonctionnant de façon concomitante ou alternée, et assurant le remplissage d'un réservoir de 800 m³ (Barra et Sourimant, 2000). Ces deux sites sont (fig. 108):

- les deux forages de Sainte Colombe exploitant la nappe des sables astiens (C4a) ;
- le puits de la Barhasse localisé dans la nappe alluviale de l'Hérault (C4b).



Fz : alluvions récentes β : basaltes des coulées
 Fy et Fx : alluvions anciennes pC : Pliocène continental ou lagunaire

Figure 108. Extrait de la carte géologique BRGM de Pézenas au 1/50.000 avec localisation des captages C4a et C4b.

Le champ captant de Sainte Colombe présente la particularité d'être situé à proximité immédiate de la station d'épuration communale (fig. 109). Trois activités humaines sont répertoriées autour du captage, un jardin potager (qui utilise les boues de la STEP en épandage), une usine de fabrication de béton et des vignes (Barra et Sourimant, 2000).

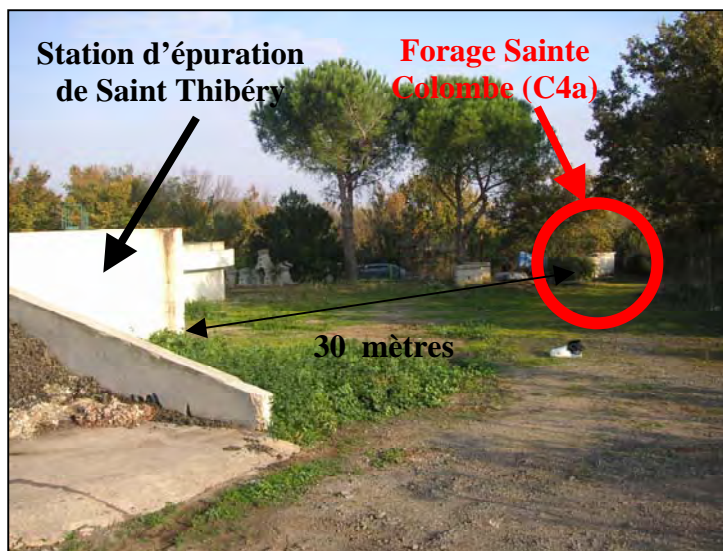


Figure 109. Station d'épuration communale de Saint Thibéry et forage de Sainte Colombe (C4a).

Dans la zone étudiée, la nappe astienne est semi-captive et particulièrement protégée par des couches géologiques peu perméables (basaltes et marnes gréseuses). Sa vulnérabilité se situe surtout sur les zones affleurantes (Nord de Florensac et Sud-Est de Nézignan l'Evêque) et lors de possibles échanges avec la nappe alluviale de l'Hérault. En effet, dans la zone de Nézignan l'Evêque, Saint Thibéry et Florensac, les alluvions de l'Hérault reposent directement sur les sables astiens. Les niveaux aquifères respectifs constituent une unité hydraulique à charges égales faisant de cette région une zone de recharge privilégiée (Laurent, 1993). Plus à l'aval, la nappe alluviale est alimentée par l'Astien (les échanges sont ascendants). Par contre, une inversion de gradients peut avoir lieu lors de la mise en charge des niveaux superficiels par les crues de l'Hérault ainsi qu'en période d'étiage (lors de la diminution du niveau piézométrique de la nappe astienne). La nappe des sables astiens est également en communication, au moins indirecte, avec les alluvions de la Thongue (Laurent, 1993).

Pour résumer, l'eau du captage C4a peut provenir de :

- l'infiltration de la pluie sur les zones d'affleurements de l'Astien (dont la surface totale est de 17 km²)
- des échanges avec les aquifères inférieurs (Miocène);
- des échanges avec les aquifères supérieurs (nappes du Pliocène continental et différentes formations alluviales);

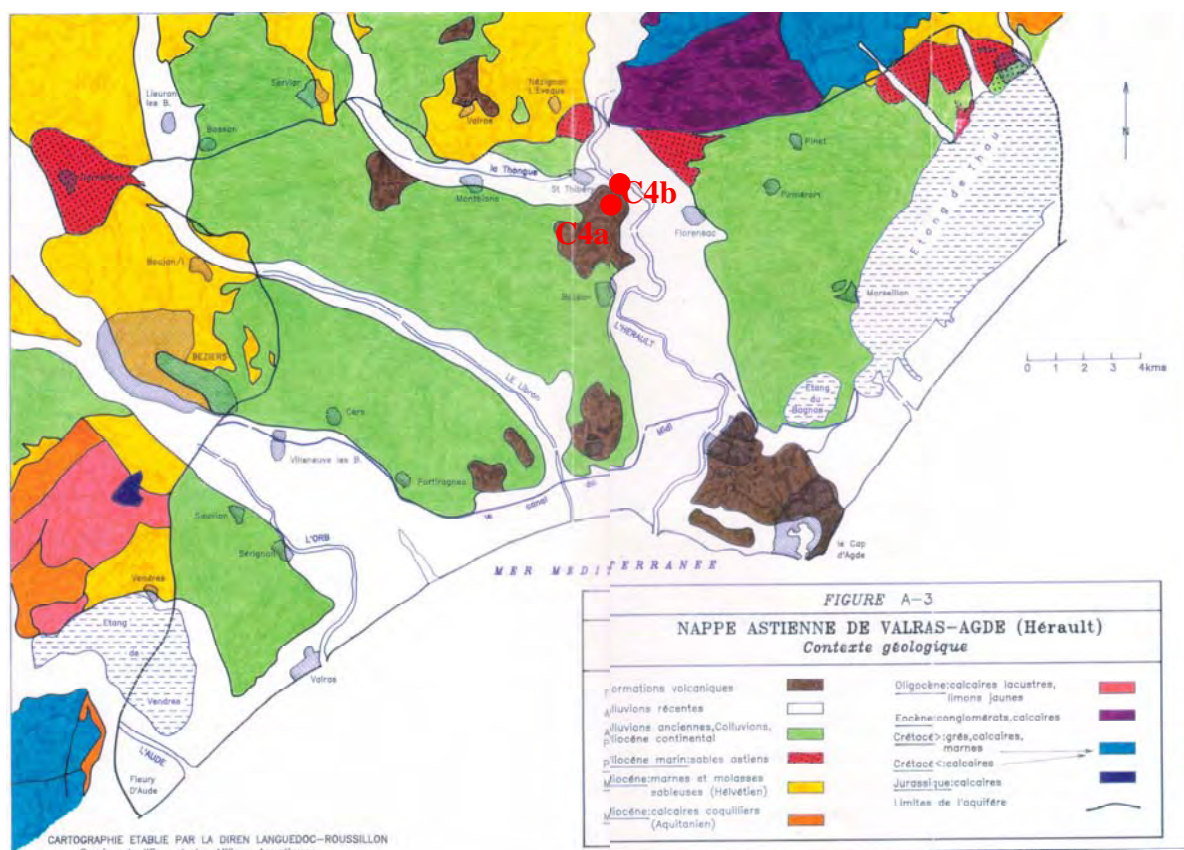


Figure 110. Contexte géologique de la nappe astienne (Laurent, 1993) – localisation des captages C4a et C4b

4.1.2 Résultats

Les profils de REE dans le captage C4a sont reportés sur la figure 111. Ils sont stables dans le temps, caractérisés par une légère anomalie négative en cérium et un léger enrichissement en terres rares lourdes par rapport aux terres rares moyennes. Ils ne présentent pas d'anomalie de Gd.

Les variations mensuelles de la conductivité électrique, de Gd^* et des concentrations en bore, chlorures, nitrates et sodium sont reportées sur la figure 112. Les suivis mensuels des teneurs en Mg^{2+} et en Li et Sr sont reportés sur les figures 113 et 114.

La conductivité électrique, comprise entre 809 $\mu S/cm$ et 1020 $\mu S/cm$, traduit une importante minéralisation de l'eau tout au long de l'année. Par contre, les teneurs en bore sont modérées, comprises entre 53 $\mu g/l$ (juillet 2003) et 87 $\mu g/l$ (mars 2004). Les teneurs en nitrates sont comprises entre 8.8 mg/l en octobre 2004 et 16.6 mg/l en avril 2004. Les teneurs en chlorures varient entre 52.2 mg/l en septembre 2004 et 75.9 mg/l en mars 2004.

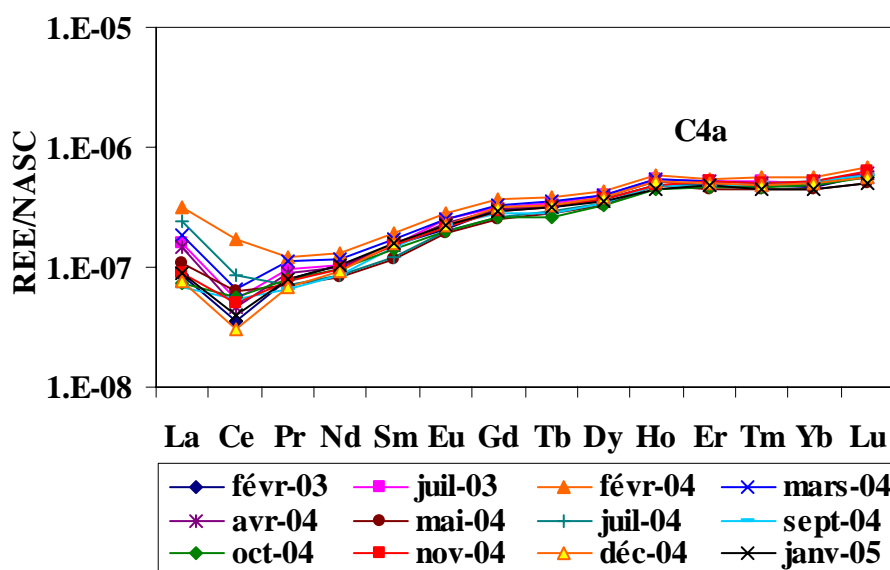


Figure 111. Evolution mensuelle du profil de REE dans le captage C4a.

Les valeurs les plus importantes en CE, B, SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- et Na^+ , sont observées entre février et mai, période où le niveau piézométrique de la nappe astienne est le plus haut (fig. 96), indiquant l'apport de ces éléments lors de la recharge de l'aquifère.

A l'inverse, la concentration en Mg^{2+} dans le captage C4a est maximale entre mai et septembre 2004 (fig. 113). Cette augmentation, qui apparaît durant une période sans recharge, résulte probablement d'un temps de contact plus important de l'eau avec la matrice encaissante (Hem, 1985; Harum et al., 1992).

4.1.3 Discussion

Aucune corrélation n'est observée entre le bore et les autres traceurs des eaux usées (chlorures, nitrates et sodium), suggérant que ces éléments ont des origines différentes dans le captage. Par contre, le bore est corrélé avec le strontium et le lithium, éléments essentiellement d'origine naturelle (fig. 114). Cette corrélation suggère que le bore présent dans le captage est également d'origine naturelle et par conséquent, que la contribution des eaux usées est faible.

Bien que les eaux du captage soient pauvres en O_2 (teneurs comprises entre 1.5 et 3 mg/l) en raison de la profondeur et de la semi-captivité de l'aquifère pouvant provoquer une dénitrification partielle, les teneurs en nitrates, comprises entre 9 mg/l (octobre 2004) et 17 mg/l (avril 2004), dénotent une contamination du forage. De plus, les concentrations en Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- et Na^+ (fig. 115), sont corrélées suggérant un apport commun par l'agriculture. Cette contamination est plus marquée en période de hautes eaux (février-avril 2004), lors de la recharge de l'aquifère.

Comme nous le verrons par la suite, le captage C4b, localisé dans la nappe alluviale de l'Hérault à proximité du captage C4a, ne présente pas de teneurs importantes en chlorures, sulfates ou même nitrates. La contamination agricole observée sur C4a ne peut donc être originaire de la nappe alluviale de l'Hérault et provient donc probablement des aires d'affleurement de l'Astien, situées au Sud de Nézignan l'Evêque et au Nord de Florensac, par lessivage, lors des épisodes pluvieux, des sols soumis à la viticulture.

4.4. Caractérisation de l'origine des contaminations - Variabilité saisonnière

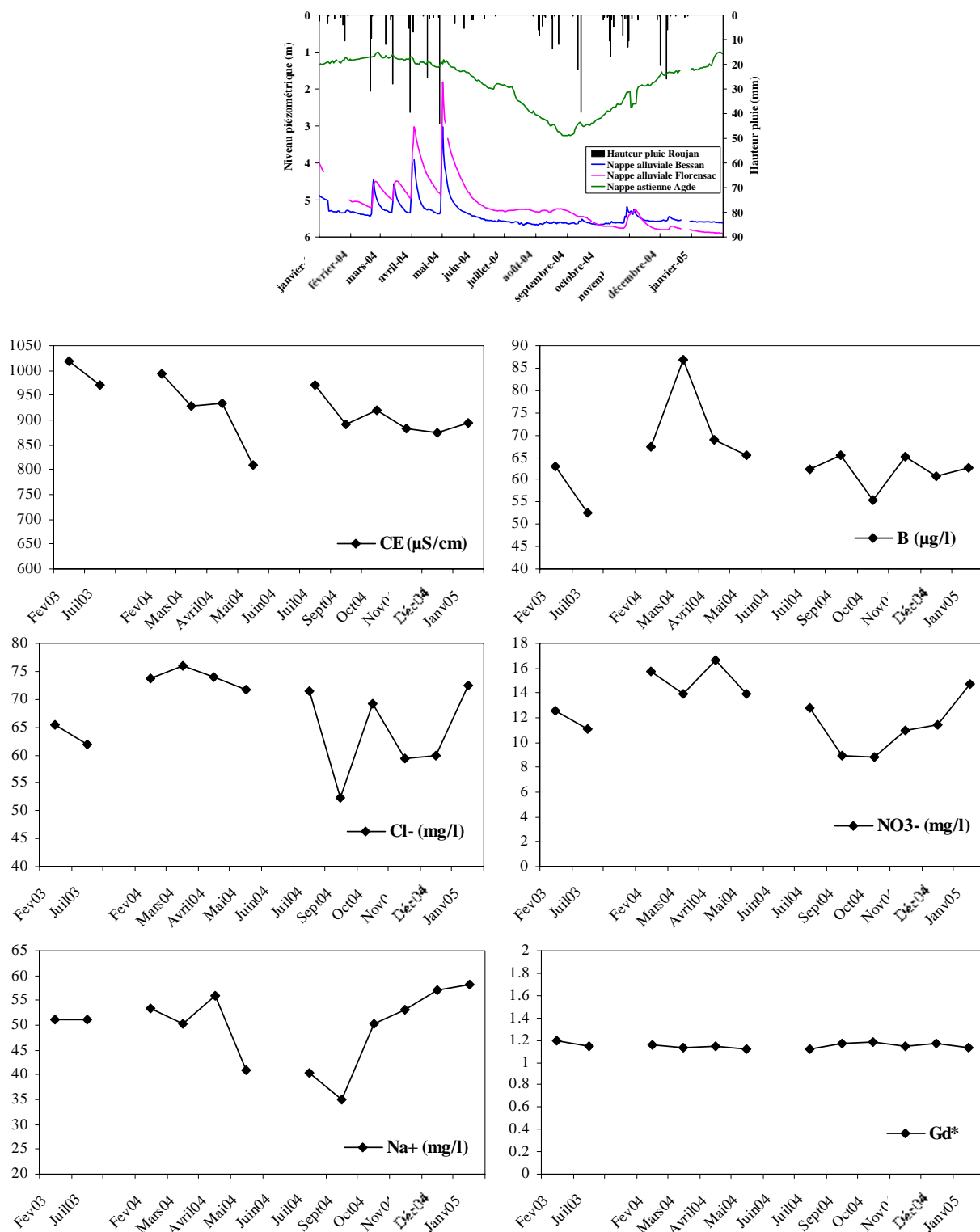


Figure 112. Suivi mensuel de la CE, de Gd* et des teneurs en B, Cl, NO₃⁻ et Na⁺ dans le captage C4a.

4.4. Caractérisation de l'origine des contaminations - Variabilité saisonnière

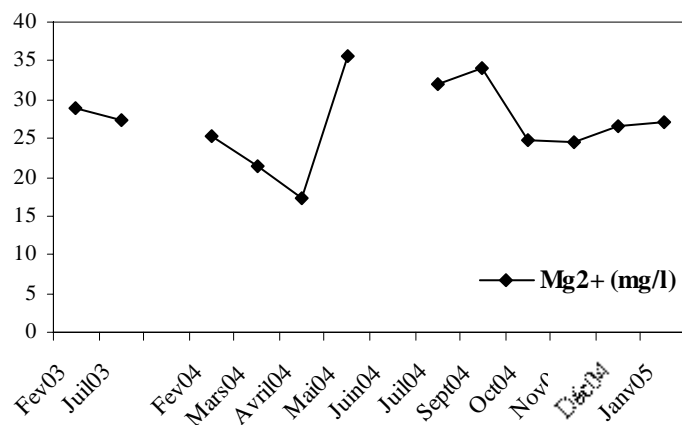


Figure 113. Suivi mensuel des teneurs en Mg²⁺ dans le captage C4a.

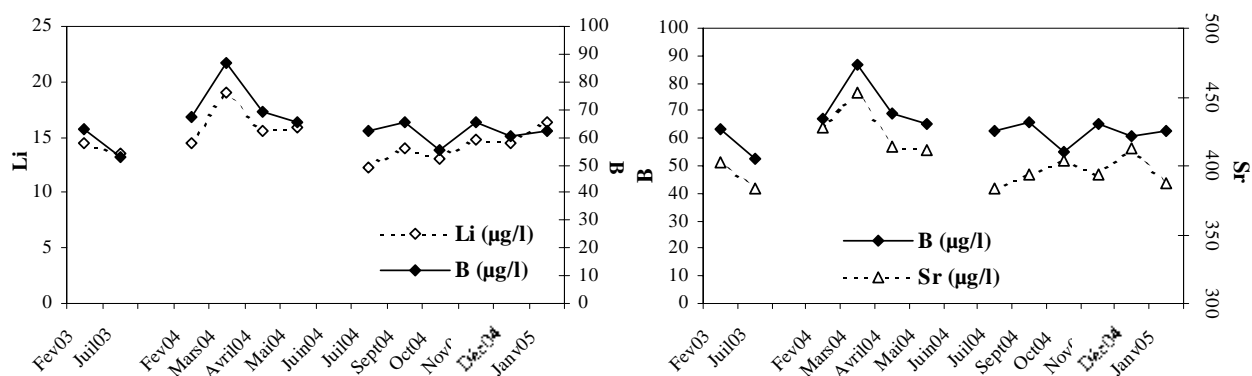


Figure 114. Suivi mensuel des teneurs en B, Li et Sr dans le captage C4a.

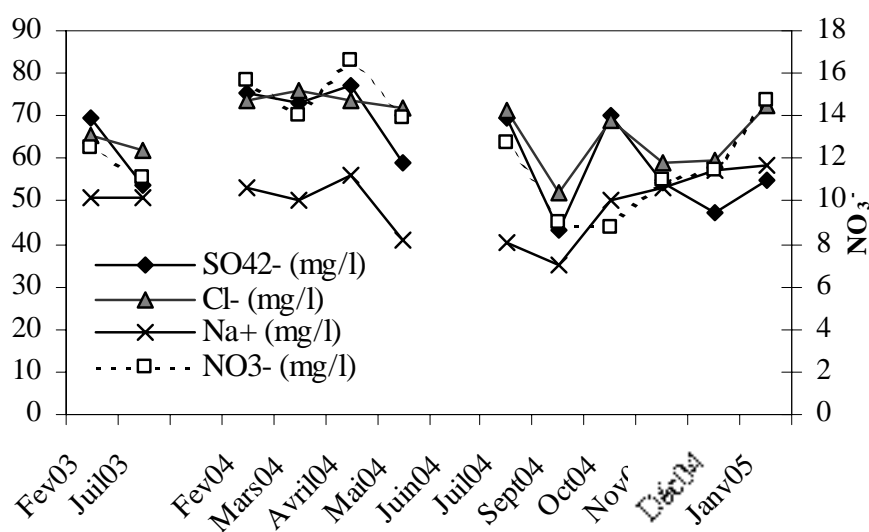


Figure 115. Suivi mensuel des teneurs en SO₄²⁻, Cl⁻, Na⁺ et NO₃⁻ dans le captage C4a.

4.2. Le captage C4b

4.2.1 Contexte

Le captage C4b est situé dans la nappe alluviale de l'Hérault à proximité du fleuve (fig. 108 et 110). Cette nappe repose directement sur la nappe des sables astiens.

4.2.2 Résultats

Les profils de REE sont présentés sur la figure 116. Leur forme, relativement stable, est caractérisée par un important enrichissement en HREE par rapport aux MREE et par la présence, à 6 reprises, d'une anomalie positive de gadolinium. Sur l'ensemble des prélèvements, Gd* est comprise entre 1.4 en mai 2004 et 2.2 en juillet 2003 (fig. 117). Les plus importantes anomalies de gadolinium sont observées sur la période septembre-octobre 2004, avec des valeurs supérieures à 2.

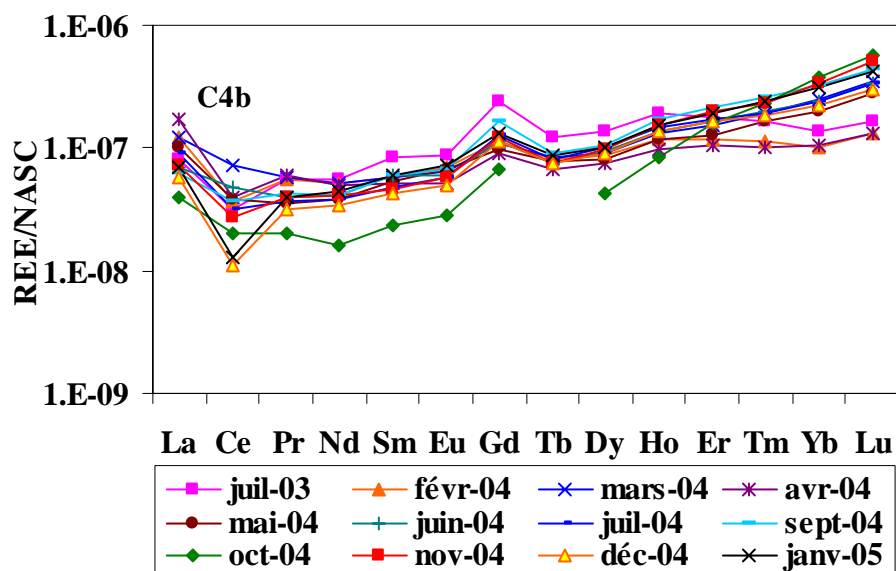


Figure 116. Evolution mensuelle du profil de REE dans le captage C4b.

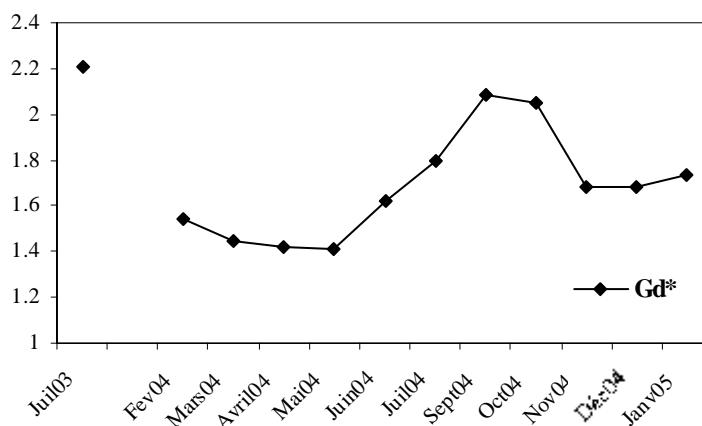


Figure 117. Suivi mensuel de l'anomalie de gadolinium dans le captage C4b.

La conductivité électrique et les teneurs en bore, chlorures, nitrates, sodium et gadolinium anthropique sont reportées sur la figure 118.

La conductivité électrique est comprise entre 377 et 523 $\mu\text{S}/\text{cm}$, traduisant une minéralisation moyenne. Les teneurs en bore sont relativement faibles, variant entre 19 $\mu\text{g}/\text{l}$ (février 2004) et 33 $\mu\text{g}/\text{l}$ (juillet 2003). Les plus fortes concentrations sont observées entre juin et septembre, c'est-à-dire durant l'étiage d'été. Les teneurs en chlorures et nitrates varient peu. Elles sont comprises entre 9.4 et 15.3 mg/l pour les chlorures et 5 et 13 mg/l pour le sodium.

Les distributions mensuelles de Li, Sr, Rb, Mg^{2+} et SO_4^{2-} dans le captage C4b sont présentées sur la figure 119. Les teneurs les plus faibles sont observées sur la période février-avril 2004. A partir du mois de mai 2004, on constate une forte augmentation des teneurs en Li, Rb et Sr, atteignant un maximum sur la période juin-septembre 2004.

La variation de la minéralisation du captage sur le suivi mensuel est liée au fonctionnement de l'aquifère, et notamment à son alimentation. Sur la période février-mai, caractérisée par d'importantes précipitations, l'aquifère se recharge par l'infiltration de la pluie, diluant les teneurs en Sr, Li, Rb et B. Par contre, en été, période sèche, la minéralisation de l'eau du captage augmente progressivement pour devenir similaire à celle de l'Hérault dans des conditions hydrologiques similaires (fig. 118 et 119) et reflètent ainsi une alimentation du captage par le fleuve. A partir de septembre, on est de nouveau en période de recharge (fortes précipitations), qui se traduit par une décroissance générale des teneurs.

4.2.3 Discussion

La présence d'une anomalie de Gd significative (>1.5) à 6 reprises dans C4b révèle un apport d'eaux usées non ponctuel dans le captage et confirme les résultats obtenus en juillet 2003. L'anomalie de Gd la plus importante observée (septembre 2004) correspond à une teneur en Gd anthropique de 0.45 ng/l , ce qui est faible.

Les teneurs en bore sont bien corrélées avec celles en Li, Sr et Rb (fig. 120), reflétant une origine naturelle du bore et par conséquent une contribution mineure des eaux usées dans ce captage. Ceci est corroboré par les faibles teneurs en chlorures, indiquant une origine également majoritairement naturelle.

A l'inverse de l'anomalie de gadolinium reflétant un impact anthropique sur la période d'étiage, les éléments majeurs et traces sont peu influencés par l'apport d'eaux usées dans ce captage, qui reste donc extrêmement limité.

4.4. Caractérisation de l'origine des contaminations - Variabilité saisonnière

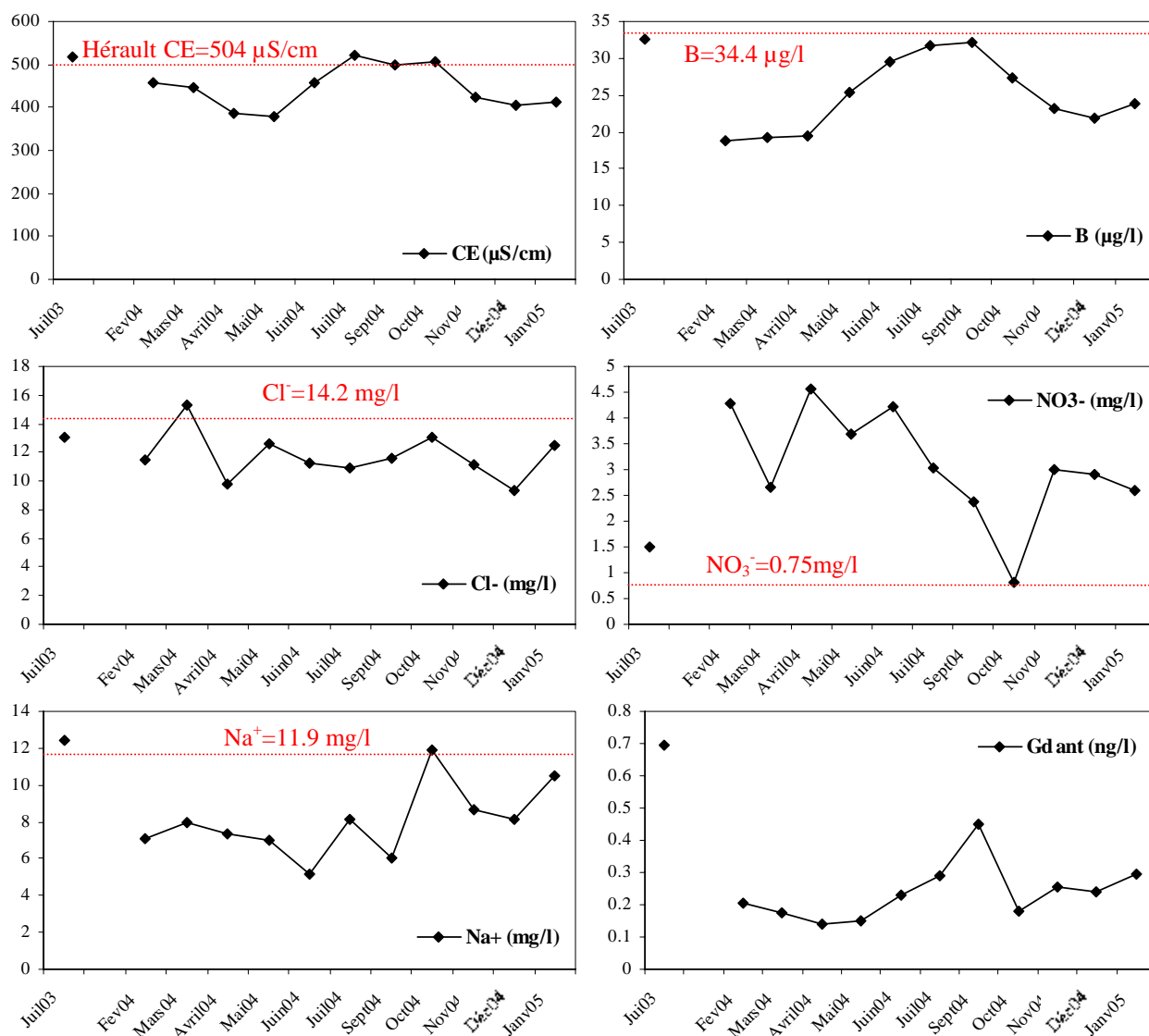


Figure 118. Suivi mensuel de la CE et des teneurs en B, Cl, NO_3^- , Na^+ et du gadolinium anthropique dans le captage C4b. La composition chimique de l'Hérault en juillet 2003 est reportée (trait rouge).

4.4. Caractérisation de l'origine des contaminations - Variabilité saisonnière

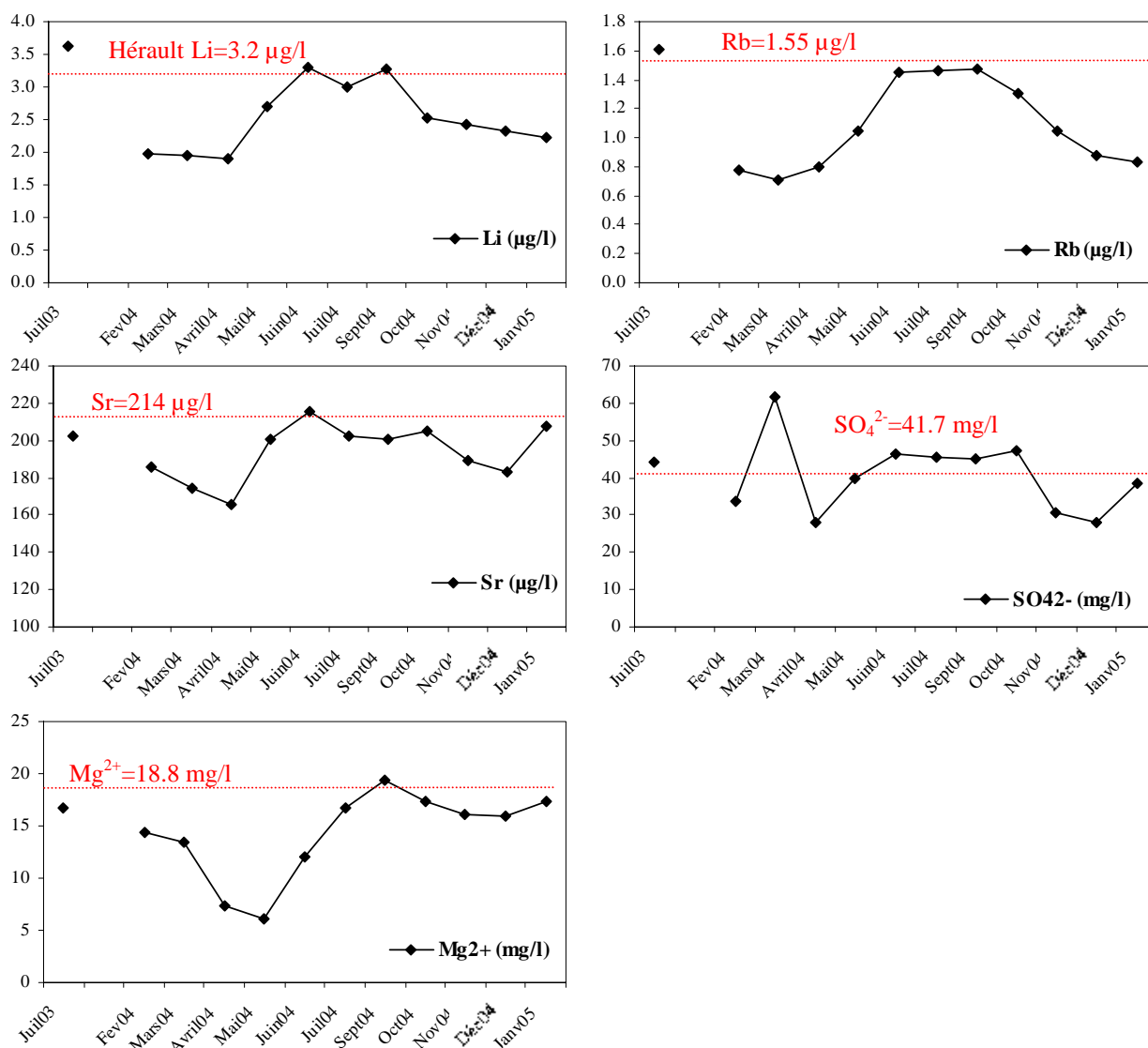


Figure 119. Suivi mensuel des teneurs en Li, Rb, Sr, Mg²⁺ et SO₄²⁻ dans le captage C4b. La composition chimique de l'Hérault en juillet 2003 est reportée (trait rouge).

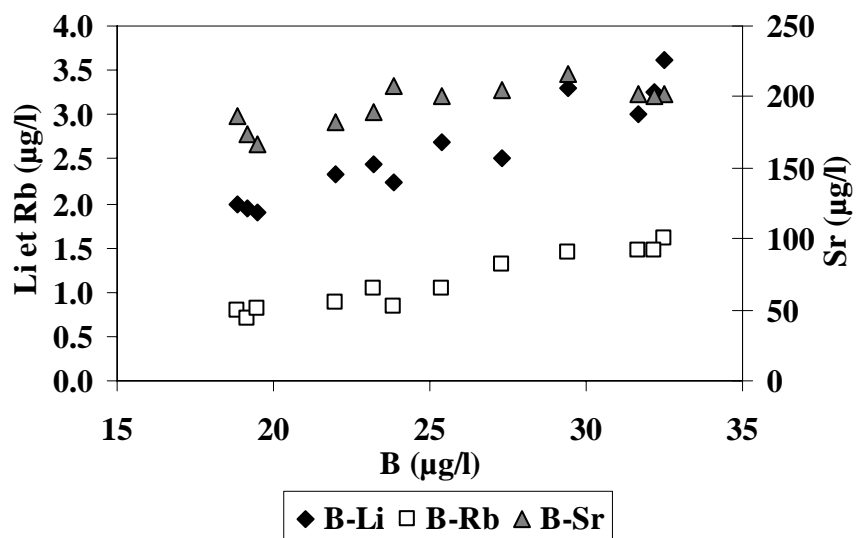


Figure 120. Teneurs en Li, Rb et Sr en fonction du B dans le captage C4b.

4.3. Le captage C5

4.3.1 Contexte

Le champ captant de la commune de Servian (fig. 121) est situé à environ 1 km à l'Est de l'agglomération, en rive droite et à environ 150 m de la Thongue. Du point de vue géologique, il est implanté à la limite des alluvions récentes (Fz) de la Thongue et des alluvions anciennes (Fy) (fig. 122). Ces alluvions limono-graveleuses reposent sur un complexe détritique attribué au Pliocène continental, qui lui-même repose en discordance sur des marnes gris à gris-bleu plus ou moins argileuses attribuées à l'Helvétien (Miocène). Le forage exploiterait plusieurs niveaux aquifères peu individualisés dont une zone superficielle en relation possible avec les alluvions récentes. D'après un rapport de Geotherma S.A. (1999), la nappe des sables pliocènes est en relation hydraulique avec la Thongue en aval du captage.



Figure 121. Captage de Servian.

m_{2a}: Miocène moyen
(marnes bleues et molasse
marno-sableuse
pC: Pliocène continental
F_X: alluvions anciennes
F_Z: alluvions récentes

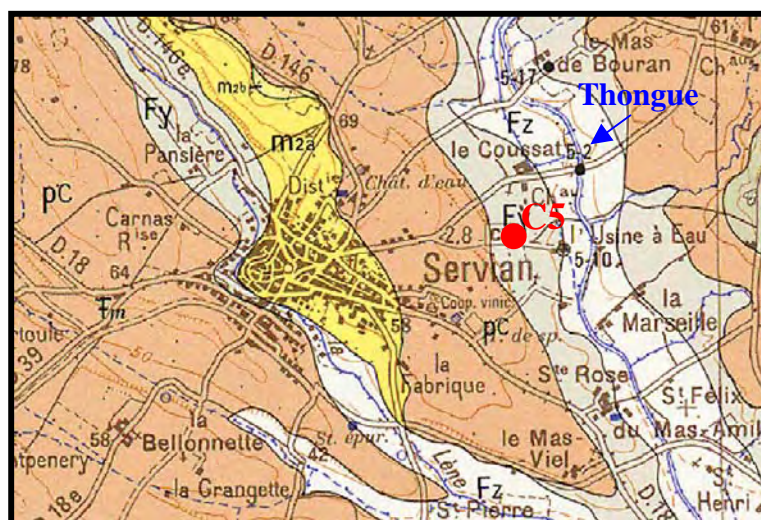


Figure 122. Extrait de la carte géologique BRGM de Pézenas au 1/50.000 avec localisation du captage C5.

4.3.2 Résultats

Les profils de REE sont présentés sur la figure 123. Ils sont relativement stables sur l'année, caractérisés par un spectre plat, un léger appauvrissement en HREE et une anomalie négative de Ce. Aucune anomalie de Gd n'est observée.

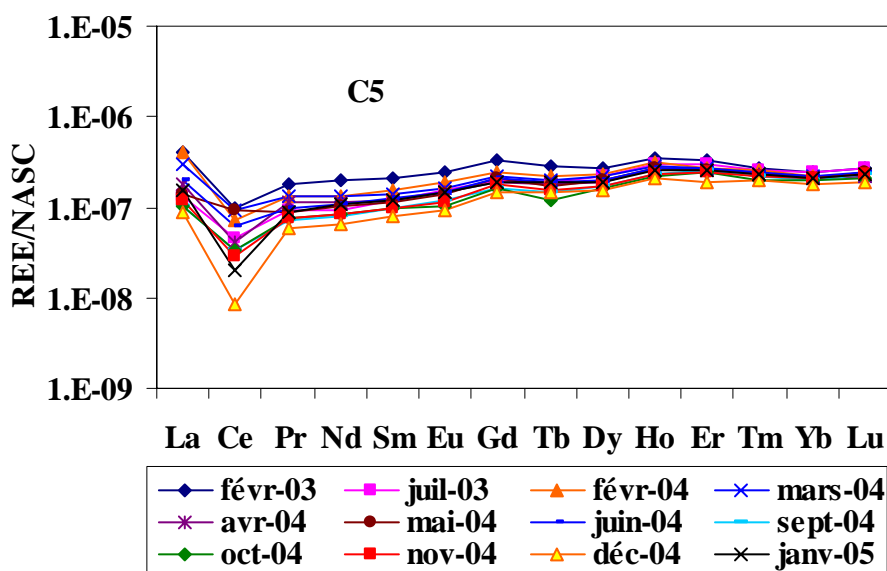


Figure 123. Evolution mensuelle du profil de REE dans C5.

La conductivité électrique et les teneurs en bore, chlorures, nitrates, sulfates, sodium et magnésium sont présentées sur la figure 124. Les teneurs en Sr et Li sont présentées sur la figure 125.

La conductivité électrique (CE) est comprise entre 1030 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (mai 2004) et 1236 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (février 2004), reflétant une importante minéralisation de l'eau tout au long de l'année. De septembre 2004 à janvier 2005, elle est stable, variant entre 1100 et 1150 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Les teneurs en bore sont comprises entre 61 et 77 $\mu\text{g}/\text{l}$. Les teneurs en Cl^- varient peu, à l'exception du prélèvement de décembre 2004 (132.8 mg/l). Les teneurs en nitrates sont relativement fortes, variant entre 25 mg/l (janvier 2005) et 46 mg/l (février 2004). Les teneurs en sulfates sont élevées tout au long de l'année (>140 mg/l), avec une valeur maximale en avril 2004 (225 mg/l). Les teneurs en potassium sont variables sur le suivi mensuel, atteignant un maximal en mai 2004 de 10 mg/l .

4.4. Caractérisation de l'origine des contaminations - Variabilité saisonnière

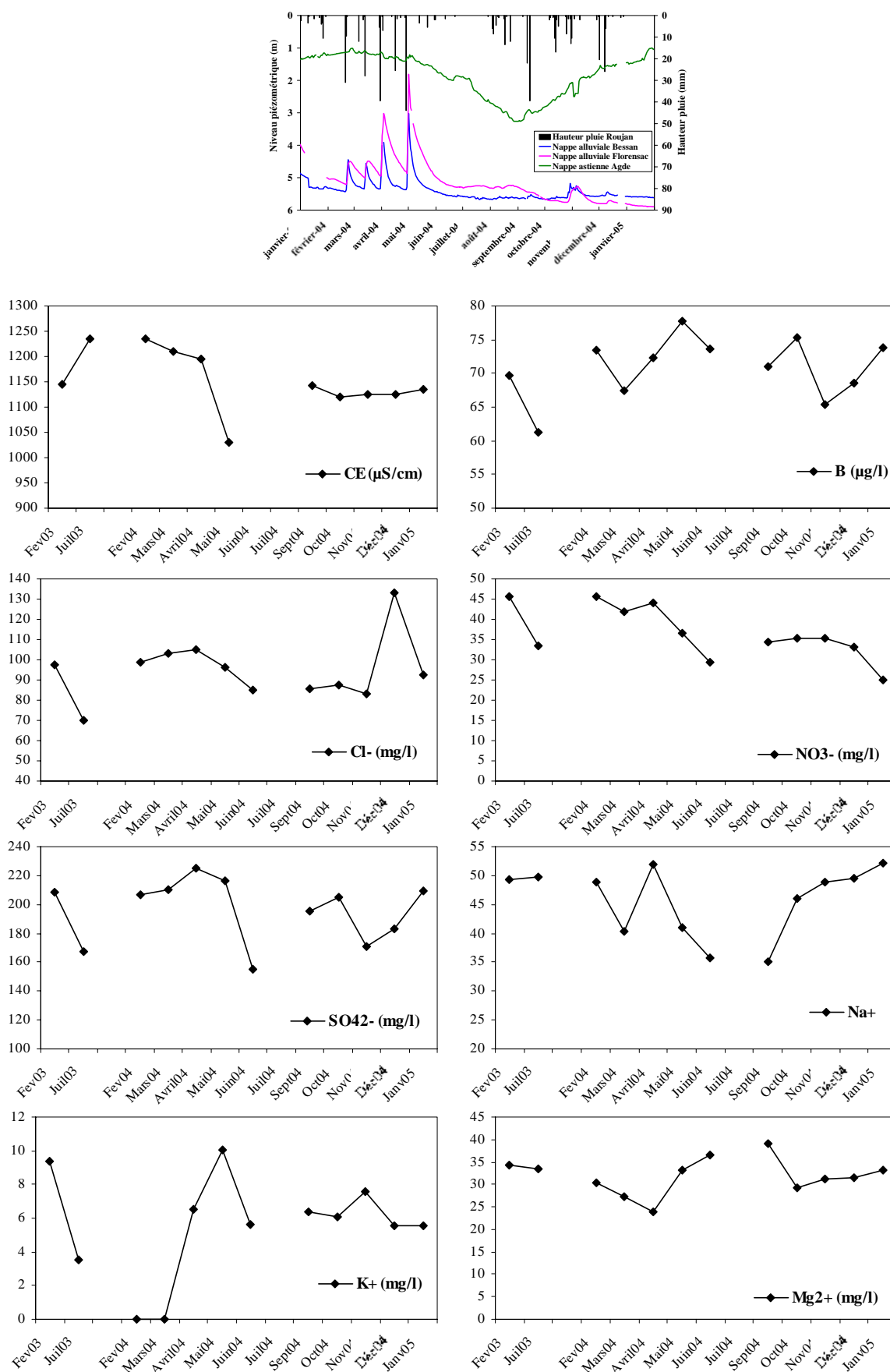


Figure 124. Suivi mensuel de la CE et des teneurs en B, Cl⁻, NO₃⁻, Na⁺, SO₄²⁻, et Mg²⁺ dans le captage C5.

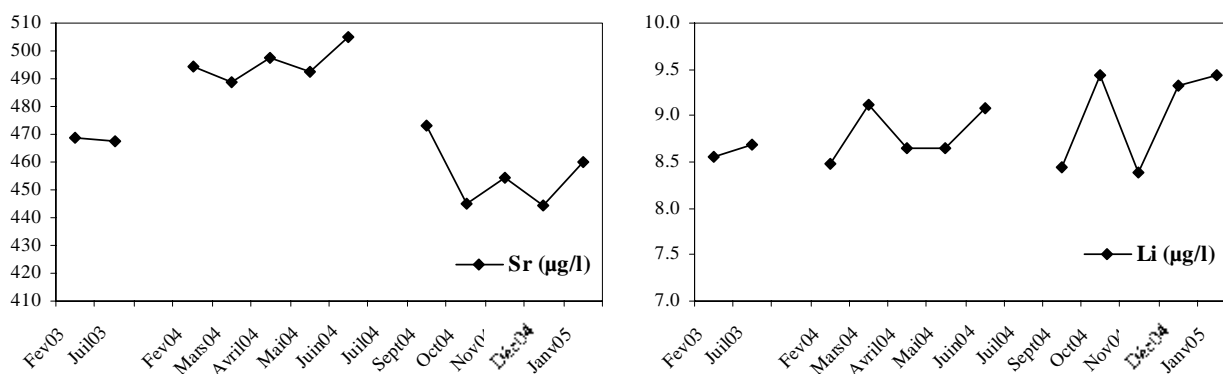


Figure 125. Suivi mensuel des teneurs en Sr et Li dans le captage C5.

4.3.3 Discussion

Comme on l'a montré précédemment, la Thongue présente régulièrement une anomalie positive de Gd. Etant donné la forte stabilité de Gd*, l'absence de cette anomalie dans le captage C5 indique que la rivière ne l'alimente probablement pas.

La conductivité électrique et les concentrations en Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} et Sr sont maximales entre février et avril 2004, période caractérisée par de fortes précipitations, suggérant un apport lors de la recharge. A partir du mois de mai 2004, on observe une décroissance avec un minimum en juin 2004. Le comportement inverse du magnésium (dont les concentrations décroissent entre février et avril 2004) est lié à la dilution des teneurs en Mg^{2+} - dont l'origine essentielle est lithologique - par des apports de surface enrichis en sulfates, chlorures, et nitrates. L'augmentation de ses teneurs sur la période mai-septembre peut être attribuée à un temps de contact plus important entre l'eau et sa matrice encaissante lié à une absence de recharge.

Aucune corrélation n'est observée entre le bore et les autres éléments (chlorures, nitrates et sodium), suggérant une origine différente de ces éléments et donc une contamination plutôt d'origine agricole du captage.

Les importantes teneurs en nitrates (>25 mg/l) et également en sulfates, chlorures et sodium observées dans le captage, indiquent que la contamination est présente toute l'année, avec une prédominance lors de la recharge de l'aquifère (période humide), reflétant un apport de surface.

4.4. Le captage C12

4.4.1 Contexte

Le captage de la commune de Paulhan exploite deux puits (fig. 126) situés au nord de l'agglomération, à proximité d'un ruisseau, le Rieu. Les terrains rencontrés sont des molasses miocènes ainsi que les terrasses et alluvions quaternaires (fig. 127).

Les analyses pratiquées régulièrement par la DDASS mettent en évidence des teneurs anormalement élevées en simazine (de l'ordre de 0.1 à 0.4 $\mu\text{g/l}$) dans les eaux captées. Cet herbicide, de la famille des triazines, peut persister plusieurs mois dans le sol après épandage. A la demande du Conseil Général de l'Hérault, une étude, entreprise en 1996 par GEO PROSPECT (1996) et visant à mettre en évidence l'origine de cette contamination, a montré qu'elle provenait de l'épandage de simazine sur un large secteur en amont du point de captage.



Figure 126. Captage de Paulhan (C12).

F_Z : alluvions récentes
 F_X et F_Y : alluvions anciennes
 F_V : cailloutis « villafranchiens »
 m_{2a} : Miocène moyen (marnes bleues et molasse marno-sableuse)

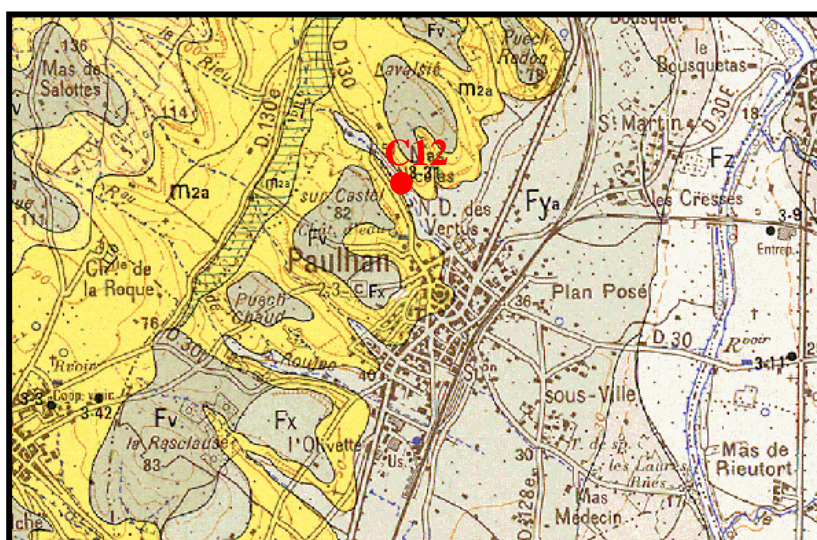


Figure 127. Extrait de la carte géologique BRGM de Pézenas au 1/50.000 avec localisation du captage C12.

4.4.2 Résultats

Les profils de REE du captage C12 sont présentés sur la figure 128.

Le spectre est plat, sans enrichissement en terres rares lourdes. Les concentrations totales en REE (teneur moyenne = 9.3 ng/l) sont relativement faibles comparées à celles des autres captages. Par comparaison, la teneur moyenne en REE dans C4a est de 22 ng/l. L'anomalie de Gd est comprise entre 1.0 (septembre 2004) et 2.2 (juillet 2004). Seul le prélèvement de juillet 2004 exhibe une anomalie positive de Gd significative (>1.5), correspondant à une teneur relativement faible en Gd anthropique dans les eaux (0.2 ng/l).

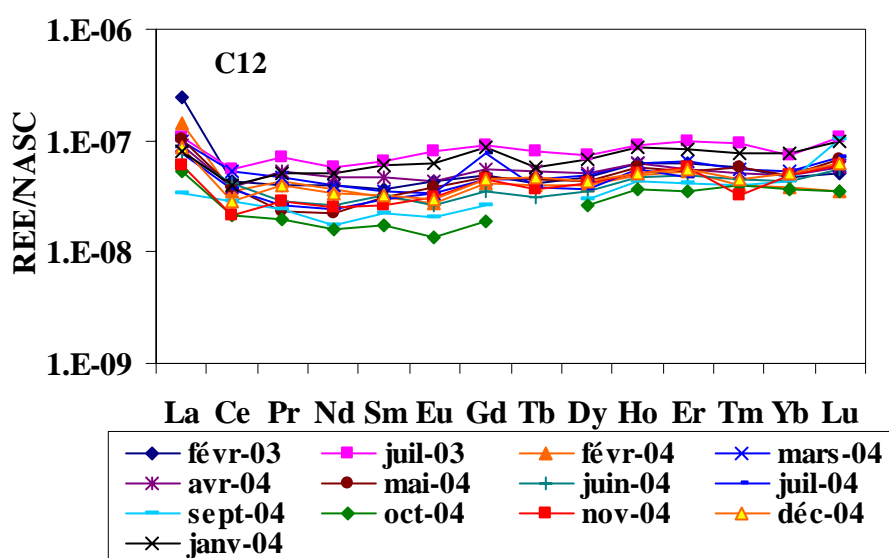


Figure 128. Evolution mensuelle du profil de REE dans C12.

Le suivi mensuel de la CE et des teneurs en B, Cl⁻, NO₃⁻ et SO₄²⁻ dans le captage C12 est présenté sur la figure 129.

La CE varie entre 662 µS/cm (juin 2004) et 825 µS/cm (février 2004). Les teneurs en bore sont relativement faibles, comprises entre 20.6 µg/l (mars 2004) et 26.8 µg/l (juin 2004). Les teneurs en Cl⁻ sont comprises entre 30.8 mg/l (décembre 2004) et 62.3 mg/l (mai 2004). Les concentrations en nitrates varient entre 9.5 mg/l (février 2004) et 31.6 mg/l (octobre 2004). Les teneurs en sulfates varient entre 62.2 mg/l (mai 2004) et 136 mg/l (octobre 2004).

4.4. Caractérisation de l'origine des contaminations - Variabilité saisonnière

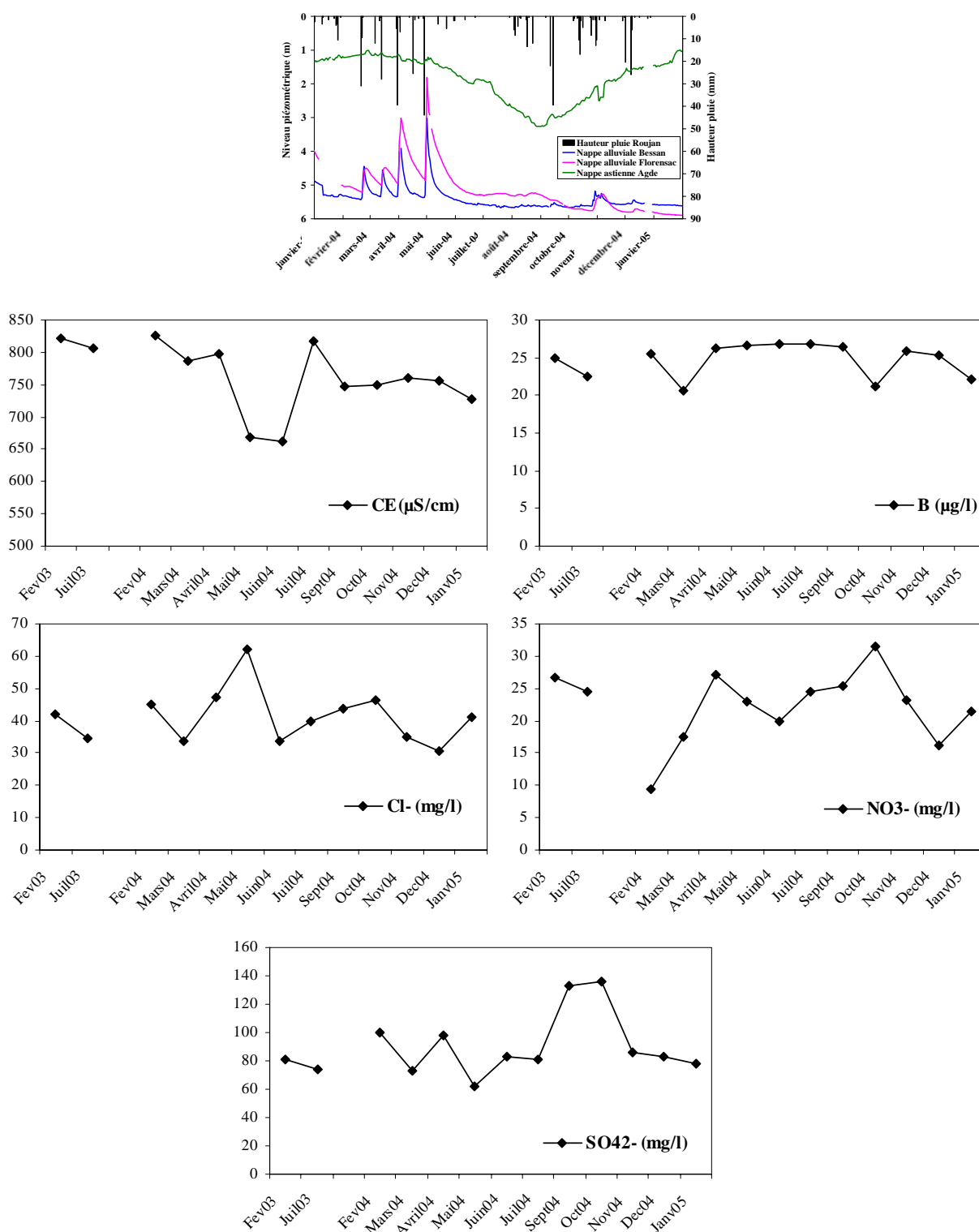


Figure 129. Suivi mensuel de la CE et des teneurs en B, Cl⁻, NO₃⁻ et SO₄²⁻ dans le captage C12.

4.4.3 Discussion

La présence d'une anomalie positive de Gd sur le prélèvement de juillet 2004 reflète un apport d'eaux usées. Cependant, les faibles teneurs en bore associées à leur corrélation avec le Ba (fig. 130), généralement d'origine lithologique, suggèrent une origine principalement naturelle du bore dans ce captage, indiquant donc un faible impact des eaux usées.

Par contre, les teneurs en nitrates, toujours supérieures à 10 mg/l, indiquent une contamination persistante sur toute l'année. On constate de plus que les teneurs maximales en nitrates et sulfates sont observées à la même période (octobre 2004), ce qui peut refléter une origine commune via probablement un apport de fertilisants à cette période.

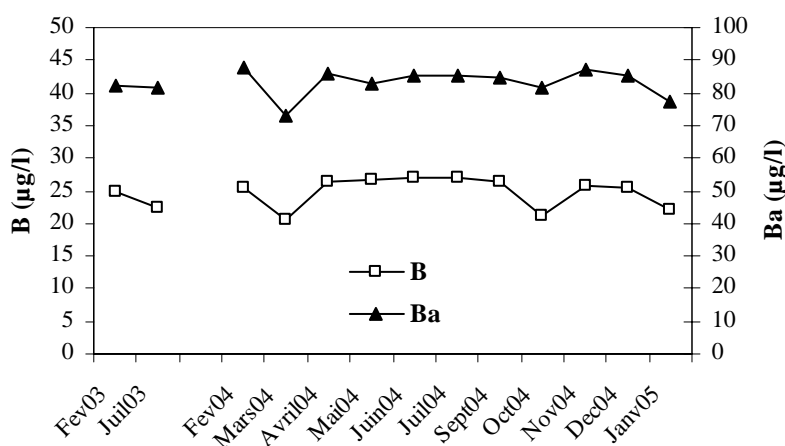


Figure 130. Suivi mensuel des teneurs en B et Ba dans le captage C12.

4.5. Le captage C15

4.5.1 Contexte

Le captage communal du Pouget (C15) (fig. 131) est implanté dans les alluvions de l'Hérault, au lieu dit l'Aumède (fig. 132). L'aquifère bénéficie d'une réalimentation principalement par l'Hérault. Le lit actuel du fleuve est séparé d'un bras de celui-ci, passant à proximité du captage communal, par une île.

L'origine de l'eau captée est double :

- apport par l'Hérault. Cela concerne l'essentiel du débit;
- apport latéral à partir des terrasses alluviales qui bordent l'Hérault ; les eaux de pluie qui s'y infiltrent donnent naissance à de petites nappes qui s'écoulent en direction de l'axe de la vallée au contact du substratum miocène imperméable.

La zone est exclusivement viticole. La station d'épuration de la commune est située à 1.8 km du captage. Cependant, le rejet des eaux usées est effectué dans un ruisseau, l'Aumède, qui franchit la terrasse alluviale à 150 m seulement en amont du captage avant de se jeter dans l'Hérault (fig. 131 et 132).



Figure 131. Captage du Pouget (C15) (à gauche) - Station d'épuration du Pouget (au milieu) - Ruisseau l'Aumède au point de rejet des effluents de STEP(à droite).



F_Z : alluvions de lit majeur

F_Y : alluvions de moyenne terrasse

F_X : alluvions de haute terrasse

m₂ : Miocène moyen (molasse marine)

Figure 132. Extrait de la carte géologique BRGM de Lodève au 1/50.000 avec localisation du captage C15, de la station d'épuration et de l'Aumède dans lequel se jettent les effluents.

4.5.2 Résultats

Les profils de REE dans C15 (fig. 133) sont caractérisés par une anomalie positive de Gd et un important enrichissement en HREE par rapport aux MREE, se traduisant par un rapport Lu_N/Tb_N moyen de 12.7. Le profil est relativement stable dans le temps. L'anomalie positive de Gd est comprise entre 1.9 (janvier 2005) et 3.0 (juillet 2004). Elle est relativement stable à l'exception du prélèvement de juillet 2004, arborant une anomalie de Gd supérieure à 3 (fig. 134).

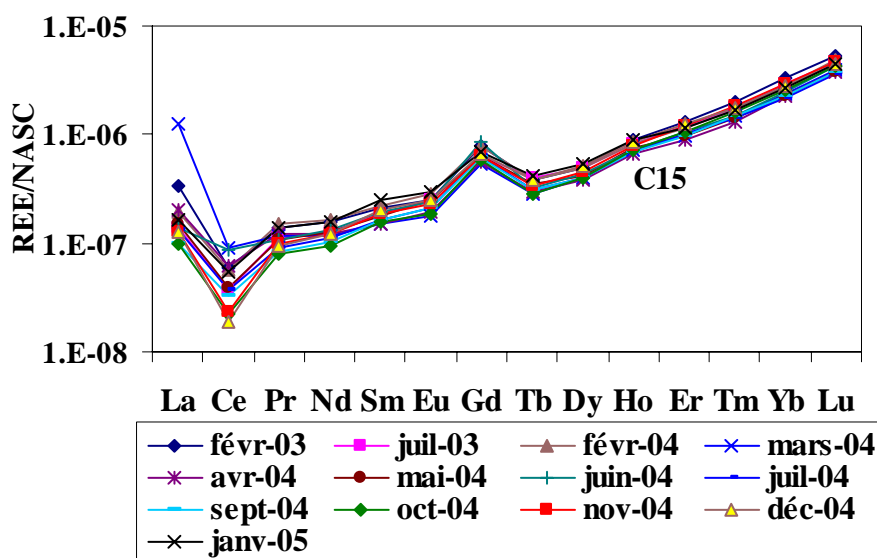


Figure 133. Evolution mensuelle du profil de REE dans C15.

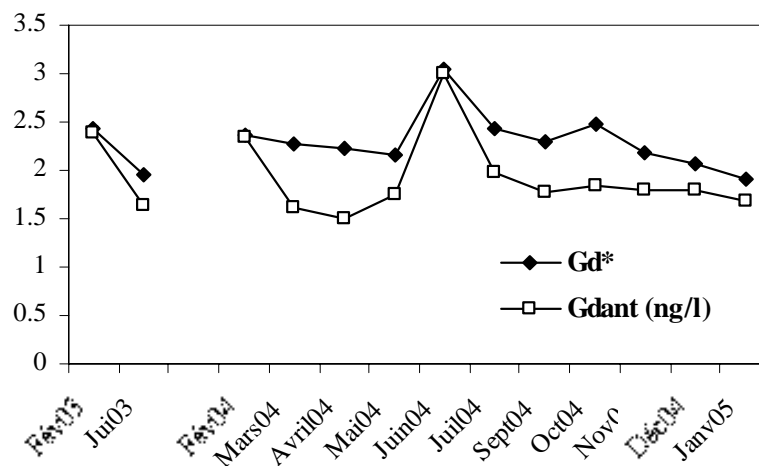


Figure 134. Suivi mensuel de l'anomalie de Gd dans C15.

Le suivi mensuel de la conductivité électrique et des teneurs en bore, chlorures, nitrates, sulfates est présenté sur la figure 135.

La conductivité électrique est comprise entre 801 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (juin 2004) et 1016 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (février 2004), traduisant une minéralisation importante tout au long de l'année. On observe une décroissance de février à juillet puis une augmentation lente et irrégulière de juillet à janvier.

Les teneurs en bore varient entre 118 $\mu\text{g}/\text{l}$ (octobre 2004) et 150 $\mu\text{g}/\text{l}$ (janvier 2005). Les concentrations les plus importantes en chlorure, nitrate, sulfate, sodium et bore sont observées sur les périodes février-mai et novembre-janvier. Les teneurs minimales sont observées sur la période d'été (juillet – septembre). Les concentrations en Cl^- sont comprises entre 43.7 mg/l (juillet 2004) et 76 mg/l (janvier 2005). Les teneurs en nitrates varient entre 4.7 mg/l (septembre 2004) et 22.7 mg/l (février 2004). Les concentrations en Na^+ sont comprises entre 15.8 mg/l (juin 2004) et 40.7 mg/l (avril 2004). Enfin, les teneurs en sulfates varient entre 104 mg/l (septembre 2004) et 135 mg/l (avril 2004).

Les teneurs en Sr, Li, Rb et Ba sont présentées sur la figure 136. Ils ont un comportement similaire aux autres éléments, avec des teneurs minimales en septembre 2004 et maximales lors des précipitations.

4.4. Caractérisation de l'origine des contaminations - Variabilité saisonnière

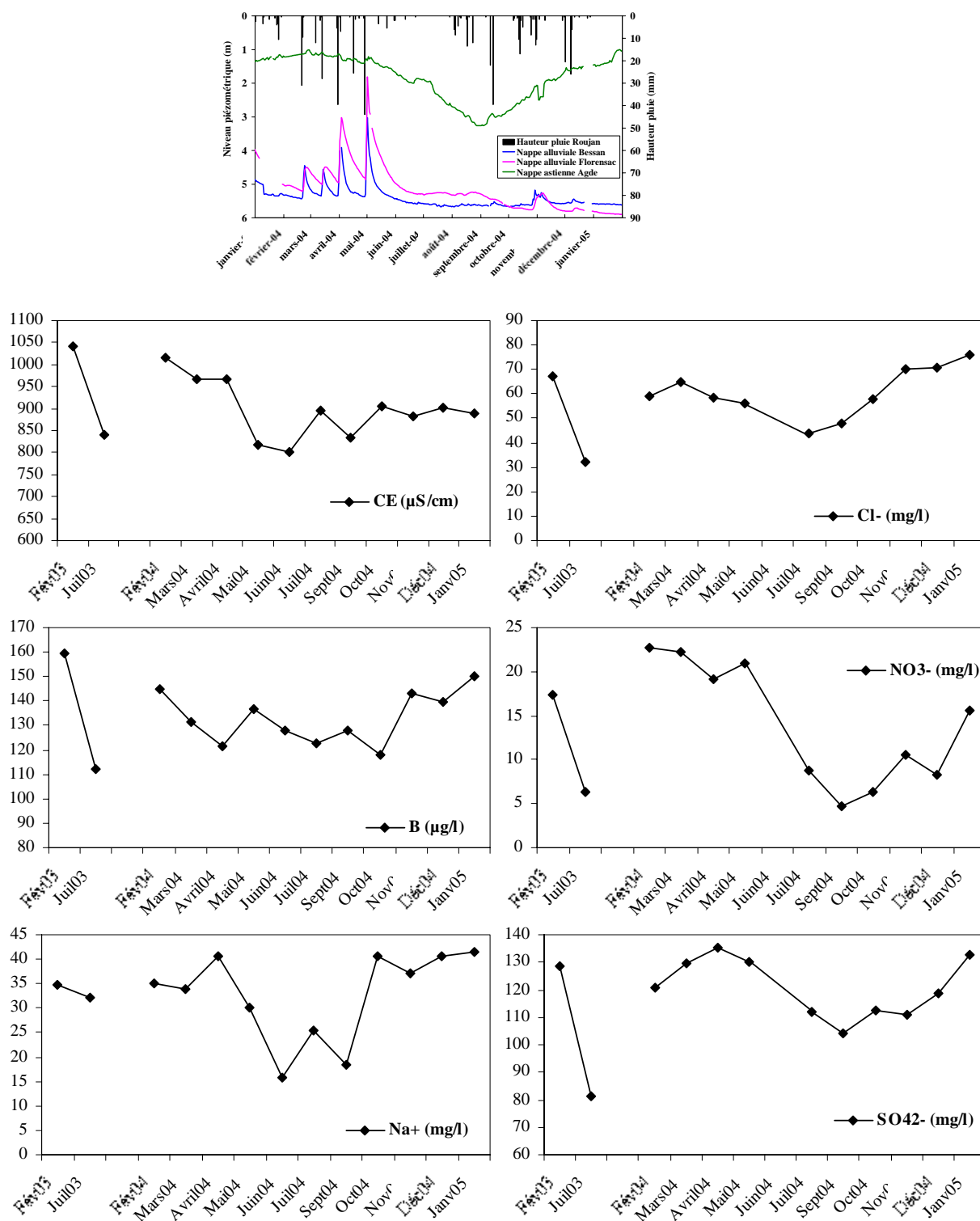


Figure 135. Suivi mensuel de la conductivité électrique et des teneurs en B, Cl⁻, NO₃⁻, Na⁺ et SO₄²⁻ dans le captage C15.

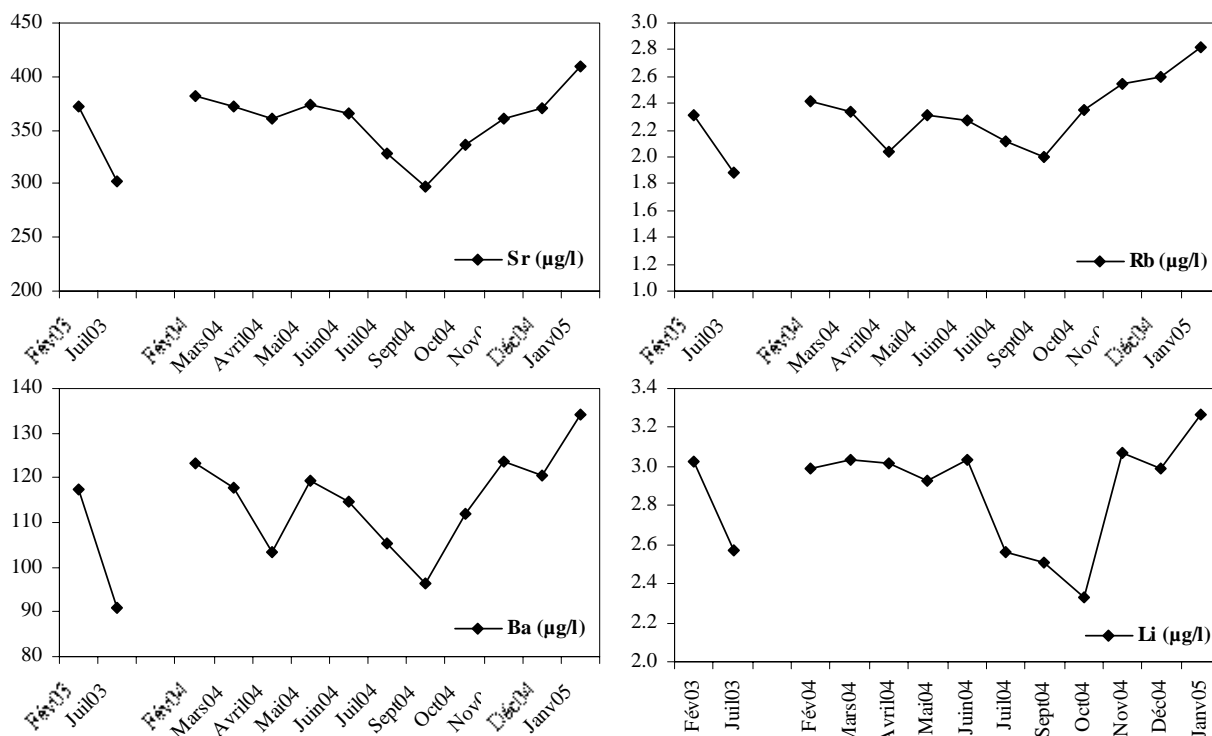


Figure 136. Suivi mensuel des teneurs en Sr, Rb, Ba et Li dans le captage C15.

4.5.3 Discussion

La persistance d'une anomalie positive de Gd dans C15 tout au long de l'année indique que l'aquifère est régulièrement alimenté par des eaux usées. En effet, s'il n'y avait qu'un apport ponctuel, l'anomalie de Gd diminuerait au cours du temps lors du mélange avec des eaux non contaminées.

Etant donné la localisation de la station d'épuration de la commune du Pouget, deux modes de contamination peuvent être envisagés :

- l'infiltration des eaux usées via l'Aumède ;
- l'apport d'eaux usées lors de l'alimentation de l'aquifère par l'Hérault, dans lequel se jette l'Aumède.

On ne peut pas exclure que la persistance de l'anomalie de Gd dans C15 soit due à des examens réguliers d'IRM par des habitants de la commune. Cependant, une autre hypothèse plus réaliste est le recyclage du gadolinium anthropique. En effet, après usage de l'eau, le Gd anthropique présent dans l'eau potable est évacué jusqu'à la STEP, passe à travers les traitements, et est de nouveau transporté par les eaux usées, sans qu'il y ait eu nécessairement un « nouvel » apport de gadolinium. La décroissance de la teneur en Gd anthropique observée sur les périodes février-mai 2004 et juillet 2004-janvier 2005 (fig. 134), est attribuable à la dilution par des apports d'eau non contaminée dans l'aquifère. On note en juin une

augmentation de la concentration en Gd anthropique dans C15, probablement liée à un « nouvel » apport de Gd dans le circuit.

D'une manière générale, on constate une évolution similaire des éléments majeurs (chlorures, nitrates, sulfates) et traces (strontium, lithium...). Les teneurs les plus importantes sont observées durant les périodes pluvieuses, et les teneurs les plus faibles durant la période sèche. La décroissance des teneurs en B, NO_3^- et Cl^- de mai à septembre dans le captage indique un impact moindre des eaux usées, tandis que l'augmentation, de septembre à janvier, traduit une contribution plus importante.

Nous avons comparé les niveaux de concentrations observés dans C15 avec les teneurs dans l'Hérault à proximité (point H5) en février et juillet 2003 (tab. 23), en supposant que la composition chimique de l'Hérault varie peu d'une année sur l'autre. On constate que l'Hérault présente une faible minéralisation comparée à celle de C15. Les teneurs en Sr sont comprises entre 151 et 218 $\mu\text{g/l}$, largement inférieures à celles du captage. C'est également le cas pour Rb, Ba et Li. Il est donc probable que la forte minéralisation observée dans C15 soit liée à l'apport d'eaux provenant des terrasses latérales qui sont au contact du substratum miocène marneux et donc plus minéralisées.

La variation des teneurs en Sr, Rb, Ba et Li sur l'année peut être reliée à une contribution différente, selon la période de l'année, de la rivière et des terrasses latérales. De février à mai et de septembre à janvier (périodes humides), l'aquifère semble être principalement alimenté par les nappes fortement minéralisées des terrasses latérales. Les pluies intenses tombées pendant cette période ont alimenté ces nappes, créant un gradient de charge qui induit une alimentation prépondérante de la nappe alluviale par les terrasses. De mai à septembre, il semblerait qu'il y ait inversion des gradients en raison de l'absence de précipitations, limitant ainsi les apports latéraux. On observe alors une décroissance de la minéralisation dans le captage. L'aquifère retrouve une minéralisation proche de celle du fleuve en raison d'apports par celui-ci. Les études hydrogéologiques de la vallée de l'Hérault (cf. partie 3) indiquent que l'Hérault draine la nappe alluviale en mode non influencé mais que, localement, il peut y avoir inversion des échanges lors de pompages. C'est ce que nous observons sur le captage C15, principalement alimenté par l'Hérault en période d'étiage.

	Li	B	Sr	Rb	Ba	NO_3^-	Cl^-	Gd*
unités	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	mg/l	mg/l	
H5 fev03	2.4	16.2	151	0.9	34.4	2	9	1.2
H5 juil03	4.0	31.7	218	1.6	68.0	1.2	10	1.5
Hérault bras	3.6	22.0	204	1.3	47.1	1.2	9	1.6

Tableau 23. Teneurs en Li, B, Sr, Rb, Ba, NO_3^- , Cl^- et Gd* dans l'Hérault à la station H5 en février et juillet 2003 et dans le bras de l'Hérault au droit du captage en janvier 2005.

Les eaux usées de la commune du Pouget sont rejetées dans l'Aumède qui franchit la terrasse alluviale en amont du captage, puis se jette dans un bras de l'Hérault (séparé du lit principal). Nous avons prélevé l'eau dans le bras de l'Hérault au droit du captage en janvier 2005 (tab. 23). On constate que les teneurs en bore, nitrates, chlorures ainsi que l'anomalie de Gd y sont relativement faibles, en raison d'une dilution importante des effluents. Ainsi, la contamination par les eaux usées, mise en évidence dans l'aquifère, n'est pas originaire de l'Hérault, mais plutôt de l'infiltration d'une partie des eaux usées via l'Aumède, avant son rejet dans le fleuve.

Nous avons effectué des prélèvements en sortie de la station d'épuration du Pouget ainsi que dans l'Aumède. Les profils de REE sont présentés sur la figure 137. Les eaux usées traitées (fig. 137a), prélevées en sortie de la STEP, arborent une anomalie positive de Gd comprise entre 2.7 (avril 2004) et 11 (juillet 2004). La teneur en Gd anthropique correspondante est comprise entre 0.6 et 4 ng/l. La forme du spectre est caractérisée par un important enrichissement en HREE par rapport aux MREE, avec un rapport Lu_N/Tb_N moyen de 8.

Dans le ruisseau (fig. 137b), l'anomalie de Gd est comprise entre 2.4 (avril 2004) et 9.6 (octobre 2004), soit une teneur en Gd anthropique variant entre 0.8 et 6 ng/l. La forme des spectres de terres rares est également caractérisée par un important enrichissement en HREE par rapport aux MREE (Lu_N/Tb_N moyen = 21). L'anomalie de Gd et la similarité des spectres de terres rares dans le ruisseau et le captage (fig. 138) confirment que la contamination observée dans ce dernier provient du ruisseau.

L'impact des eaux usées est plus marqué durant la période humide, de novembre à mai, où l'aquifère est alimenté principalement par les nappes des terrasses latérales. Il semblerait donc que les petites nappes localisées dans les terrasses soient contaminées par les eaux usées et qu'elles contaminent à leur tour la nappe alluviale lorsqu'elles l'alimentent. Cette contamination des terrasses est liée à l'infiltration d'une partie des eaux usées véhiculées par l'Aumède.

Les teneurs moyennes en Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NO_3^- , K^+ , B et Rb dans l'effluent de STEP et dans l'Aumède, sont présentées sur la figure 139. La teneur moyenne en bore en sortie de station est de $487 \pm 91 \mu g/l$ contre $200 \pm 58 \mu g/l$ dans le ruisseau. Cette décroissance est due à la dilution des eaux usées dans le ruisseau. Cette diminution est également observée pour les autres éléments.

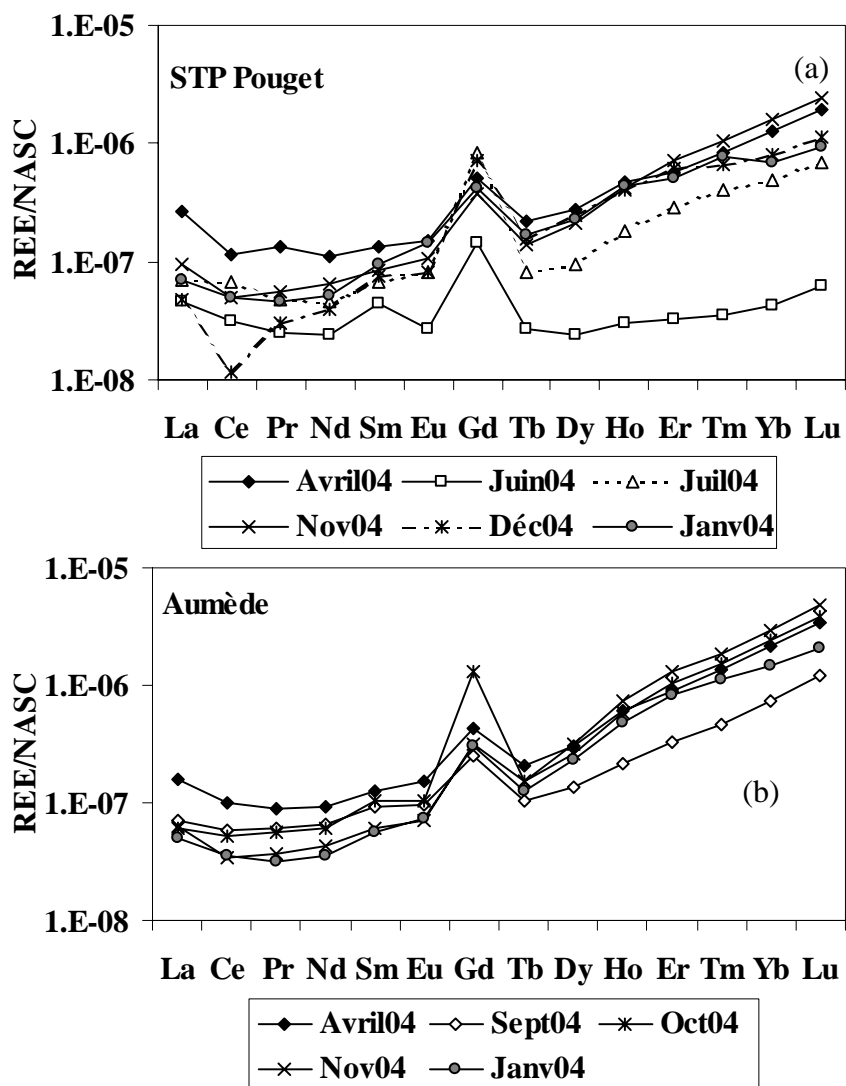


Figure 137. Profils de REE dans l'effluent de la STEP du Pouget (a) et dans l'Aumède (b).

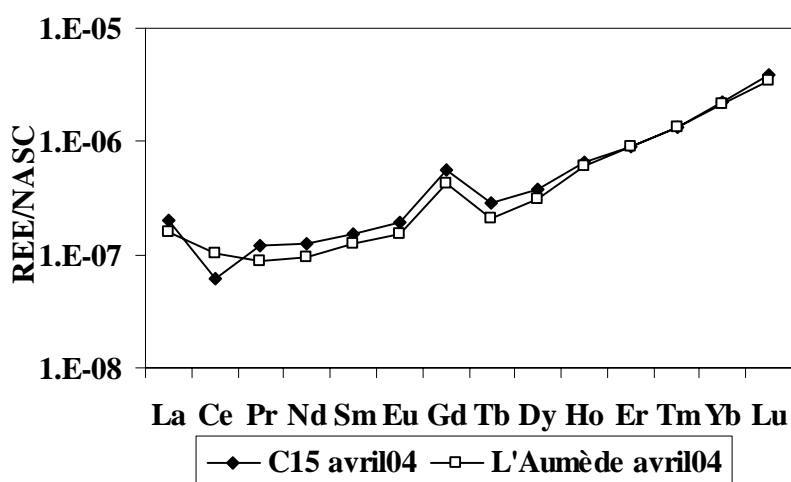


Figure 138. Profils de REE dans C15 et dans l'Aumède en avril 2004.

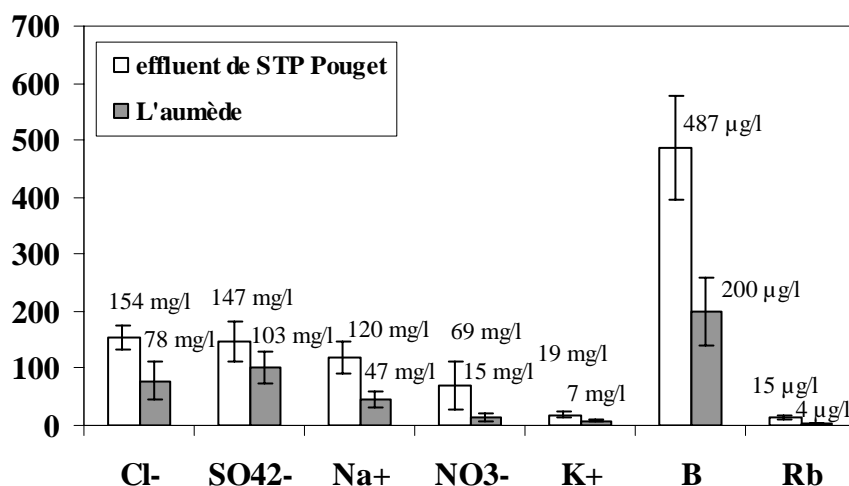


Figure 139. Teneurs moyennes en Cl⁻ (mg/l), SO₄²⁻ (mg/l), Na⁺ (mg/l), NO₃⁻ (mg/l), K⁺, B (µg/l) et Rb (µg/l) dans les effluents de la STEP du Pouget et dans l'Aumède.

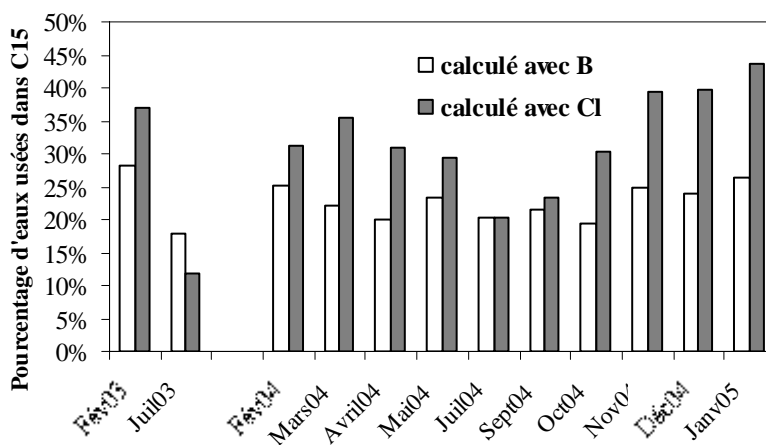


Figure 140. Estimation de la contribution des eaux usées dans C15 à l'aide des teneurs en B et en Cl.

A l'aide des teneurs en chlorures et en bore, nous avons estimé la quantité d'eaux usées présente dans le captage. Les chlorures naturels apportés par les précipitations sont évalués à 15.7 mg/l (cf. chapitre 4.2). La teneur moyenne en Cl⁻ en sortie de STEP est de 154 mg/l (fig. 139). Pour le bore, nous estimons la teneur naturelle à environ 30 µg/l, en tenant compte de la concentration en février 2003 du captage C14, localisé à proximité. La teneur moyenne dans les effluents de STEP est de 487 µg/l (fig. 139).

Les résultats sont présentés sur la figure 140. La contribution des eaux usées, calculée avec le bore, est comprise entre 18% et 28% et celle, calculée avec les chlorures, entre 12% et 44%.

Il est important de constater que, malgré la forte contribution des eaux usées dans ce captage, les eaux répondent toujours aux normes de potabilité.

4.6. Le captage C17

4.6.1 Contexte

Le captage de Brignac (C17) est implanté en rive droite de la Lergue dans l'axe supposé d'un chenal alluvionnaire de cet affluent. Ces alluvions, constituées en terrasses successives, reposent sur un substratum constitué de marnes miocènes (fig. 142). Elles sont composées d'un matériel hétérogène de limons argileux à sables, graviers et galets. Certains éléments de la fraction sableuse ont été attribués aux pélites du bassin permien de Lodève (Berga-Sud, 1991). L'aquifère exploité présente les caractéristiques hydrodynamiques d'un aquifère semi-captif en raison de la présence d'une couche de limons de 4 m en surface. La nappe alluviale est en relation avec la Lergue.

Le captage est situé en bordure d'un jardin potager et à 280 m au nord de la station d'épuration communale (fig. 141).

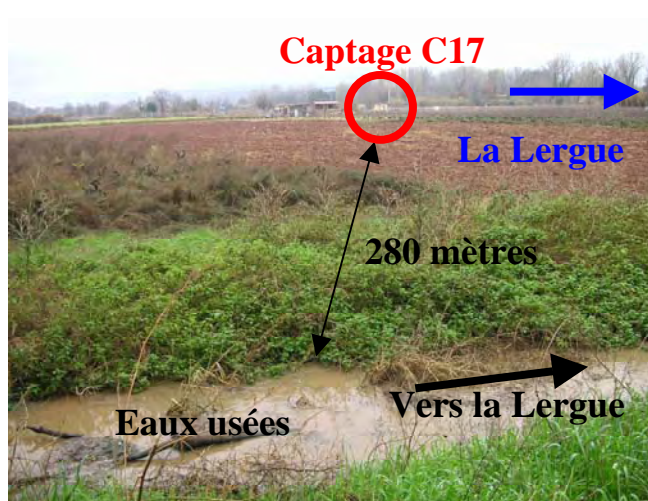


Figure 141. Localisation du captage C17 par rapport aux effluents de STEP.

F_Z : alluvions de lit majeur
 F_Y : alluvions de moyenne
 terrasse
 F_X : alluvions de haute
 terrasse



Figure 142. Extrait de la carte géologique BRGM de Lodève au 1/50.000 avec localisation du captage C17 et de la station d'épuration communale.

4.6.2 Résultats

Les profils de REE dans C17 sont présentés sur la figure 143. La forme du spectre est caractérisée par une anomalie négative en Ce, l'absence d'anomalie positive de Gd et un enrichissement en terres rares lourdes avec un rapport moyen Lu_N/Tb_N de 4.2. Elle est reproductible sur l'ensemble du suivi.

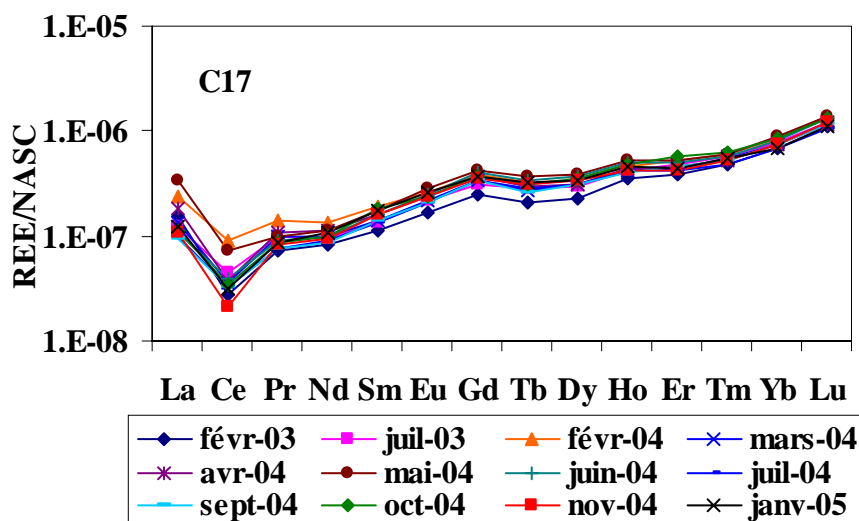


Figure 143. Evolution mensuelle du profil de REE dans C17.

La CE et les teneurs en B, Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} et Na^+ dans C17, ainsi que dans la Lergue (T5), sont reportées sur la figure 144. De même, les teneurs en Li, Rb et Sr sont reportées sur la figure 145.

La CE est comprise entre 725 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (juin 2004) et 917 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (juillet 2004). Les teneurs en bore varient entre 114 $\mu\text{g}/\text{l}$ (octobre 2004) et 209 $\mu\text{g}/\text{l}$ (février 2004). Les teneurs en Cl^- sont comprises entre 17.7 (janvier 2005) et 36.8 mg/l (mars 2004). Les teneurs en nitrates sont importantes (>15 mg/l) sur la majeure partie de l'année, variant entre 4.5 mg/l (février 2004) et 29.5 mg/l (juillet 2004).

Les teneurs en B, Cl^- et SO_4^{2-} sont caractérisées par une forte décroissance de mars à avril 2004, décroissance également observée pour les autres éléments dans des proportions variables (fig. 145). Les nitrates sont les moins affectés.

D'une manière générale, l'eau du captage C17 est largement plus minéralisée que celle de la Lergue (fig. 144 et 145).

4.6.3 Discussion

La décroissance des teneurs, observées en avril 2004, coïncide avec un épisode pluvieux et peut donc être liée à la recharge de l'aquifère, soit par la rivière (qui est moins minéralisée), soit directement par l'infiltration de la pluie. Les teneurs en Li, largement plus élevées dans la Lergue (5 fois plus que dans C17) décroissent également dans le captage, reflétant donc plutôt une recharge de l'aquifère par l'infiltration de la pluie lors de cet évènement.

La forte minéralisation de l'eau du captage C17, comparée à celle de la Lergue, est probablement due d'une part, à la dissolution de minéraux lors du contact de l'eau avec la matrice encaissante (qui est en partie constituée de pélites originaires du bassin permien de Lodève) et d'autre part, à un apport anthropique. Les importantes teneurs en sulfates peuvent ainsi être attribuées en partie à la dissolution de la pyrite associée à l'uranium dans les pélites.

Cependant, si on compare les teneurs de C17 avec celles de C18a, captage situé à proximité dans les mêmes formations, on constate que la composition chimique de C18a est proche de celle de la Lergue avec des teneurs beaucoup plus faibles, notamment en bore, en chlorures ou encore en sulfates (tab. 24). Ces excès dans C17 par rapport à C18a reflètent un impact anthropique. De plus, le rapport B/Sr moyen de 1.5 dans C17, supérieur à celui des évaporites (B/Sr=0.8), reflète la présence de B anthropique et renforce donc cette hypothèse (fig. 146). Ceci est corroboré par les teneurs en Cl^- dans C17, qui sont largement supérieures à la concentration maximale apportée par les apports atmosphériques (15.7 mg/l).

4.4. Caractérisation de l'origine des contaminations - Variabilité saisonnière

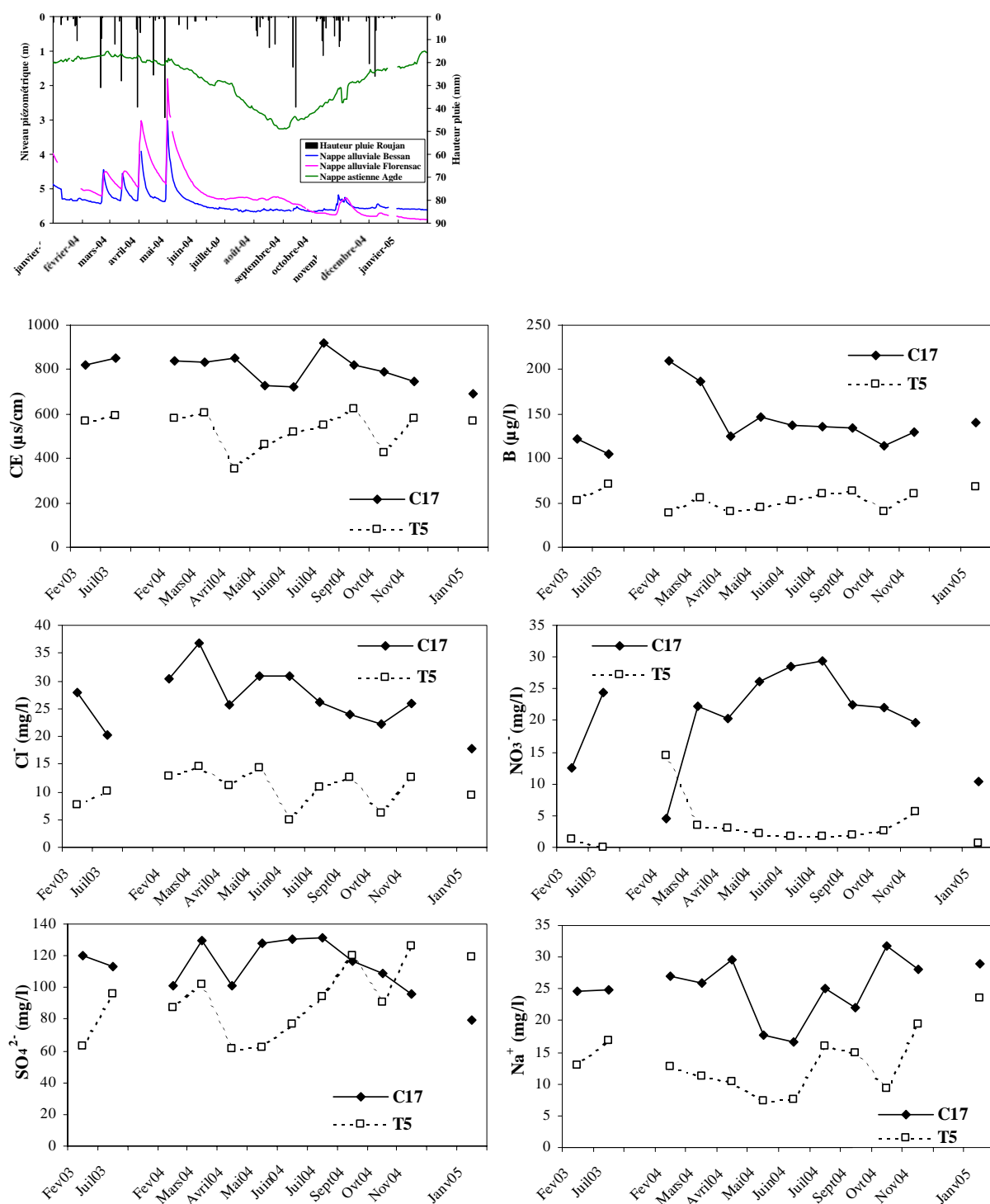


Figure 144. Suivi mensuel de la CE et des teneurs en bore, chlorures, nitrates, sulfates et sodium dans C17 et la Lergue (T5).

4.4. Caractérisation de l'origine des contaminations - Variabilité saisonnière

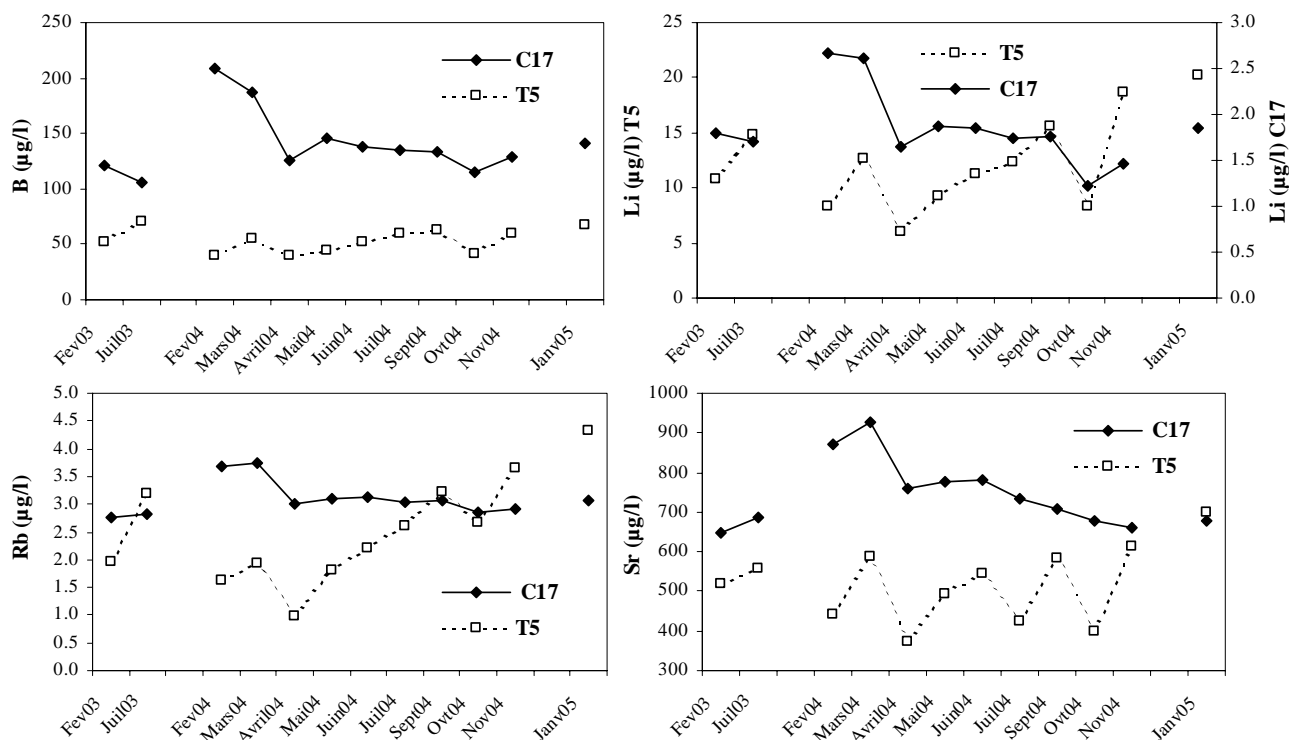


Figure 145. suivi mensuel des teneurs en B, Li, Rb et Sr dans le captage C17 et dans la Lergue (T5).

C18a	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	B	Rb	Sr	Li
Unités	mg/l	mg/l	mg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
Février 2003	13.3	4.1	88	50.5	2.0	487	2.7
Juillet 2003	5.1	0.7	46	57.5	2.2	458	2.6

Tableau 24. Teneurs en Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, B, Rb, Sr et Li dans le captage C18a en février et juillet 2003.

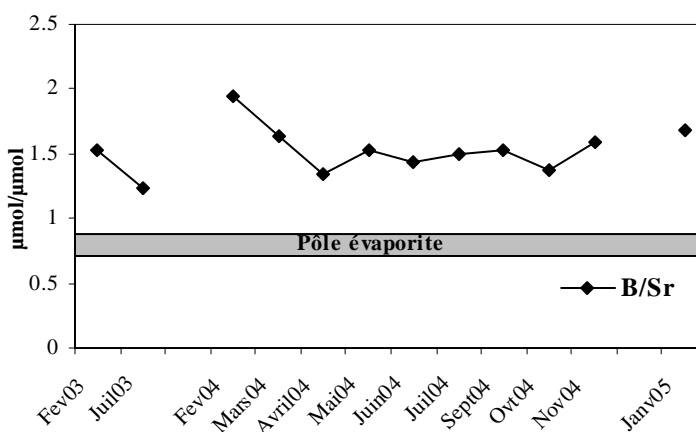


Figure 146. Rapport B/Sr dans C17.

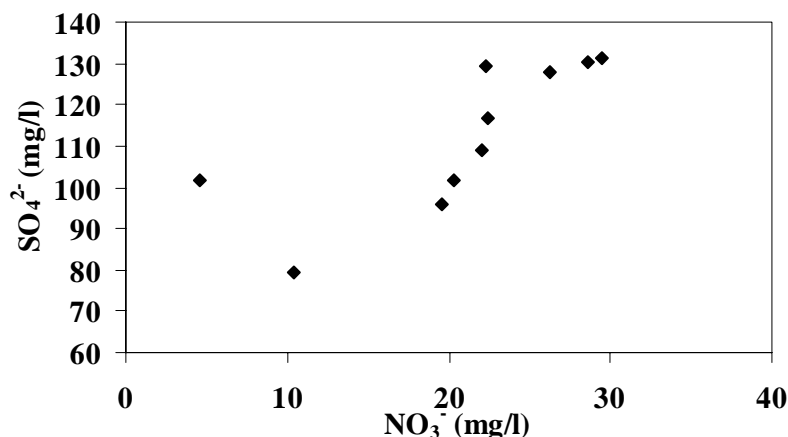


Figure 147. Teneurs en sulfates en fonction des teneurs en nitrates dans le captage C17.

Le comportement différent du bore et des sulfates et nitrates, qui eux sont corrélés (fig. 147), indique probablement un apport agricole en plus de l'apport d'eaux usées. En effet, le captage est localisé en bordure d'un champ potager, pouvant induire des apports de fertilisants à la nappe.

L'excès de Li et Sr dans C17 par rapport à C18a peut résulter soit, d'un temps de séjour plus important de l'eau dans l'aquifère soit, d'une concentration de l'effluent de STEP lors de son blocage dans le sol, pouvant survenir lors des périodes sèches.

La contamination par les eaux usées observée dans le captage C17 provient de la station d'épuration communale, rejetant ses effluents à seulement 280 m en aval du captage, le pompage inversant le gradient piézométrique naturel (fig. 140).

A l'aide des teneurs en chlorures et en bore, nous avons estimé la quantité d'eaux usées présente dans le captage. Les chlorures naturels apportés par les précipitations sont évalués à 15.7 mg/l (cf. chapitre 4.2). Pour le bore, nous estimons la teneur naturelle à environ 60 µg/l, en tenant compte de la concentration dans le captage C18a (tab. 24). Pour les eaux usées, ne disposant pas d'analyses des effluents de la station d'épuration communale, nous nous basons sur l'estimation de la composition moyenne des effluents de STEP (cf. chapitre 4.1) avec 400 µg/l de B et 70 mg/l de Cl. Les résultats sont présentés sur la figure 148. La contribution des eaux usées, calculée avec le bore, est comprise entre 13% et 44% et celle, calculée avec les chlorures, entre 4% et 39% selon les périodes de l'année.

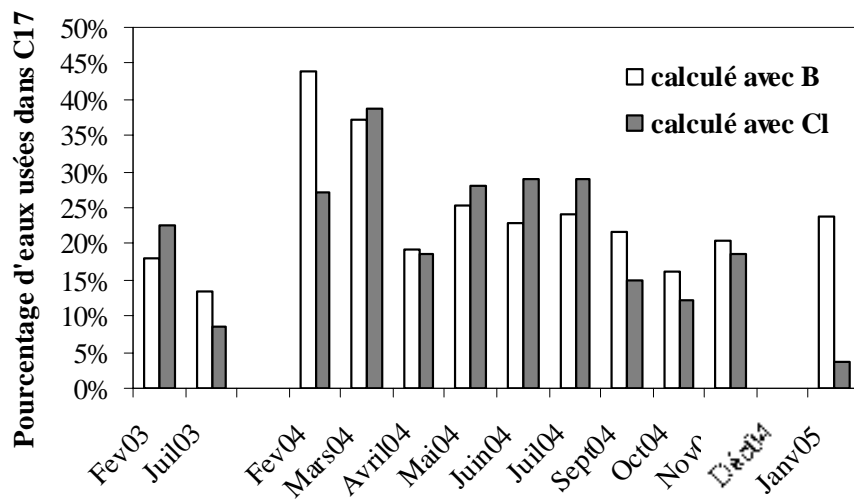


Figure 148. Estimation de la contribution des eaux usées dans C17 à l'aide des teneurs en B et en C1.

5. Conclusion

Lors des deux campagnes de prélèvements effectuées sur l'ensemble du bassin versant de l'Hérault, nous avons identifié un certain nombre de sites contaminés par des apports d'eaux usées (T1, T2, C4b, C15, C17, C24, C25 et C26) et quelques autres (C4a, C5 et C12) montrant un impact anthropique certain, mais dont l'origine (eaux usées ou agricole) n'a pu être clairement déterminée. Afin de mieux préciser ces contaminations et d'évaluer leur variation saisonnière, nous avons effectué un suivi mensuel sur certains d'entre eux (T1, C4a, C4b, C5, C12, C15 et C17), de février 2004 à janvier 2005.

Nous avons confirmé les apports d'eaux usées sur la Thongue (T1) ainsi que sur les captages C4b, C15 et C17. Par contre, pour C4a, C5 et C12, il semblerait que la contamination soit plutôt d'origine agricole.

Qu'elle soit originaire des apports d'eaux usées ou agricoles, la contamination des captages est prédominante en période de hautes eaux, lors de la recharge de l'aquifère. Par contre, pour la Thongue, dans laquelle une majorité des STEP riveraines rejette leurs effluents, l'impact des eaux usées est plus marqué en été, lorsque la rivière est en étiage.

Les captages C15 et C17 sont des « cas d'école » de recyclage involontaire des eaux usées au sein d'une même commune. A l'aide des teneurs en bore et en chlorures, nous avons montré que la contribution des eaux usées dans ces captages peut atteindre 40% selon la période considérée et que malgré tout, les eaux répondent toujours aux normes de potabilité.

Afin de mieux préciser le fonctionnement des différents aquifères étudiés, il serait intéressant d'effectuer une étude hydrogéologique autour des captages et notamment des suivis piézométriques qui permettraient de confirmer les différentes hypothèses avancées.

Chapitre 4.5

Conséquence des apports d'eaux usées en terme de contamination pharmaceutique des eaux



SYNTHESE

Nous avons montré, à l'aide d'une méthode multitraceurs et en tenant compte de la contribution naturelle (lithologie et apports atmosphériques), qu'un certain nombre de sites du bassin versant de l'Hérault (eaux souterraines et eaux de surfaces) présentaient une contamination par les eaux usées. Parmi ces sites, nous retrouvons deux captages d'eau potable dans lesquels nous avons estimé à environ 20-40% la contribution des eaux usées selon la période de l'année.

L'objectif à présent est d'une part, de confirmer les contaminations identifiées et d'autre part, de caractériser la contamination médicamenteuse en liaison avec la présence d'eaux usées sur ces sites.

Les concentrations de médicaments courants (amitryptiline, aspirine, caféine, carbamazépine, clenbutérol, diazépame, diclofénac, doxépin, gemfibrozil, ibuprofène, imipramine, kétoprofène, naproxène, nordiaz, paracétamol, salbutamol et terbutalin) ont été déterminées sur ces sites au cours de la campagne mensuelle d'avril 2005. Les analyses ont été réalisées au Laboratoire de Physico & Toxicochimie des systèmes naturels de l'Université de Bordeaux 1.

Deux effluents de STEP (S3 et S15) ont également fait l'objet de ces analyses afin d'identifier le signal «entrée» dans l'environnement aquatique. Enfin, nous avons effectué un suivi le long de la Lergue à partir du rejet des effluents de la station d'épuration de Lodève (S15) et ce, jusqu'à la confluence avec l'Hérault, afin d'avoir une meilleure compréhension du devenir de ces substances dans l'environnement aquatique.

La concentration totale en substances pharmaceutiques atteint 15800 ng/l dans l'effluent S3 et 1028 ng/l dans S15. Cette importante différence entre les deux stations d'épuration est liée à leur mode de fonctionnement et notamment à l'âge des boues. S3 est une station fonctionnant en boues activées (B.A.) moyenne charge avec un âge de boues compris entre 2 et 8 jours, tandis que S15 est une B.A. aération prolongée dont l'âge des boues est supérieure à 15 jours. Ceci permet une meilleure élimination des substances pharmaceutiques dans S15 comparé à S3, en raison d'une meilleure adaptation des microorganismes au substrat. Toutes les substances pharmaceutiques analysées sont présentes dans les effluents de STEP à l'exception du diazépam (tranquillisant), de la doxépine (anti-dépresseur), de l'imipramine (anti-dépresseur), du salbutamol et de la terbutaline (stimulant), qui ne sont également jamais détectés dans les eaux naturelles. Les substances pharmaceutiques majoritairement présentes sont la caféine (stimulant), le diclofénac (anti-inflammatoire non stéroïdien AINS), le

kétoprofène (AINS) et le paracétamol (AINS). L'aspirine, qui est un des médicaments les plus consommés en France (880 tonnes/an) est présent à une teneur relativement faible en sortie des stations d'épuration (23 et 51 ng/l respectivement) et n'est pratiquement pas retrouvé dans les eaux naturelles. Ceci est certainement dû à sa rapide dégradation lors du traitement dans la STEP et dans l'environnement aquatique.

Dans les captages d'eau potable, la concentration totale en substances pharmaceutiques est comprise entre 7.7 ng/l (C5) et 249 ng/l (C17). Les substances les plus fréquemment détectées sont la caféine, la carbamazépine (anti-épileptique) et le paracétamol. Trois captages (C12, C15 et C17) se distinguent avec des teneurs supérieures à 45 ng/l avec respectivement 45.3, 60.7 et 249 ng/l, confirmant la présence d'eaux usées sur ces sites. Pour les captages C4a, C4b et C5, les teneurs en substances pharmaceutiques sont faibles. Seul le paracétamol est détecté pour C4a et C4b (avec 8.3 et 11.2 ng/l respectivement) alors que pour C5, c'est la caféine qui est présente (avec 5.1 ng/l).

Compte tenu du pourcentage d'eaux usées estimé dans les captages C15 et C17 (entre 20 et 40% selon les périodes), les teneurs en substances pharmaceutiques restent relativement faibles ce qui montre un important abattement de ces substances lors de la filtration des eaux usées à travers le sol et l'aquifère avant d'atteindre la nappe.

Considérant la dose thérapeutique maximale du paracétamol à 1200 mg/ jour, il faudrait boire 5687 m³ d'eau du captage C17 pour produire un effet pharmacologique. Cependant, même si les eaux répondent toujours aux normes de potabilité (rappelons qu'il n'existe pas encore de normes sur les substances pharmaceutiques), sont-elles réellement aptes à la consommation ? La présence de ces résidus médicamenteux peut-elle présenter un risque pour la santé du consommateur ?

Dans la Thongue (T1), la teneur totale en substances pharmaceutiques atteint 220 ng/l, confirmant la contamination par les eaux usées de cet affluent. Les substances prédominantes sont la caféine (103.1 ng/l), la carbamazépine (23.6 ng/l) et le paracétamol (68.1 ng/l).

PUBLICATION

Consequence of water disposal on the contamination of the water resource by pharmaceuticals
in a Mediterranean basin

**Rabiet^{a,*}, M., Togola^b, A., Brissaud^a, F., Seidel^a, J. L., Budzinski^b, H., Elbaz-Poulichet^a,
F.**

Accepté dans « Environmental Science and Technology »

Consequences of treated water recycling as regards pharmaceuticals and drugs in surface and ground waters of a medium-sized Mediterranean catchment

*Marion Rabiet^a, Anne Togola^b, Francois Brissaud^a, Jean-Luc Seidel^a, Hélène Budzinski^b,
Françoise Elbaz-Poulichet^{a,*}*

^a Laboratoire Hydrosociences Montpellier , UMR 5569, CNRS, IRD, University of Montpellier
I and II, cc MSE, University Montpellier II, 34095 Montpellier Cedex 5, France

^b Laboratoire de Physico et Toxico Chimie des systèmes naturels , UMR 5472, CNRS,
University of Bordeaux I, 351 Cours de la Lib eration, 33405 Talence, France

*Corresponding author tel: +33 4 67 14 39 31; fax: +33 4 67 14 47 74; e-mail: felbaz@univ-
montp2.fr.

ABSTRACT

In Mediterranean regions where the population is rapidly growing, the risk of water resource contamination by wastewater is likely to increase. This is the case of the Hérault watershed (south of France), where the presence of treated wastewater in surface and ground waters has been shown in a previous study. In order to assess the consequence of these wastewater contaminations as regards pharmaceuticals and other organic compounds, 16 common pharmaceuticals (amitryptilin, acetylsalicylic acid, carbamazepine, clenbuterol, diazepam, diclofenac, doxepin, gemfibrozil, ibuprofen, imipramine, ketoprofen, naproxen, nordiazepam, paracetamol, salbutamol, terbutalin) as well as wastewater related pollutants (caffeine, gadolinium anomaly and boron) were analyzed in wells pumped for potable water supply and in two wastewater treatment plant (WWTP) effluents. In addition, a monitoring along the Lergue River (the main tributary of the Hérault River) was achieved to assess pharmaceutical behaviour in surface waters. Pharmaceuticals and other wastewater related contaminants are present in several reservoirs tapped for drinking water, confirming wastewater contamination; paracetamol, caffeine and diclofenac are the most frequently detected. Paracetamol is present at rather high concentrations (up to 11 $\mu\text{g/L}$ and 211 ng/L respectively in a wastewater effluent and in a drinking water sample). Though degradable in WWTP, caffeine is commonly encountered in surface waters and detected in highly polluted groundwater. On the contrary, acetylsalicylic acid concentrations are generally low in spite of a large consumption in France; this is related to its metabolism in humans and rapid degradation in the aquatic environment. The monitoring of pharmaceuticals along the Lergue River shows that dilution is sufficient to decrease pharmaceutical values.

INTRODUCTION

The presence of pharmaceuticals as well as other organic wastewater contaminants in the aquatic environment has become a subject of growing concern worldwide. First results dealing with environmental occurrence of pharmaceuticals were reported by Garrison et al. (1) and Hignite and Azaznoff (2) who revealed the presence of the clofibric acid, a pharmaceutical largely used to reduce cholesterol levels in blood, in wastewater effluents in the United States. Soon after, pharmaceutical concentrations up to 1 µg/L in several UK water bodies were reported (3, 4, 5). Later on, pharmaceuticals such as psychiatric drugs, analgesics, antibiotics, IRM contrast agents were found in treated wastewater in Europe (6, 7, 8, 9, 10, 11), in USA (12) or in Asia (13). In 2002, more than 80 compounds, pharmaceuticals and several drug metabolites have been detected in the aquatic environment (7).

Pharmaceuticals or their metabolites mostly conjugated to polar molecules are excreted via faeces and urine (6). They are biologically active substances since they have been especially designed for having an effect on living organisms. Therefore, they present a potential risk for the ecosystem and eventually for humans. Moreover, owing to their polar structure, several pharmaceuticals are not significantly adsorbed in the subsoil (14, 15, 16); thus they may reach the ground waters, which constitute a major source of drinking water. Actually, concentrations of pharmaceuticals in the range of several hundreds of ng/l have been reported in the drinking water of several large European cities as Berlin (8, 15, 17, 18), Prague (19) or Milano (20). Although, these levels are much lower than those used in medical applications, the related potential toxic effects are still poorly known and cannot be discarded (21).

In Mediterranean regions where the population is rapidly growing, the risk of contamination of the water resource is likely to increase. This is the case of the Hérault watershed (Southern France) subjected to an intensive urbanization leading to the increase of drinking water consumption and treated wastewater discharge. In this basin, we have evaluated in 2003 the

impact of treated wastewater discharge in streams and aquifers tapped for drinking water supply (22). Using a battery of wastewater tracers including nitrate, chloride, boron and the gadolinium anomaly, the presence of treated wastewater was detected in two tributaries of the Hérault River and in few wells supplying drinking water. For two of them, recycled wastewater constitutes between 20 and 30% of the drinking water supplied (23).

The aim of the present study is to validate the multi-tracers approach and assess the consequences of this unplanned water recycling as regards pharmaceuticals and other drugs. A better understanding of the behaviour of pharmaceuticals in aquatic environment was also expected.

Boron (present in detergent formulation) and often used as wastewater tracer (22, 24)), the gadolinium (Gd) anomaly (Gd is a rare earth element used as a contrast agent in Magnetic Resonance Imaging), caffeine (stimulant found in some drinks, coffee, tea, and in pharmaceuticals preparation) and pharmaceuticals (amitryptilin, acetylsalicylic acid, carbamazepine, clenbuterol, diazepam, diclofenac, doxepin, gemfibrozil, ibuprofen, imipramine, ketoprofen, naproxen, nordiazepam, paracetamol, salbutamol and terbutalin) have been determined in wells and tributaries which were found to be contaminated by treated wastewater in 2003 (22). In addition, a monitoring was achieved along the Lergue River, the main tributary of the Hérault River to assess the fate of pharmaceuticals discharged by a WWTP in the river.

MATERIALS AND METHODS

The Hérault River basin

The Hérault watershed is located in the south of France (Figure 1). The River Hérault is 150 km long and drains a medium-sized basin of 2500 km² at its outlet in the Mediterranean Sea. The watershed has two main aquifers, one is alluvial and the other karstic. Intensive urbanization of the alluvial valley leads to a tremendous increase of the demand for potable water. As a consequence, the alluvial aquifer, in the south of the watershed, is extensively exploited for drinking water. It supplies 24.2 Mm³ of drinking water per year.

The Hérault River and its 9 tributaries receive the effluents of 96 waste water treatment plants (WWTP) corresponding to 194,000 population equivalents. The main type of treatment encountered is extended aeration activated sludge without denitrification process. The basin includes very few industries and hospitals or clinics. It is mainly dedicated to agriculture, notably vineyards.

Sampling

Sampling was carried out at the beginning of April 2004 during the spring high water stage for a river flow rate at the outlet of the basin of 80 m³/s. The location of the sampling stations is given in Figure 1. Water samples have been collected in:

- 7 wells supplying drinking water, W1 to W7, where clues of contamination have been previously detected.
- 2 WWTP effluents, WWTP1 and WWTP2. Grab samples were collected from the outfall of the WWTP.
- 7 surface waters taken from the Hérault (H1 and H2), Lergue (T2a to T2d) and Thongue (T1) Rivers. In the Lergue River, samples were collected upstream and

downstream WWTP2 discharge, along the river and upstream and downstream the confluence with the Hérault River.

The well W1 (St Thibéry-Astian) is located in the Southern part of the Hérault watershed in the alluvial plain near the confluence between the Hérault and the Thongue Rivers. It taps the Astian semi-confined aquifer. The wells W2 (St Thibéry-Alluvial) and W4 (Nézignan l'Evêque) tap directly the alluvial aquifer of the Hérault River whereas the well W3 (Servian) is located in the alluvial plain of the Thongue River. The well W5 (Paulhan) is located in Tertiary aquifer, in Miocene molasse (sandstones, marls and clay minerals). The well W6 (Le Pouget) is located in the Hérault River alluvial plain at a few meters from the river. It receives water from the Hérault River and from water infiltrating through the old alluvial terraces which border the river. The well W7 (Brignac) taps the Lergue River alluvial aquifer. The only treatment applied to the water pumped from wells prior supply to the potable water network is chlorination. All wells are situated in regions where the vine culture is the dominant agricultural activity.

The Thongue River (T1) is the Southeast tributary of the Hérault River. It is 32 km long and drains a basin of 156 km². Its discharge is comprised between 0.1 and 1 m³/s. The lowest part of the watershed is strongly affected by human activity. Eight WWTPs with an overall capacity of 10,000 p.e. discharge their effluents in the river or at close distance with a total flow of 0.02 m³/s.

The Lergue River (T2) is 40 km long and drains a watershed of 410 km². It is located in the western part of the Hérault watershed. When sampling was carried out, the Lergue River discharge was 14 m³/s. The wastewater treatment plant (WWTP2) of Lodève (6900 inhabitants) discharges its effluent to the river in the north of the basin. The plant which has a capacity of 13,300 p.e., is an activated sludge plant with nitrification and denitrification. Before being released into the Hérault River, the effluents pass through a small reed area.

Samples were taken at station T2a, just before WWTP2 discharge, and at T2b beside the effluent discharge plume before its complete mixing with the main flow (Figure 2). The activated sludge WWTP1 serves the village supplied by wells W1 and W2. It is designed for 3600 p.e. and discharges the treated wastewater in the Hérault River.

Sample pretreatment and analysis

Samples for Rare Earth Elements (REE) and boron analysis were collected in acid-cleaned polyethylene bottles. Then they were filtered through previously acid-washed 0.22 µm-pore size PVDF Millipore® membranes fitted on polycarbonate Nalgene filtration units. The filtration was carried out less than 10 hours after collection under a class 100 laminar flow hood. Filtered samples acidified (pH 2) with Merck Suprapur HNO₃ were stored in acid pre-cleaned polyethylene bottles until analysis. Boron and REE were determined using an Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometre VG Plasmaquad Turbo 2+ (ICP-MS). For REE, a preconcentration procedure was used (9). This technique, similar but slightly modified from Shabani et al. (25), allows major ion removal, decreases the matrix effects and improves the sensitivity. The relative error is less than 10%. To delineate REE distribution, it is conventional to normalize REE abundance against a reference standard, representing the average REE composition of the earth's upper crust. The reference standard used in this study is the North American Shale Composite (NASC) (26). The Gd anomaly has been interpolated from the shale-normalized concentrations of its two neighbouring REE (Sm et Tb) using the following equation :

$$\text{Gd}^* = \text{Gd}_N / (0.33 \times \text{Sm}_N + 0.67 \times \text{Tb}_N)$$

For pharmaceuticals and caffeine analysis, water samples were filtered through heated (450 °C, 6h) GF/F glass fibre filters, spiked with internal standards (diazepam d5, nordiazepam d5

and amitriptylin d6) and pH was adjusted at 2 with diluted hydrochloric acid. Extraction of the analytes was then performed using MCX Oasis cartridges (Waters, Saint Quentin en Yvelines, France) (water samples eluted at flow rate : 12-18 mL.min⁻¹) previously conditioned with ethyl acetate and water at pH 2. The sorbent was then dried under vacuum during 1h. The elution of target compounds was obtained by using various successive mixtures of ethylacetate and acetone (ethylacetate (100), ethylacetate/acetone (50:50; v:v), ethylacetate/acetone:NH₄OH (49:49:2; v:v:v)). The final extracts were taken to dryness, at 50°C under a nitrogen stream and redissolved in ethylacetate prior to GC/MS analysis. The final samples were directly analysed for neutral pharmaceuticals then silylated (with MSTFA) for the analysis of acidic pharmaceuticals. The protocol was validated on spiked water. Recoveries for the entire protocol were comprised between 74% and 115% for all the compounds with RSDs below 15%. Linearity of the GC/MS response was validated between 2 and 5000 injected pg with correlation coefficients between 0.9916 (doxepine) and 1 (acetyl salicylic acid). Detection limits were below or in the range of few ng/L (Table 1).

RESULTS

Pharmaceutical and other wastewater related pollutant concentrations are reported in Table 2. In WWTP effluents, the total drug concentration (pharmaceuticals plus caffeine) in dissolved phase varies over a large range (1028 to 15,800 ng/L). In river and aquifer waters (Figure 3), the concentrations are lower and vary according to the water bodies. The well W3 displays the lowest concentration (7.7 ng/L) whereas the highest concentration (300 ng/L) is observed in the Lergue River in the vicinity of the effluent discharge of WWTP2. The total drug concentration is higher than 50 ng/L in 2 wells and 2 samples of the Thongue and Lergue River. The Hérault River displays relatively low values (26-30 ng/L).

Boron concentrations in the two WWTP effluents are of the same order of magnitude with 112 and 143 $\mu\text{g/L}$ respectively in WWTP1 and WWTP2. In river and aquifer waters, B concentrations range from 7 $\mu\text{g/L}$ (H1) to 125 $\mu\text{g/L}$ (W7). Boron and pharmaceutical concentrations are not correlated. Nevertheless, the highest boron concentration is observed in wells W6 and W7 which both display total drugs concentration higher than 50 ng/L . Several pharmaceuticals (doxepin, salbutamol, terbutalin, diazepam, amitryptilin) are not detected whatever the water. Clenbuterol, diazepam and nordiazepam are present only in treated wastewater. Acetylsalicylic acid, which is the most consumed pharmaceutical worldwide (880 tons/year in France, 27), is present in wastewater effluents at relatively low concentration. It is detected only in wells W2 and W3 with one value very close to the detection limit (0.2 ng/L). Ibuprofen is a non steroidal anti-inflammatory (NSAI) analgesic, with a relatively high therapeutic dose (600-1200 mg/day) (27) and its consumption is around 166 tons/yr in France, (28). It is present in WWTP1 effluent with quite a high concentration (219 ng/L). It comparatively displays low concentration levels (ranging between 0.2 and 4.5 ng/L) in surface and ground waters. Organically complexed Gd is used as a contrast agent in Magnetic Resonance Imaging. This use generates a Gd anomaly which is frequently observed in waters of densely populated and industrialized regions (29, 30). During this study, only the well W6 exhibited a significant Gd anomaly (>1.5). The corresponding Gd excess concentration is 1.6 ng/L . However, the anomaly was present during previous surveys in well W6 and in the Thongue river (T1), reflecting contamination by treated wastewaters (22). The drugs that are dominant are paracetamol, caffeine, diclofenac and carbamazepine (Figure 4). Paracetamol represents a major contribution to the total drug concentration in WWTP1 with a concentration of 11.300 ng/L , which should be related to the extensive consumption of this drug in France where 2294 tons/year of it are sold, prescribed or used (27). To our knowledge, this is the highest paracetamol concentration ever reported in WWTP effluents.

Paracetamol is also dominant in aquifer water except in wells W3 and W6. Caffeine is a stimulant found in coffee, tea, and soft drinks. It is also used in numerous prescription and non-prescription pharmaceutical preparations (31). It is found at very high concentrations in WWTP effluents, reaching 2213 ng/L in WWTP1. Caffeine represents up to 95% of the total drug concentrations in surface water. It is present in minor percentages in wells except in W7. Diclofenac is a NSAID agent largely used for anti-inflammatory, analgesic, and antipyretic activity. It is present at high values in WWTP effluents (486 and 211 ng/L in WWTP1 and WWTP2 respectively). Carbamazepine is commonly used for the treatment of several neuronal system diseases, epilepsy, pediatric seizure disorders, schizophrenia, bipolar disorder, ... (32). Its contribution to the total drug content reaches 71% in well W6. This is also the major drug found in the effluent of WWTP2.

DISCUSSION

Total drug concentrations in WWTP1 effluent are 15 times higher than in WWTP2 effluent (Table 2). This difference is reflected by all drug concentrations except for carbamazepine. In conventional wastewater treatment plants, pharmaceuticals can be removed by sorption to particles followed by settling and /or by biotransformation (33). Whatever the mechanism involved, its efficiency is strongly dependent on the physical-chemical properties of drugs and on the functioning of the WWTP itself. For example, Clara et al. (34) showed that increasing the sludge age allows generally a better pharmaceuticals removal because this gives to the organisms a longer time for adaptation to a given substance except carbamazepine which is not removed by conventional water treatments (35). In WWTP1, sludge age is between 2 and 8 days whereas it is higher than 15 days in WWTP2 which performs nitrification and denitrification. Therefore, more favorable conditions in WWTP2 are likely

accounting for the generally lower pharmaceutical concentrations in WWTP2 effluent compared to WWTP1.

The discharge of WWTP2 effluent in the Lergue River induces an increase of total pharmaceutical concentrations from 61.3 to 302 ng/L. However, several compounds that are present in the WWTP effluents are not detected at station T2b. For some pharmaceuticals, for example amitriptylin, this can be attributed to the dilution which lowers the concentration below the detection limit of the analytical method. For some pharmaceuticals, for example amitriptylin, this can be attributed to the dilution which lowers the concentration below the detection limit of the analytical method. For acetylsalicylic acid, degradation may take place since other compounds (gemfibrozil, ibuprofen, ketoprofen, naxoprofen and nordiazepam) although present at lower concentrations in effluent water, are detected in the river immediately downstream the discharge point.

Despite the important dilution of the WWTP2 effluent plume between stations T2b and T2c, boron, caffeine, paracetamol and, to a lesser extent, diclofenac are found in the river 17 km downstream the discharge from WWTP2. The persistence of B is expected since inorganic compounds are not biodegradable. Moreover it has been shown that lithological B sources are present in the Lergue Basin (21). Although caffeine has been shown to be biodegradable during sewage treatment (5, 36, 37), it is detected at T2a station, which is located far from a WWTP discharge, suggesting that it was not submitted to complete degradation neither in the WWTP nor in the river. In addition, its high consumption may result in detectable inputs of the effluents of the WWTP's discharging between T2b and T2d despite their small capacity. Such inputs probably also account for the presence of paracetamol at station T2c.

The Thongue River (station T1) displays a significant contamination by pharmaceuticals and drugs except Gd* which was present during the previous survey but did

not show any excess during this study. The presence of pharmaceuticals reflects significant proportions of treated wastewater as suggested by Rabiet et al. (22).

In the same manner, the presence of pharmaceuticals and caffeine in wells W6 and W7 confirm their significant contamination by wastewater. The detection of caffeine, diclofenac and paracetamol in wells W1, W2, W3 and W4 also attests from their contamination by treated wastewater. However, the low concentrations compared to wells W6 and W7, indicate a much lower proportion of treated wastewater. Assuming that the WWTP in the vicinity of wells W6 is similar to WWTP1 and a proportion of 20-30% of recycled wastewater (23), the well W6 would be expected to exhibit higher paracetamol and caffeine concentrations than those actually observed, close to the detection limits of the analytical method. This means that the conditions are met to achieve the degradation of these two pharmaceuticals during the transport of effluents from the nearby WWTP to well W6. The same remark applies, though to a lesser degree, to well W7 where caffeine and paracetamol concentrations represent 1 to 2% of the concentrations measured in WWTP1, though the wastewater recycling rate estimated using chloride and boron concentrations, is about 20%. This suggests a closer connection between the WWTP of the village and well W7. No explanation was found for the paracetamol content measured in well W5. Carbamazepine is not as extensively used as paracetamol and caffeine; its concentration in wastewater varies with the community and the period considered. Although it is hardly degraded in the environment, it is found only in wells W6 and W7 at concentrations which are consistent with the wastewater recycling rates.

In spite of their presence indicating a wastewater contamination, the concentrations of drugs measured in wells are low in comparison to those required for pharmacological effects in humans. For example, the therapeutic dose for paracetamol is about 1200 mg/day. Considering the highest concentration of paracetamol (211 ng/L found in the well W7), it would be necessary to drink 5,687 m³ of water to produce a pharmacological effect.

In summary, the study confirms the presence of wastewater contamination in several wells supplying drinking water to inhabitants of the Hérault valley. This wastewater disposal results in the contamination of several wells tapped for drinking water and of surface waters by pharmaceutical substances and caffeine. The pharmaceutical and caffeine concentrations remain very low compared to therapeutic doses and do not represent any acute risk for the consumer although this does not preclude the possibility of other risks through continuous exposure. In the Hérault River, the dilution of recycled water is still important and the pharmaceutical and drug content is generally undetectable except in the immediate vicinity of the WWTP discharge point. This may not be the case in densely populated area with limited water resources where the rate of water recycling is expected to be higher.

ACKNOWLEDGMENTS

This study has benefited from a financial support of the “Conseil Général de l’Hérault”, the “Institut Languedocien de l’Eau et de l’Environnement (IFR-ILEE)” and the French Ministry of Ecology (Programme PNETOXII, ENIMED project). Marion Rabiet has benefited from a Ph-D grant of the French Ministry of Research. Thanks are due to S. Van-exte and M.-A. Cordier for their analytical assistance.

REFERENCES

- (1) Garrison, A. W.; Pope, J. D. ; Allen, F. R. GC/MS analysis of organic compounds in domestic wastewaters. In *Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water*; Keith, C. H., Ed.; Ann Arbor Science Publishers: Ann Arbor, MI, 1976: Chapter 30, pp 517-556.
- (2) Hignite, C.; Azaznoff, D. L. Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent. *Life Sci.* 1977, 20, 337-342.
- (3) Waggot, A. Trace Organic Substances in the River Lee (Great Britain). In *Chem Water Reuse*; W J Cooper, Ed.; Ann Arbor Science Publishers: Ann Arbor, MI, 1981, Chapter 2, pp 55-99.
- (4) Watts, C. D.; Craythorne, M.; Fielding, M.; Steel, C. P. Identification of non-volatile organics in water using field desorption mass spectrometry and high performance liquid chromatography. In *Analysis of Organic Micropollutants in Water*, Angelletti G et al., Ed. Dordrecht: Reidel, 1983, pp 120-131.
- (5) Richardson, M. L.; Bowron, J. .M. The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment. *J. Pharm. Pharmacol.* 1985, 37, 1-12.
- (6) Ternes, T. A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Res.* 1998, 32, 3245-3260.
- (7) Heberer, T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letter.* 2002a, 131, 5-17.
- (8) Heberer, T. Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. *J. Hydrol.* 2002b, 266, 175-189.
- (9) Elbaz-Poulichet, F.; Seidel, J. L.; Othoniel, C. Occurrence of an anthropogenic gadolinium anomaly in river and coastal waters of Southern France. *Water Res.* 2002, 36, 1102-1105.

- (10) Ferrari, B.; Paxéus, N.; Giudice, R. L.; Pollio, A.; Garric, J. Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters : study of carbamazepine, clofibric acid, and diclofenac. *Ecotox. Env. Safety*. 2003, 55, 359-370.
- (11) Comoretto, L.; Chiron, S. Comparing pharmaceutical and pesticide loads into a small Mediterranean river. *Sci. Total. Environ*. 2005, 349, 201-210.
- (12) Boyd, G. R.; Reemtsma, H.; Grimm, D. A.; Mitra, S. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, **Canada** *Sci. Total Environ*. 2003, 311, 135-149.
- (13) Nozaki, Y.; Lerche, D.; Alibo, D. S.; Tsutsumi, M. Dissolved indium and rare earth elements in three Japanese rivers and Tokyo bay: evidence for anthropogenic Gd and In. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2000, 64, 975-3982.
- (14) Heberer, T. Identification and Quantification of Pesticide Residues and Environmental Contaminants in Ground and Surface In *Water Applying Capillary Gas Chromatography-Mass Spectrometry*; Wissenschaft & Technik, Ed., Berlin, 1995, 437 pp.
- (15) Heberer, T.; Stan, H.-J. Determination of clofibric acid and *N*-(phenylsulfonyl)-sarcosine in sewage, river and drinking water. *Int. J. Environ. Anal. Chem*. 1997, 67, 113-124.
- (16) Heberer, T.; Verstraeten, I. M.; Meyer, M. T.; Mechlinski, A.; Reddersen, K. Occurrence and fate of pharmaceuticals during bank filtration – preliminary results from investigations in Germany and the United States. *Water Resources Update*. 2001, 120, 4-17.
- (17) Heberer, T.; Schmidt-Bäumler, K.; Stan, H.-J. Occurrence and distribution of organic contaminants in the aquatic system in Berlin. Part I: drug residues and other polar contaminants in Berlin surface and ground water. *Acta Hydrochim. Hydrobiol*. 1998, 26, 272-278.
- (18) Reddersen, K.; Heberer, T. H.; Dünnebier, U. Occurrence and identification of phenazone drugs and their metabolites in ground- and drinking water. *Chemosphere*. 2002, 49, 539-545.

- (19) Möller, P.; Paces, T.; Dulsky, P.; Morteani, G. Anthropogenic Gd in surface water, drainage system, and the water supply of the city of Prague, Czech Republic. *Environ. Sci. Technol.* 2002, 36, 2387-2394.
- (20) Zuccato, E.; Calamari, D.; Natangelo, M.; Fanelli, R. Presence of therapeutic drugs in the environment. *Lancet.* 2000, 355, 1789-1790.
- (21) Farré, M.; Ferrer, I.; Ginebreda, A.; Figueras, M.; Olivella, L.; Tirapu, L.; Vilanova, M.; Barceló, D. Determination of drugs in surface water and wastewater samples by liquid chromatography-mass spectrometry : methods and preliminary results including toxicity studies with *Vibrio fischeri*. *J. Chromatogr. A.* 2001, 938, 187-197.
- (22) Rabiet, M.; Brissaud, F.; Seidel, J.-L.; Pistre, S.; Elbaz-Poulichet, F. Deciphering the presence of wastewater in a medium-sized Mediterranean catchment using a multitracer approach. *Applied Geochem.* 2005, 20, 1587-1596.
- (23) Rabiet, M. Contamination de la ressource en eau par les eaux usées dans un bassin versant Méditerranéen – Apport des éléments majeurs, traces et terres rares. Ph-D thesis, University Montpellier II, 2006, 361pp.
- (24) Barth, S. Boron isotopic analysis of natural fresh and saline waters by negative thermal ionization mass spectrometry. *Chem. Geol.* 1997, 143, 255-261.
- (25) Shabani, B. M.; Akagi, T.; Masuda, A. Preconcentration of trace rare-earth elements in seawater by complexation with bis(2-ethylhexyl) hydrogen phosphate and 2-ethylhexyl dihydrogen phosphate adsorbed on a C18 cartridge and determination by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chem.* 1992, 64, 737-743.
- (26) Haskin, L. A.; Haskin, M. A.; Frey, F. A.; Wideman, T. R. Relative and Absolute Terrestrial Abundances of the Rare Earths. Origin and Distribution of the Elements. *Int. Ser. Mon. Earth Sci.* 1968, 30, 889-912.

- (27) Buser, H.-R.; Poiger, T.; Müller, M. D. Occurrence and environmental behaviour of the chiral pharmaceutical drug ibuprofen in surface waters and in wastewaters. *Environ. Sci. Technol.* 1999, 33, 2539-2535.
- (28) Janex M. L.; Bruchet, A.; Levi, Y.; Ternes, T. Pharmaceutical compounds : occurrence in the environment and fate in drinking water treatment. *Water Qual. technol.* 2002, 1625-1634.
- (29) Bau, M.; Dulski, P. Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1996, 143, 245-255.
- (30) Kümmerer, K. Drugs in the environment : emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources – a review. *Chemosphere.* 2001, 45, 957-969.
- (31) Seiler, R. L.; Zaugg, S. D.; Thomas, J. M.; Howcroft, D. L. Caffeine and pharmaceuticals as indicators of wastewater contamination in wells. *Groundwater.* 1999, 37, 405-10.
- (32) Miao, X.-S.; Metcalfe, C. D. Determination of carbamazepine and its metabolites in aqueous samples using liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Anal. Chem.* 2003, 75, 3731-3738.
- (33) Sedlak, D. L.; Pinkston, K. E. Factors affecting the concentrations of pharmaceuticals released to the aquatic environment. *Water Resources Update.* 2001, 120, 56-64.
- (34) Clara, M.; Kreuzinger, N.; Strenn, B.; Gans, O.; Kroiss, H. The solids retention time-a suitable design parameters to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants. *Water Res.* 2005, 39, 97-106.
- (35) Clara, M.; Strenn, B.; Kreuzinger, N. Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment : investigation on the behavior of carbamazepine in wastewater treatment during groundwater infiltration. *Water Res.* 2004, 38, 947-954.

(36) Buerge, I. J.; Poiger, T.; Müller, M. D.; Buser, H. R. Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters. *Environ. Sci. Technol.* 2003, 37, 691-700.

(37) Buser, H.-R.; Poiger, T.; Müller, M. D. Occurrence and fate of the pharmaceutical drug diclofenac in surface waters: rapid photodegradation in a lake. *Environ. Sci. Technol.* 1998, 32, 3449-3456.

FIGURE CAPTIONS

Figure 1. Location of sampling stations in the Hérault watershed.

Figure 2. Samples location in the Lergue River.

Figure 3. Total drugs and B concentrations in wells and surface waters of the Hérault basin.

Figure 4. Relative contribution of individual drug to total drugs concentration. Axis values: percent of total drugs concentration.

Drugs	Therapeutic class	Ground waters	Surface waters	Waste waters
	Nonsteroidal Antiinflammatory (NSAI)	Detection limit (ng/L)		
Acetylsalicylic acid		0.2	2.1	7.8
Diclofenac		0.9	0.7	4.5
Ibuprofen		0.0	0.1	2.4
Ketoprofen		0.3	0.7	5.8
Naproxen		0.3	1.0	3.1
Paracetamol		5.3	8.5	17.5
	Antidepressant			
Amitryptilin		0.7	2.2	3.4
Doxepin		0.7	2.1	8.3
Imipramin		0.7	1.2	6.9
	Sympatomimetic agent			
Clenbuterol		0.6	0.3	2.0
Salbutamol		0.6	0.5	3.9
Terbutalin		0.6	0.3	3.5
	Psychiatric drug			
Diazepam		0.4	1.4	6.9
Carbamazepine		0.8	1.4	11.6
Nordiazepam		0.4	1.4	6.9
Caffeine	Psychomotor stimulant	1.5	2.5	14.3
Gemfibrozil	Lipid regulating agent	0.1	0.3	1.6

Table 1. Detection limits for pharmaceuticals and caffeine in waters.

Parameters	Units	Wells supplying drinking water							Tributaries					Hérault River		WWTP effluents	
		W1	W2	W3	W4	W5	W6	W7	T1	T2a	T2b	T2c	T2d	H1	H2	WWTP1	WWTP2
Boron	µg/L	68.9	19.5	72.3	49.5	26.3	121.5	125.4	57.1	17.7	42.3	39.7	37.1	6.6	12.9	112.3	143.3
Gd* (a)	-	1.1	1.4	1.2	1.1	1.1	2.3	1.5	1.4	1.1	1.1	1.1	1.1	0.9	1.1	0.9	1.5
Gd* (b)	-	1.2	-	1.3	1.2	1.2	2.4	1.4	3.0	-	-	1.2	-	1.2	1.2	3.2	291
Amitryptilin	ng/L	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	6.0
Acetylsalicylic acid	ng/L	<	1.4	0.3	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	23	51
Caffeine	ng/L	1.5	<	5.1	<	<	4.1	22.9	103.1	58.2	107.2	17.9	13.0	25.3	24.6	2213	255
Carbamazepine	ng/L	<	<	<	<	<	43.2	13.9	23.6	<	56.3	<	<	<	<	157	293
Clenbuterol	ng/L	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	6	<
Diazepam	ng/L	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Diclofenac	ng/L	2.1	2.4	2.3	1.4	2.5	<	2.1	10.5	1.9	33.2	1.7	2.2	1.4	1.7	486	211
Doxepin	ng/L	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Gemfibrozil	ng/L	<	<	<	<	<	<	<	1.0	<	2.3	<	<	<	<	17	13
Ibuprofen	ng/L	<	<	<	<	0.2	0.6	0.2	3.5	1.2	4.5	<	<	0.3	<	219	18
Imipramine	ng/L	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Ketoprofen	ng/L	<	0.6	<	<	<	3.0	0.31	2.8	<	14.5	<	<	3.3	<	1081	22
Naproxen	ng/L	0.15	<	<	<	0.1	0.2	<	7.2	<	9.1	<	<	<	<	289	42
Nordiazepam	ng/L	<	<	<	<	<	<	<	<	<	2.4	<	<	<	<	<	8
Paracetamol	ng/L	8.3	11.2	<	9.9	42.5	9.6	211	68.1	<	72.3	10.6	<	<	<	11300	108
Salbutamol	ng/L	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Terbutalin	ng/L	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Sum of drugs	ng/L	12	15.6	7.7	11.3	45.3	60.7	249	219.8	61.3	302	30.2	15.2	30.3	26.3	15800	1028

Table 2. Boron (µg/L), gadolinium anomalies and drug concentrations (ng/L).< below detection limit

(a) this study

(b) Rabiet et al (22)

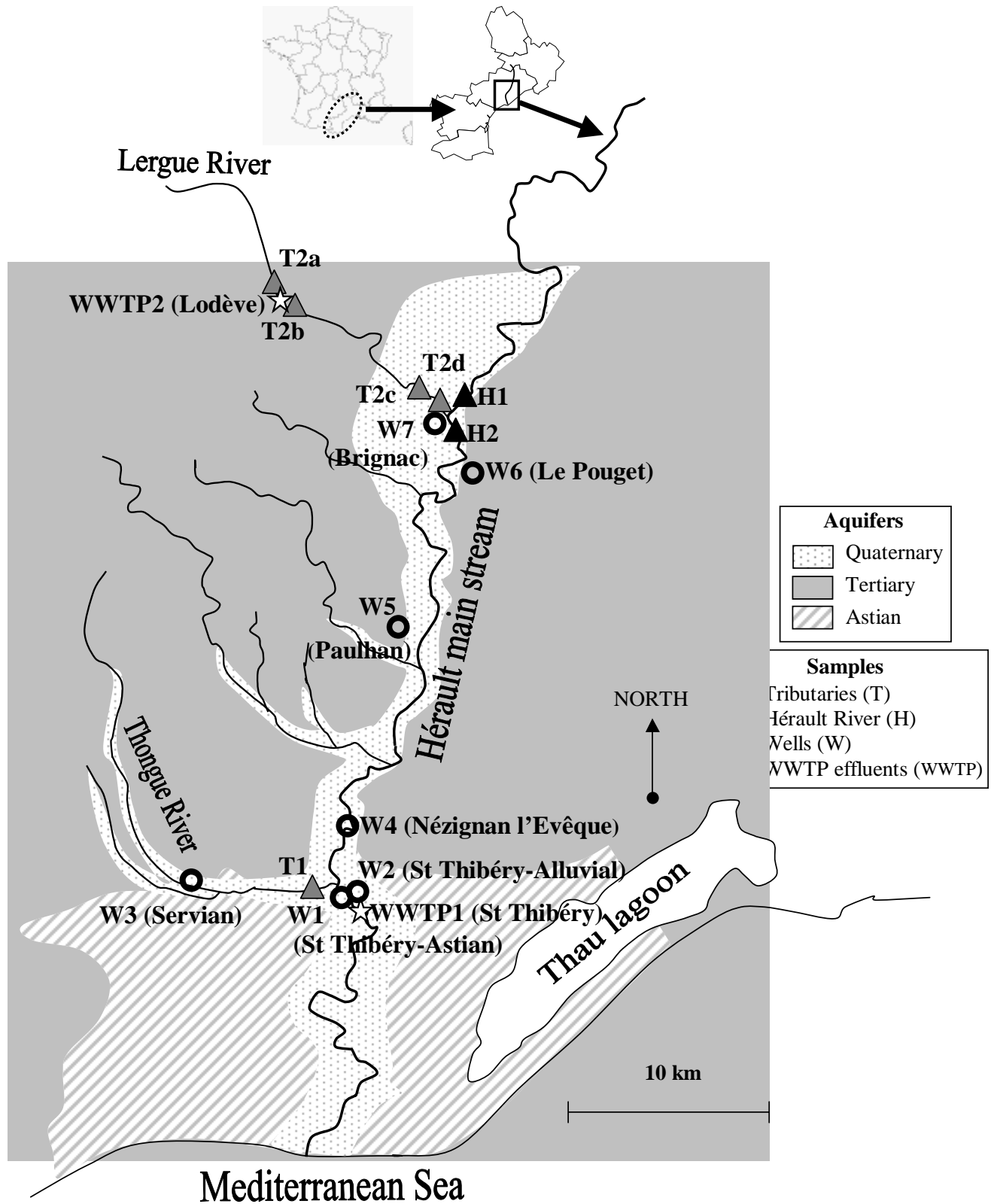


Figure 1. Location of sampling stations in the Hérault watershed.

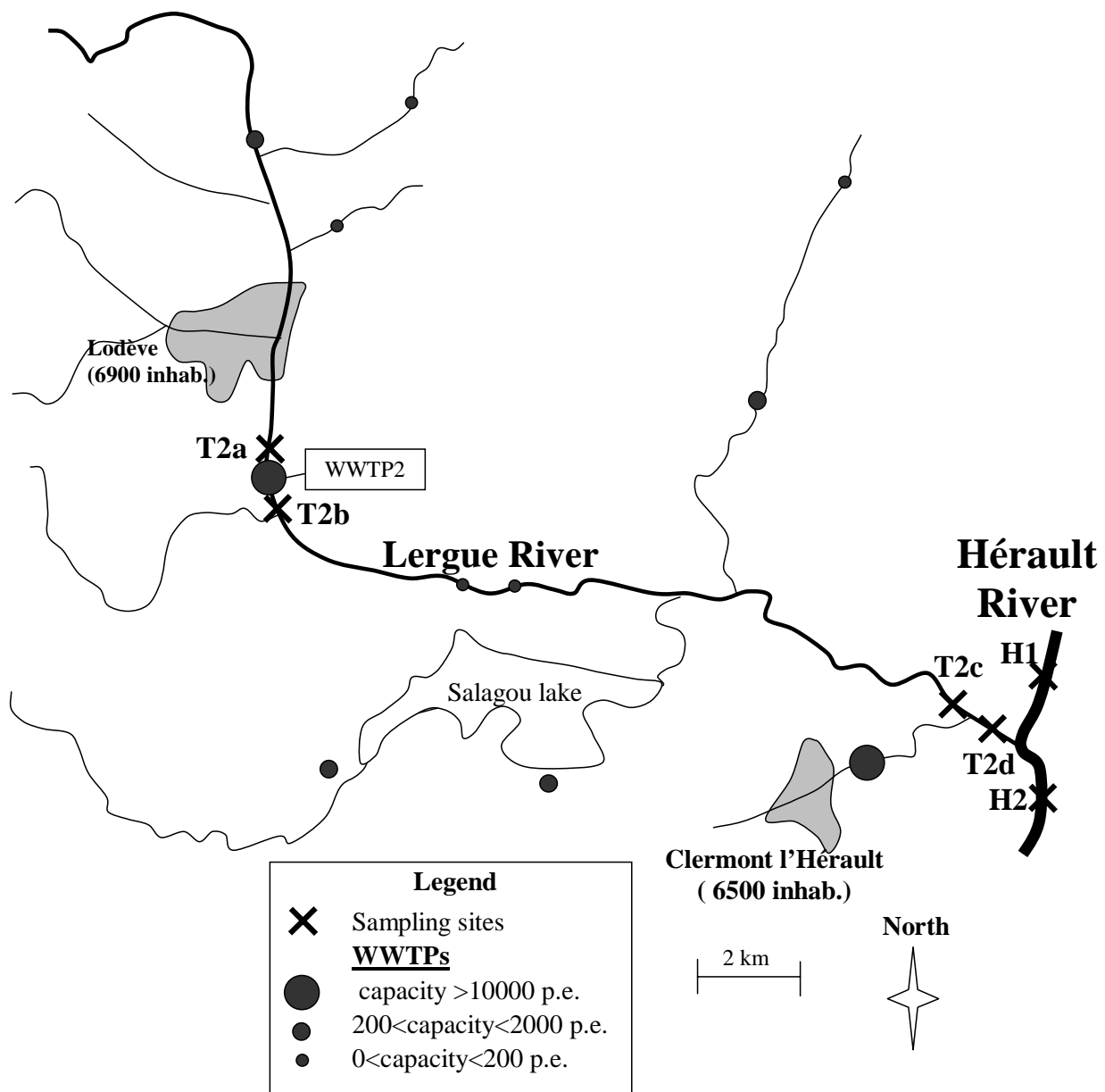


Figure 2. Samples location in the Lergue River.

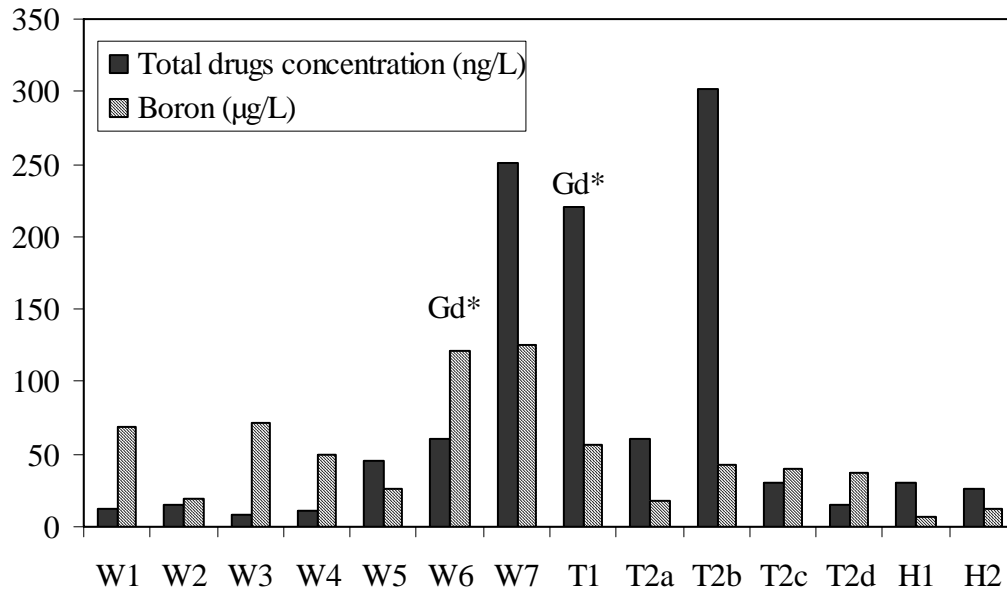


Figure 3. Total drug and B concentrations in wells and surface waters of the Hérault basin.

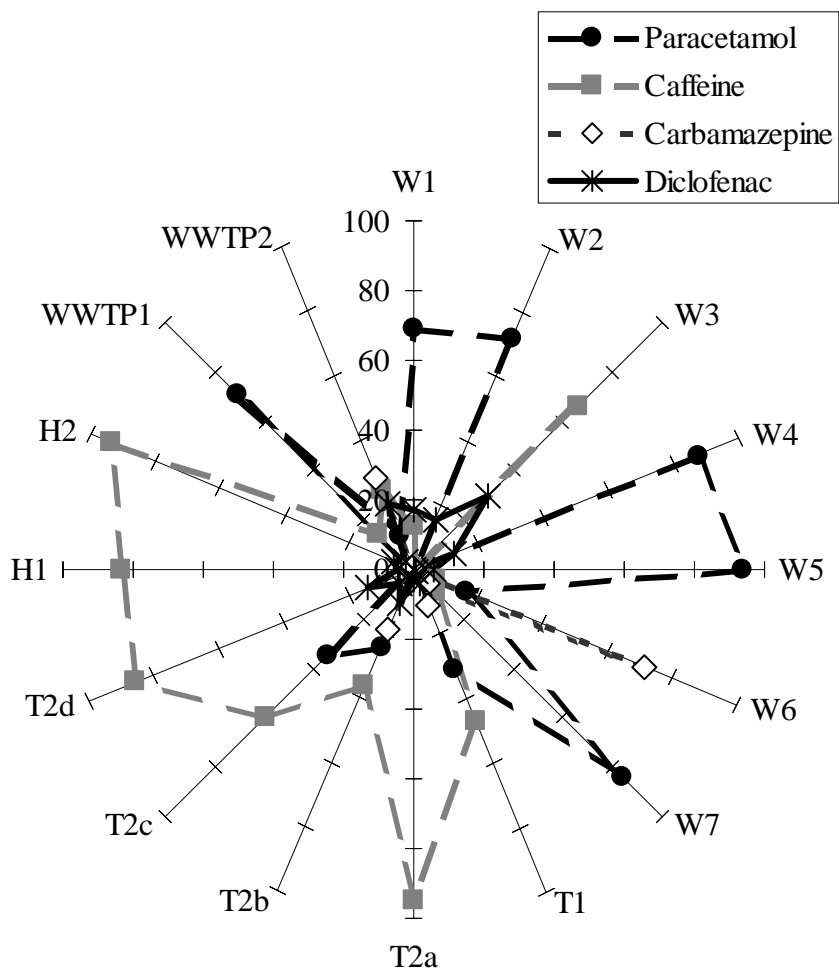


Figure 4. Relative contribution of individual drug to total drugs concentration. Axis values: percent of total drugs concentration.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail était d'évaluer la contamination des ressources en eau (eaux de surface et eaux souterraines) du bassin versant de l'Hérault par les eaux usées. Pour cela, nous avons utilisé les éléments majeurs, les éléments traces et les terres rares.

La première partie visait à mieux caractériser la signature chimique des effluents de stations d'épuration localisées sur le site d'étude, et ce afin d'en extraire des traceurs potentiels de contamination par les eaux usées. Nous avons donc prélevé, en février et juillet 2003, les effluents de 23 stations d'épuration réparties sur le bassin versant. L'étude de leur composition chimique a permis d'identifier certains éléments comme étant des traceurs potentiels des eaux usées, en raison de leur forte origine anthropique et de leur capacité à persister dans les écoulements en milieu naturel. Nous avons ainsi sélectionné le bore (additifs dans les lessive), le rubidium, les chlorures (sels), le sodium (lessives et sels), le potassium (savons et détergents), les nitrates et l'anomalie positive de gadolinium (agent de contraste en IRM).

Cependant, dans le bassin de l'Hérault et à l'exception de l'anomalie de gadolinium, ces éléments sont ubiquistes dans les eaux, où ils peuvent être apportés par la lithologie (apport de B, Cl⁻ et Na⁺ par les évaporites ; apport de Rb par les granites ou pélites), par les apports atmosphériques (Na⁺ et Cl⁻ en particulier) ou encore par la viticulture (Cl⁻, K⁺, NO₃⁻).

Il a donc été nécessaire, dans une seconde partie, d'étudier ces différentes contributions sur la chimie des eaux du bassin. Nous avons montré que la contribution atmosphérique n'était pas négligeable et qu'elle devait être prise en compte, notamment pour les chlorures, le sodium et les sulfates. Puis, nous avons caractérisé l'influence de la lithologie et notamment celle des évaporites, localisées à l'Ouest du bassin, qui marquent de leur empreinte les eaux de la zone alluviale. A l'aide de l'étude des éléments caractéristiques des évaporites (SO₄²⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, Sr, Rb, Li) et du rapport Sr/Ca, nous avons pu identifier le pôle évaporitique représenté par la Lergue, principal affluent de l'Hérault. Nous avons pu ainsi montrer que les évaporites ne contribuaient pas significativement aux teneurs en Cl⁻ et Na⁺ dans le bassin (pas de halites) et que la teneur en bore d'origine évaporitique atteignait environ 70 µg/l.

Dans la troisième partie, nous nous sommes attachés à identifier les contaminations par les eaux usées des eaux de surface (Hérault et affluents) et des captages d'eau potable (31

captages), pour deux situations hydrologiques contrastées, étiage d'hiver (février 2003) et étiage de début d'été (juillet 2003). Grâce aux traceurs potentiels des eaux usées identifiées précédemment, nous avons pu mettre en évidence des apports d'eaux usées dans les deux affluents les plus au sud de l'Hérault, ainsi que dans 6 captages d'eaux potables. Un certain nombre d'autres captages (3) présentaient également des indices de contaminations anthropiques mais dont l'origine (eaux usées ou agriculture) n'a pu être clairement identifiée. L'étude de la variation saisonnière entre février et juillet 2003 a montré que, malgré la forte décroissance du débit de l'Hérault entre les deux périodes, l'impact des rejets d'eaux usées n'est pas significativement plus marqué. Ceci est dû à une stratégie particulière de rejet, qui vise à ne pas déverser directement les effluents de stations d'épuration dans le fleuve ou les affluents, mais plutôt dans de petits ruisseaux ou fossés. En été, ces petits ruisseaux peuvent être asséchés, limitant d'autant plus l'apport d'eaux usées à la rivière et favorisant l'infiltration dans la nappe. Cette stratégie a été mise en place pour protéger les zones de baignade du fleuve des contaminations, notamment microbiologiques.

Afin de mieux assurer le diagnostic formulé à la suite des campagnes de février et juillet 2003, nous avons entrepris un suivi mensuel sur les sites présentant des indices de contamination, pendant une année hydrologique, de février 2004 à janvier 2005. Nous avons ainsi pu montrer que les contaminations des captages par les eaux usées sont prépondérantes en période de hautes eaux, lors de la recharge de l'aquifère. De plus, nous avons mieux caractérisé certaines contaminations, en mettant en évidence leur origine agricole et non urbaine. Enfin, à l'aide des teneurs en bore et en chlorures, nous avons pu estimer à environ 20-40% la contribution des eaux usées sur deux captages d'eau potable qui répondent, malgré tout, aux normes de potabilité.

Enfin, pour confirmer les contaminations anthropiques et pour évaluer la contamination médicamenteuse engendrée par ces apports d'eaux usées, nous avons analysé 17 substances pharmaceutiques (ibuprofène, paracétamol, caféine...) sur ces différents sites lors de la campagne mensuelle d'avril 2004. La présence de substances pharmaceutiques a été mise en évidence dans certains captages ainsi que dans la Thongue, confirmant les contaminations par les eaux usées mises en évidence. Malgré l'importante contribution des eaux usées estimée dans certains captages, les teneurs en substances pharmaceutiques restent faibles, reflétant une épuration efficace lors de la filtration des eaux usées dans le sol.

Une étude hydrogéologique détaillée devra préciser les cheminements des eaux usées entre les sorties des stations d'épuration et les deux captages dans lesquels nous avons identifié un recyclage important des eaux usées.

L'abattement des teneurs en substances pharmaceutiques, malgré des taux élevés de recyclage, montre la remarquable capacité des sols et des aquifères à absorber certains éléments traces organiques. Au-delà de ce constat, une étude systématique de ces propriétés, en laboratoire et in situ, serait extrêmement utile et permettrait d'orienter les stratégies de rejet des eaux usées comme celles du captage et du traitement des eaux potables.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Alabouvette, B., Feist, R., Aubague, M., Paloc, H., 1982. Carte géologique de la France à 1/50 000 – Feuille Lodève, n°989. Ed. BRGM, 52 p.
- Allain, P., 1996. Les médicaments. Pharmacologie. Edition Estem, 39-45.
- Andersen, H., Siegrist, H., Halling-Sorensen, B., Ternes, T., 2003. Fate of estrogens in a municipal sewage treatment plant. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4021-4026.
- Andreozzi, R., Marotta, R., Pinto, G., Pollio, A., 2002. Carbamazepine in water: persistence in the environment, ozonation treatment and preliminary assessment on algal toxicity. *Water Res.* 36, 2869-2877.
- Arthaud, F., Séguret, M., 1981. Les structures pyrénéennes du Languedoc et du Golfe du Lion (sud de la France). *Bull. Soc. Géol. France* tome XXIII 1, 51-63.
- Arthaud, F., Matte, P., 1975. Les décrochements tardi-hercyniens du Sud-Ouest de l'Europe; géométrie et essai de reconstruction des conditions de déformation. *Tectonophysics* 25, 139-171.
- Asano, T., Cotruvo, J.A., 2004. Groundwater recharge with reclaimed municipal wastewater: health and regulatory considerations. *Water Res.* 38, 1941-1951.
- Ashton, D., Hilton, M., Thomas, K.V., 2004. Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom. *Sci. Total Environ.* 333, 167-184.
- Bakalowicz, M., 1998. Géochimie des sources carbonatées des corbières et formations de travertins. Les édifices travertineux et l'histoire de l'environnement dans le Midi de la France, n°XVII, 208-224.
- Barra, C., Sourimant, J.C., 2000. Commune de Saint Thibery ; Etude technico-économique de la station d'épuration et du captage de Sainte Colombe ; rapport final, 25 p.
- Barrett, M.H., Hiscock, K.M., Pedley, S., Lerner, D.N., Tellam, J.H., French, M.J., 1999. Marker species for identifying urban groundwater recharge sources: a review and case study in Nottingham, UK. *Water Res.* 33, 3083-3097.
- Barth, S., 1997. Application of boron isotopes for tracing sources of anthropogenic contamination in groundwater. *Water Res.* 32, 685-690.
- Bau, M., Dulski, P., 1996. Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. *Earth Planet. Sc. Lett.* 143, 245-255.
- Bendz, D., Paxéus, N. A., Ginn, T. R., Loge, F. J. Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Høje River in Sweden. *J. Hazard. Mater.* In press.
- Berga-Sud, 1991. AEP de Brignac - Travaux de réalisation du forage F1- Essai par pompage. Rapport hydrogéologique 34/041 B 91090, 10 p.
- Berga-Sud, 1993. Modélisation de l'aquifère de la basse vallée de l'Hérault, phase de collecte de données. Volumes 0 à 4.
- Berget, G., Feist, R., Freytet, P., 1981. Carte géologique de la France à 1/50.000 – Feuille Pézenas, moyenne plaine de l'Hérault, n°1015. Ed. BRGM.
- Bonniol, B., F. Brissaud, 1974. Modélisation de la nappe des sables astiens. SRAE Languedoc-Roussillon, 32 p.
- Bousquet, J.-C., 1991. La géologie de l'Hérault. Ed Les Ecologistes de l'Euzière, 91p.
- Boyd, G.R., Reemtsma, H., Grimm, D.A., Mitra, S., 2003. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada. *Sci. Total Environ.* 311, 135-149.
- BRGM, 2002. Projet Pactes – Module : contribution des eaux souterraines aux crues et inondations; site de l'Hérault. BRGM/RP-51718-FR, 97 p.

- BRPG, 1992. Basse vallée de l'Hérault - Etudes géophysiques 1991-1992, 19 p.
- Budzinski, H, Togola, A., 2004. Développement de la SPE associée à la GC/MS pour l'analyse des substances pharmaceutiques dans l'environnement aquatique. *Spectra analyse* 33, 18-22.
- Buerge, I.J., Poiger, T., Müller, M.D., Buser, H.R., 2003. Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters. *Environ. Sci. Technol.* 37, 691-700.
- Buser, H.-R., Poiger, T., Müller, M.D., 1998. Occurrence and fate of the pharmaceutical drug diclofenac in surface waters: rapid photodegradation in a lake. *Environ. Sci. Technol.* 32, 3449-3456.
- Buser, H.-R., Poiger, T., Müller, M.D., 1999. Occurrence and environmental behaviour of the chiral pharmaceutical drug ibuprofen in surface waters and in wastewaters. *Environ. Sci. Technol.* 33, 2539-2535.
- Byrne, R.H., Lee, J.H., Bingler, L., 1991. Rare earth element complexation by PO_4^{3-} ions in aqueous solution. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 55, 2729-2735.
- Byrne, R.H., Li, B., 1995. Comparative complexation behaviour of the rare earths. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 59, 4575-4589.
- Byrne, R.H., Liu, X., 1996. Metal speciation assessments in natural waters: comment on „Rare earth element complexation behaviour in circumneutral pH groundwaters: assessing the role of carbonate and phosphate ions” by K.H. Johannesson, K.J. Stetzenbach, V.F. Hodge, W.B. Lyons. *Earth Planet. Sc. Lett.* 145, 135-137.
- Carrikers, N.E., Brezonik, P.L., 1978. Sources, levels, and reactions of boron in Florida waters. *J. Environ. Qual.* 7, 516-522.
- Carrillo, M., Estrada, E., Hazen, T., 1985. Survival and enumeration of the faecal indicators *Bifidobacterium* and *Escherichia coli* in a tropical rain forest watershed. *Appl. Environ. Microbiol.* 50, 468-479.
- De Baar, H.J.W., German, C.R., Elderfield, H., Van Gaans, P., 1988. Rare earth elements distributions in anoxic waters of the Cariaco Trench. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 52, 1203-1219.
- Chetelat, B., Gaillardet, J., 2005. Boron isotopes in the Seine River, France : a probe of anthropogenic contamination. *Environ. Sci. Technol.* 39, 2486-2493.
- Clara, M., Strenn, B., Kreuzinger, N., 2004. Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment : investigation on the behavior of carbamazepine in wastewater treatment during groundwater infiltration. *Water Res.* 38, 947-954.
- Claudet, R., Lango, M., 2000. Les régimes hydrologiques des cours d'eau en Languedoc-Roussillon. DIREN Languedoc-Roussillon, 8 p.
- De Baar, H.J.W., Brewwer, P.G., Bacon, M.P., 1985. Anomalies in rare earth distributions in seawater : Gd and Tb*. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 49, 1961-1969.
- De Boer, J.L.M., Verweij, W., Velde-Koerts, Van der T., Mennes, W., 1995. Levels of Rare Earth Elements in Dutch drinking water and its sources. Determination by inductively coupled plasma mass spectrometry and toxicological implications. A pilot study. *Water Res.* 30, 190-198.
- Dematteis, A., 1995. Typologie géochimique des eaux des aquifères carbonatées des chaînes alpines d'Europe centrale et méridionale. Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. Thèse de doctorat, 226 p.
- Doll, T.E., Frimmel, F.H., 2003. Fate of pharmaceuticals-photodegradation by simulated solar UV-light. *Chem.* 52, 1757-1769.

- Dubois, V., 1988. Caractérisation d'une nappe en milieu alluvial à partir des chroniques piézométriques mensuelles. Application aux relations nappe-rivière (nappe de l'Hérault). Thèse de doctorat de l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 232 p.
- Dupré, B., Viers, J., Dandurand, J.-L., Polve, M., Bénézet, P., Vervier, P., Braun, J.-J., 1999. Major and trace elements associated with colloids in organic-rich river waters : ultrafiltration of natural and spiked solutions. *Chem. Geol.* 160, 63-80.
- Edberg, S.C., Rice, E.W., Karlin, R.J., Allen, M.J., 2000. *Escherichia coli*: the best biological drinking water indicator for public health protection. *J. Applied Microbiol.* 88, 106S-116S.
- El Achheb, A., Mania, J., Mudry, J., 2003. Mécanismes d'acquisitions de la minéralisation des eaux souterraines dans le bassin Sahel-Doukkala (Maroc occidental) – Approche par des traceurs hydro-géochimiques. *Tecnologia de la intrusion de agua de mar en acuiferos costros : paisas mediterraneos*, 113-123.
- Elbaz-Poulichet, F., Seidel, J.L., Othoniel, C., 2002. Occurrence of an anthropogenic gadolinium anomaly in river and coastal waters of Southern France. *Water Res.* 36, 1102-1105.
- Elbaz-Poulichet, F., Seidel, J.L., Devez, A., Van-Exter, S., Casellas, C., Voltz, M., Andrieux, P., 2003. Dynamic and origin of trace elements in a Mediterranean river (la Peyne): Relations to lithology, discharges and agricultural practices. *IAHS-AISH publication 278*, 410-416.
- Elbouch, M., 1996. Etude physico-chimique des éléments traces (stables et radioactifs) dans les eaux naturelles – Application aux eaux du bassin de Lodève (Hérault, France). Thèse de doctorat, université Montpellier II, 254 p.
- Elderfield, H., Upstill-Goddart, R., Sholkovitz, E.R., 1990. The rare earth element in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of oceans waters. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 54, 971-991.
- Elderfield, H., Sholkovitz, E.R., 1987. Rare earth elements in the pore waters of reducing nearshore sediments. *Earth Planet. Sc. Lett.* 82, 280-288.
- Farré, M., Ferrer, I., Ginebreda, A., Figueras, M., Olivella, L., Tirapu, L., Vilanova, M., Barceló, D., 2001. Determination of drugs in surface water and wastewater samples by liquid chromatography-mass spectrometry : methods and preliminary results including toxicity studies with *Vibrio fischeri*. *J. Chromatogr A.* 938, 187-197.
- Ferrari, B., Paxéus, N., Giudice, R. L., Pollio, A., Garric, J., 2003. Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters : study of carbamazepine, clofibric acid, and diclofenac. *Ecotox. Env. Safety* 55, 359-370.
- Fitzsimons, M.F., Abdul-Rashid, K.M., Riley, J.P., Wolff, G.A., 1994. Aminopropanone as a marker for raw sewage in natural waters. *Mar. Pol. Bul.* 30, 306-312.
- Gäbler, H.-E., Bahr, A., 1999. Boron isotope ratio measurements with a double-focusing magnetic sector ICP mass spectrometer for tracing anthropogenic input into surface and groundwater. *Chem. Geol.* 156, 323-330.
- Ford, M., Tellam, J.H., 1994. Source, type and extent of inorganic contamination within the Birmingham urban aquifer system. *J. Hydrol.* 156, 101-135.
- Garnier, J.M., Fontès, J.C., 1981. Hydrochimie, Géochimie des isotopes du milieu et conditions de circulation dans la nappe captive des sables astiens (Hérault). *Bulletin du BRGM (2), III*, 3.

- Garrison, A.W., Pope, J.D., Allen, F.R., 1976. GC/MS analysis of organic compounds in domestic wastewaters. In: Keith, C.H. (Ed.), Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, 30, 517-556.
- Geo prospect, 1998. AEP de la commune de Paulhan – Origine de la contamination du captage de Rieu. Conseil Général de l'Hérault, G98005, 12 p.
- Geotherma S.A., 1999. suivi des pompages d'essai sur le forage de reconnaissance de Servian – Evaluation des risques de pollution. Conseil Général de l'Hérault, 10 p.
- Giger, W., 2002. Produits chimiques: facteurs de risque pour l'environnement et la santé. EAWAG news 53, 3-5.
- Grischek, T., Nestler, W., Dehnert, J., Neitzel, P., 1994. Groundwater/river interaction in the Elbe river basin in Saxony. Second international conference on groundwater ecology, U.S. Environmental Protection Agency, American Water Resources Association, 309-318.
- Godfree, A.F., Kay, D., Wyer, M.D., 1997. Faecal streptococci as indicators of faecal contamination in water. J. Appl. Microbiol. Symposium Supplement 83, 110S-119S.
- Groupe scientifique sur l'eau, 2003. Coliformes totaux. In : Fiches synthèses sur l'eau potable et la santé humaine, Institut national de santé public du Québec, 4p.
- Groupe scientifique sur l'eau, 2003. Coliformes fécaux. In : Fiches synthèses sur l'eau potable et la santé humaine, Institut national de santé public du Québec, 3p.
- Harum, T., Zojer, H., Leditzky, H.P., Benischke, R., Stichler, W., Trimborn, P., Rank, D., Rajner, V., 1992. Long-term investigations with natural tracers. 6th Internal. Symp. On Water Tracing, Karsbruke, 50-64.
- Haskin, L.A., Haskin, M.A., Frey, F.A., Wideman, T.R., 1968. Relative and Absolute Terrestrial Abundances of the Rare Earths. Origin and Distribution of the Elements. Int. Ser. Mon. Earth Sci. 30, 889-912.
- Heberer, T., 1995. Identification and Quantification of Pesticide Residues and Environmental Contaminants in Ground and Surface Water Applying Capillary Gas Chromatography-Mass Spectrometry, (in german), Wissenschaft & Technik, Berlin, 437 p.
- Heberer, T., Stan, H.-J., 1997. Determination of clofibric acid and *N*-(phenylsulfonyl)-sarcosine in sewage, river and drinking water. Int. J. Environ. Anal. Chem. 67, 113-124.
- Heberer, T., Schmidt-Bäumler, K., Stan, H.-J., 1998. Occurrence and distribution of organic contaminants in the aquatic system in Berlin. Part I: drug residues and other polar contaminants in Berlin surface and ground water. Acta Hydrochim. Hydrobiol. 26, 272-278.
- Heberer, T., 2002. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. Toxicol. Lett. 131, 5-17.
- Heberer, T., 2002. Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. J. Hydrol. 266, 175-189.
- Heberer, T., Verstraeten, I.M., Meyer, M.T., Mechlinski, A., Reddersen, K., 2001. Occurrence and fate of pharmaceuticals during bank filtration – preliminary results from investigations in Germany and the United States. Wat. Resour. Update 120, 4-17.
- Hem, J.D., 1986, Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water: U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 2254, 263 p.
- Hignite, C., Azaznoff, D.L., 1977. Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent. Life Sci. 20, 337-342.

- Hirsch, R., Ternes, T., Haberer, K., Kratz, K.-L., 1999. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Sci. Total Environ.* 225, 109-118.
- Hodge, V., Stetzenbach, K., Johannesson, K., 1998. Similarities in the chemical composition of carbonate groundwaters and seawater. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2481-2486.
- Hodgson, C.J., Perkins, J., Labadz, J.C., 2004. The use of microbial tracers to monitor seasonal variations in effluent retention in a constructed wetland. *Water Res.* 38, 3833-3844.
- Holt, M.S., Fox, K.K., Daniel, M., Buckland, H., 2003. Linear alkylbenzene sulfonate and boron monitoring in four catchments in the UK contribution to GREAT-ER #11. *Sci. Tot. Environ.* 314/316, 271-288.
- Hsissou, Y., Chauve, P., Mania, J., Mangin, A., Bakalowicz, M., Gaiz, A., 1996. Caractérisation des eaux de l'aquifère turonien du bassin du Tadla (Maroc) par le rapport des concentrations molaires Sr^{2+}/Ca^{2+} . *J. Hydrol.* 183, 445-451.
- Huh, Y., Chan, L.-H., Zhang, L., Edmond, J. M., 1998. Lithium and its isotopes in major world rivers: Implication for weathering and the oceanic budget. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 62, 2039-2051.
- HydroExpert, 1995. Révision du modèle mathématique des interactions hydrauliques dans la vallée de l'Hérault. Rapport final, 47 p.
- Ingri, J., Widerlund, A., Land, M., Gustafsson, O., Andersson, P., Ohlander, B., 2000. Temporal variations in the fractionation of the rare earth elements in a boreal river ; the role of colloidal particle. *Chem. Geol.* 166, 23-45.
- Ionov, D., Savoyant, L., Dupuy, C., 1992. Application of the ICP-MS to trace element analysis of peridotites and their minerals. *Geostand. Newslett.* 16, 311-5.
- Jahiruddin, M., Smart, R., Wade, A.J., Neal, C., Creser, M.S., 1998. Factors regulating the distribution of boron in water in the River Dee catchment in north east Scotland. *Sci. Total Environ.* 210/211, 53-62.
- Johannesson, K.H., Zhou, X., Guo, C., Stetzenbach, K.J., Hodge, V.F., 2000. Origin of rare earth element signatures in groundwaters of circumneutral pH from southern Nevada and eastern California, USA. *Chem. Geol.* 164, 239-257.
- Johannesson, K.H., Stetzenbach, K.J., Hodge, V.F., 1997. Rare earth elements as geochemical tracers of regional groundwater mixing. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 61, 3605-3618.
- Kim, K.-H., Byrne, R.H., Lee, J.H., 1991. Gadolinium behaviour in seawater: a molecular basis for gadolinium anomalies. *Mar. Chem.* 36, 107-120.
- Knappe, A., Möller, P., Dulski, P., Pekdeger, A., 2005. Positive gadolinium anomaly in surface water and ground water of the urban area Berlin, Germany. *Chemie des Erde Geochemistry* 65, 167-189.
- Koutsouba, V., Heberer, T., Fuhrmann, B., Schmidt-Baumler, K., Tsipi, D., Hiskia, A., 2003. Determination of polar pharmaceuticals in sewage water of Greece by gas chromatography-mass spectrometry. *Chemosphere* 51, 69-75.
- Kreuzinger, N., Clara, M., Strenn, B., Vogel, B., 2004. Investigation on the behaviour of selected pharmaceuticals in the groundwater after infiltration of treated wastewater. *Water Sci. Technol.* 50, 221-228.
- Kuehn, W., Mueller, U., 2000. Riverbank filtration: an overview. *American Water Works Association.* 92, 60-69.

- Kümmerer, K., Helmers, E., 2000. Hospital effluents as a source of gadolinium in the aquatic environment. *Environ. Sci. Technol.* 34, 573-577.
- Kümmerer, K., 2001. Drugs in the environment : emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources – a review. *Chemosphere* 45, 957-969.
- Ladouche, B., Aquilina, L., Cubizoles, J., Négrel, P., 1998. Rainfall chemistry in the south of France (Hérault, 1996-1997). Goldschmidt Conference. Toulouse, France. *Mineralogical magazine* 62A, 842-843.
- Laurent, A., 1993. La gestion en bien commun des eaux souterraines: la nappe des sables astiens de Valras-Agde (Hérault), une opération pilote en Languedoc-Roussillon. Thèse de doctorat, Université Montpellier II, 171 p.
- Lazarova, V., Nicolaï, M., Sheilds, P., Emsellem, Y., 2003. Aquifer recharge; the relevance of boron isotopes as an environmental tracer of recycled water. Proc. of 4th IWA Internat. Symp. On Wastewater Reclamation and Reuse, Mexico City, Nov. 12-14 (CD-ROM).
- Lazarova, V., Levine, B., Sack, J., Cirelli, G., Jeffrey, P., Muntau, H., Salgot, M., Brissaud, F., 2001. Role of water reuse for enhancing integrated water management in Europe and Mediterranean countries. *Water Sci. Technol.* 43, 25-33.
- Leduc, C., 1985. Hydrogéologie de la nappe astienne entre Valras et Agde. Thèse de Docteur Ingénieur, Montpellier, 190 p.
- Lee, J.H., Byrne, R.H., 1992. Complexation of trivalent rare earth element (Ce, Eu, Gd, Tb, Yb) by carbonates ions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 295-302.
- Lee, J.H., Byrne, R.H., 1994. Pressure dependance of gadolinium carbonate complexation in seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 4009-4016.
- Mandia, Y., 1991. Typologie des aquifères évaporitiques du Trias dans le bassin lémanique du Rhone (Alpes occidentales). Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Département de Génie Civil. Thèse de doctorat, 345 p.
- McCarthy, J.F., Sanford, W.E., Stafford, P.L., 1988a. Lanthanide field tracers demonstrate enhanced transport of transuranic radionuclides by natural organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 32, 3901-3906.
- McCarthy, J.F., Czerwinski, K.R., Sanford, W.E., Jardine, P.M., Marsh, J.D., 1998b. Mobilization of transuranic radionuclides from disposal trenches by natural organic matter. *J. Contam. Hydrol.* 30, 49-77.
- Mentzner, G., Lind, G., Nitschke, L., 1999. Survey of boron levels in aquatic environments in Germany. *Tenside Surfactants Deterg.* 36, 364-378.
- Meybeck, M., 1983. Atmospheric inputs and river transport of dissolved substances. Hamburg Symposium. IAHS publ. Hamburg. 141, 173-192.
- Meybeck, M., 1986. Composition chimique des ruisseaux non pollués de France. *Sci. Géol. Bull.* 150, 63-83.
- Miao, X.-S., Metcalfe, C.D., 2003. Determination of carbamazepine and its metabolites in aqueous samples using liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Anal. Chem.* 75, 3731-3738.
- Möller, P., Dulsky, P., Bau, M., Knappe, A., Pekdeger, A., Jarmersted, C.S., 2000. Anthropogenic gadolinium as a conservative tracer in hydrology. *J. Geochem. Explor.* 69-70, 409-414.
- Möller, P., Paces, T., Dulsky, P., Morteani, G., 2002. Anthropogenic Gd in surface water, drainage system, and the water supply of the city of Prague, Czech Republic. *Environ. Sci. Technol.* 36, 2387-2394.

- Neal, C., Fox, K.K., Harrow, M., Neal, M., 1998. Boron in the major UK rivers entering the North Sea. *Sci. Total Environ.* 210/211, 41-51.
- Négrel, P., 1992. Utilisation des isotopes du strontium, des alcalins et alcalino-terreux pour la détermination des bilans des éléments chimiques dans les fleuves: apports atmosphériques, altération des roches. Exemple du bassin du Congo. Thèse 3^{ème} cycle, Université Paris VII, France, 249 p.
- Négrel, P., Allègre, C. J., Dupré, B., Lewin, E., 1993. Erosion sources determined by inversion of major and trace element ratios in river water: the Congo Basin case. *Earth Planet. Sc. Lett.* 120, 59-76.
- Nirel, P.M., Revaclier, R., 1999. Assessment of sewage treatment plant effluent impact on river water quality using dissolved Rb/Sr ratio. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1996-2000.
- Nozaki, Y., Lerche, D., Alibo, D.S., Tsutsumi, M., 2000. Dissolved indium and rare earth elements in three Japanese rivers and Tokyo bay: evidence for anthropogenic Gd and In. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 64, 3975-3982.
- Nycomed, 1994. Environmental Data Sheet for Omniscan, Ismaning bei München.
- Ogoshi, M., Suzuki, Y., Asano, T., 2001. Water reuse in Japan. *Water Sci. Technol.* 43, 17-23.
- ONU/WWAP (Nations Unies/Programme mondial pour l'évaluation des ressources en eau), 2003. *Le rapport mondial sur la mise en valeur des ressources en eau des Nations Unies : L'eau pour les hommes, l'eau pour la vie*. Paris, New York et Oxford, UNESCO (Organisation des Nations Unies pour l'Education, la Science et la Culture) et Berghahn Books.
- Panno, S.V., Hackley, K.C., Hwang, H.H., Kelly, W.R., 2001. Determination of the sources of nitrate contamination in karst springs using isotopic and chemical indicators. *Chem. Geol.* 179, 113-128.
- Pappalardo, A., 1998. Captage de la source de Vallombreuse, commune de : Lieuran Cabrières (Hérault) ; Collectivité desservie : ville de Clermont l'Hérault ; Maître d'ouvrage : commune de Clermont l'Hérault (Hérault). Rapport préliminaire 34-98-018, 5 p.
- Paul, M., Wolf, L., Fund, K., Held, I., Winter, J., Eiswirth, M., Gallert, C., Hötzl, H., 2004. Microbiological condition of urban groundwater in the vicinity of leaky sewer systems. *Acta hydrochim. Hydrobiol.* 32, 351-360.
- Pearson, R.G., 1963. Hard and soft acids and bases. *J. Am. Chem. Soc.* 85, 3533-3539.
- Petelet, E., Luck, J.M., Ben Othman, D., Négrel, P., Aquilina, L., 1998. Geochemistry and water dynamics of a medium-sized watershed : The Hérault, southern France. 1 : Organisation of the different water reservoirs as constrained by Sr isotopes, major, and trace elements. *Chem. Geol.* 150, 63-83.
- Petelet, E., 1998. Application de la géochimie à l'étude des mouvements d'eaux à moyenne et petite échelles : les bassins versants de l'Hérault et de la Peyne (S. France) – Utilisation des éléments majeurs, traces et des isotopes du Sr et du Pb. Thèse de doctorat à l'université des Sciences et Techniques du Languedoc, 512 p.
- Peron-Pinvidic, G., 2002. Mise en oeuvre de différentes méthodes de modélisation hydrologique : Modèle global, modèle maillé. Application au bassin versant de l'Hérault. Rapport de stage d'ingénieur de l'Ecole de Physique du Globe de Strasbourg, BRGM, 147 p.
- Plaisance, H., Coddeville, P., Guillermo, R., Roussel, I., 1996. Spatial variability and source identification of rural precipitation chemistry in France. *Sci. Total Environ.* 180, 257-270.

- Probst, J.L., Nkounkou, R.R., Krempp, G., Bricquet, J.P., Thiebaut, J.P., Olivry, J.C., 1992. Dissolved major elements exported by the Congo and the Ubangi Rivers during the period 1987-1989. *J. of Hydrol.* 135, 237-257.
- Redderson, K., Heberer, T.H., Dünbier, U., 2002. Occurrence and identification of phenazone drugs and their metabolites in ground- and drinking water. *Chemosphere* 49, 539-545.
- Reille, J.-L., Plégat, R., 1990. Avis sanitaire sur la mise en place des périmètres de protection des points de prélèvements d'eau destinée à la consommation humaine ; Avis concernant la commune de : Le Pouget ; Ouvrage situé : Puits communal de l'Aumède. Expertise de l'hydrogéologue agréé en matière d'hygiène publique, Ministère de la Santé, 7 p.
- Richardson, M.L., Bowron, J.M., 1985. The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment. *J. Pharm. Pharmacol.* 37, 1-12.
- Rieu, T., 1985. Modélisation de la nappe alluviale de l'Hérault. Rapport CEMAGREF, Antony.
- Roy, S., Gaillardet, J., Allègre, C.J., 1999. Geochemistry of dissolved and suspended loads of the Seyne River, France : anthropogenic impact, carbonate and silicate weathering. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 1277-1292.
- Rouget, J., 1959. Hydrologie de l'Hérault, fleuve côtier Méditerranéen. Thèse 3^{ème} cycle, Université Montpellier II, France, 193 p.
- Sacher, F., Lange, F.T., Brauch, H.-J., Blankenhorn, I., 2001. Pharmaceuticals in groundwaters – Analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany. *J. Chromato. A* 938, 199-210.
- Schaefer, K., Exall, K., Marsalek, J., 2004. Water Reuse and Recycling in Canada: A Status and Needs Assessment. *Canadian Water Resour. J.* 29, 195-208.
- Sedlak, D.L., Pinkston, K.E., 2001. Factors affecting the concentrations of pharmaceuticals released to the aquatic environment. *Water Resour. Update* 120, 56-64.
- Seguel, C.G., Mudge, S.M., Salgado, C., Toledo, M., 2001. Tracing sewage in the marine environment: altered signatures in conception bay, chile. *Water Res.* 35, 4166-4174.
- Seiler, R.L., Zaugg, S.D., Thomas, J.M., Howcroft, D.L., 1999. Caffeine and pharmaceuticals as indicators of wastewater contamination in wells. *GroundWater* 37, 405-10.
- Seyler, P., Elbaz-Poulichet, F., 1996. Biogeochemical control on the temporal variability of trace element concentrations in the Oubangui river (Central African Republic). *J. Hydrol.* 180, 319-332.
- Shabani, B.M., Akagi, T., Masuda, A., 1992. Preconcentration of trace rare-earth elements in seawater by complexation with bis(2-ethylhexyl) hydrogen phosphate and 2-ethylhexyl dihydrogen phosphate adsorbed on a C18 cartridge and determination by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chem.* 64, 737-743.
- Sherwood, W.C., 1999. Chloride loading in the South Fork of the Shenandoah River, Virginia, U.S.A. *Environ. Geol. Water Sci.* 14, 99-106.
- Sholkovitz, E.R., 1992. Chemical evolution of rare earth elements: fractionation between colloidal and solution phases of filtered river water. *Earth and Planet. Sc. Letters* 114, 77-84.
- Sholkovitz, E.R., 1995. The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries. *Aquatic Geochem.* 1, 1-34.

- Siegrist, H., Joss, A., Alder, A., McArdell-Bürgisser, C., Göbel, A., Keller, E., Ternes, T., 2003. Micropolluants - le traitement des eaux usées face à un nouveau défi? EAWAG news 57, 7-10.
- Smedley, P.L., 1991. The geochemistry of rare earth elements in groundwater from the Carnmenellis area, southwest England. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 55, 2767-2779.
- Solver, B.A., Fielden, J.R., 1980. Distribution and probable sources of nitrate in groundwater of Paradise Valley, Arizona. *Ground Water* 18, 244-251.
- Stackelberg, P.E., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Zaugg, S.D., Henderson, A.K., Reissman, D.B., 2004. Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant. *Sci. Total Environ.* 329, 99-113.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1996. *Aquatic chemistry*, 3rd edn. Wiley-Interscience, New York, 1022 p.
- Stumpf, M., Ternes, T.A., Wilken, R-D., Rodrigues, V., Baumann, W., 1999. Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. *Sci. Total Environ.* 225, 135-141.
- Ternes, T.A., 1998. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Res.* 32, 3245-3260.
- Ternes, T.A., Bonerz, M., Schmidt, T., 2001. Determination of neutral pharmaceuticals in wastewater and Rivers by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *J. Chromato A* 938, 175-185.
- Ternes, T.A., Joss, A., Siegrist, H., 2004. Scrutinizing pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment. *Environ. Sci. Technol.* 38, 393A-399A.
- Thebault, L., 1992. La pollution de l'eau par les médicaments. Mémoire de fin d'études, Ecole nationale de la santé publique, Renne, 53p.
- Touet, F., 1996. Alimentation en eau potable d'une collectivité publique – commune de BRIGNAC, forages F Est et F Ouest des Rivières. Expertise de l'Hydrogéologue agréé en matière d'hygiène publique. Dossier H.A. – 34 91-060, 8 p.
- Valencia, G., 1970. Etude hydrogéologique de la nappe astienne de Valras-Agde. Thèse 3^{ème} cycle, laboratoire de géologie, U.S.T.L., Montpellier.
- Vengosh, A., Heumann, K.G., Juraske, S., Kasher, R., 1994. Boron isotope application for tracing sources of contamination in groundwater. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1968-1974.
- Vengosh, A., Pankratov, I., 1998. Chloride/Bromide and Chloride/Fluoride ratios of domestic sewage effluents and associated contaminated ground water. *Ground Water* 36, 815-825.
- Vengosh, A., Barth, S., Heumann, K. G., Eisenhut, S., 1999a. Boron isotopic composition of freshwater lakes from central europe and possible contamination sources. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 27, 416-421.
- Vengosh, A., Spivack, A. J., Artzi, Y., Ayalon, A., 1999b. Geochemical and boron, strontium, and oxygen isotopic constraints on the origin of the salinity in groundwater from the Mediterranean coast of Israel. *Wat. Resour. Res.* 35, 1877-1894.
- Vengosh, A., Weinthal, E., Kloppmann, W., the BOREMED team, 2004. Natural boron contamination in Mediterranean Groundwater. *Geotimes*, may 04. (on line at www.geotimes.org/may04).
- Verplanck, P.L., Murphy, S.F., Barber, L.B., 2003. Water quality of the Boulder Creek Watershed, Colorado : U.S. Geological Survey Fact Sheet 043-03.

- Viers, J., Dupré, B., Polvé, M., Schott, J., Dandurand, J.-L., Braun, J.-J., 1997. Chemical weathering in the drainage basin of a tropical watershed (Nsimi-Zoetele site, Cameroon): comparison between organic-poor and organic-rich waters. *Chem. Geol.* 140, 181-206.
- Waggot, A., 1981. Trace Organic Substances in the River Lee (Great Britain). *Chem. Water Reuse*. Ed. W. J. Cooper, Vol. 2., Ann. Arbor. Sci. An Arbor. MI., 55-99.
- Watts, C.D., Craythorne, M., Fielding, M., Steel, C.P., 1983. Identification of non-volatile organics in water using field desorption mass spectrometry and high performance liquid chromatography. In: Angelletti, G. et al., editors. *Analysis of Organic Micropollutants in Water*. Dordrecht: Reidel, 120-131.
- Weng, P., Petelet-Giraud, E., David, A., Mathieu, H., Aquilina, L., Ladouche, B., Giraud, F., Cubizolles, J., Izac, J.L., 2001. Couplage des outils géochimiques et hydrologiques appliqué au fonctionnement du système fluvial Hérault dans sa partie alluviale. *Contrat de Plan Etat-Région 1994-1998*. BRGM/RP-51126-FR, 123 p.
- Widory, D., Petelet-Giraud, E., Négrel, P., Ladouche, B., 2005. Tracking the source of nitrate in groundwater using coupled nitrogen and boron isotopes: a synthesis. *Environ. Sci. Technol.* 39, 539-548.
- Wiegel, S., Aulinger, A., Brockmeyer, R., Harms, H., Löffler, J., Reincke, H., Schimdt, R., Stachel, B., Von Tümpling, W., Wanke, A., 2004. Pharmaceuticals in the river Elbe and its tributaries. *Chem.* 57, 107-126.
- Williams, A.E., Lund, L.J., Johnson, J.A., Kabala, Z.J., 1998. Natural and anthropogenic nitrate contamination of groundwater in a rural community, California. *Environ. Sci. Technol.* 32, 32-39.
- Wilson, T.R.S., 1975. Salinity and major elements of seawater. In: J.P. Riley and G. Skirrow, editors. *Chemical Oceanography*, vol. 1., London: Academic press, 365-374.
- Whitfield, M., 1981. Hysteresis in relationship between discharge and water chemistry in the Fraser River basin, British Columbia. *Limnol. Oceanogr.* 26, 1179-1182.
- Wood, S.A., 1990. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium – 1. Review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters. *Chem. Geol.* 82, 159-186.
- Wood, S.A., 1993. The aqueous geochemistry of the rare earth elements : critical stability constants for complexes with simple carboxylic acids at 25°C and 1 bar and their application to nuclear waste management. *Eng. Geol.* 34, 229-259.
- Wyness, A.J., Parkman, R.H., Neal, C., 2003. A summary of boron surface water quality data throughout the European Union. *Sci. Total Environ.* 314-316, 255-269.
- Yang, S., Carlson, K., 2003. Evolution of antibiotic occurrence in a river through pristine urban and agricultural landscape. *Water Res.* 37, 4645-4656.
- Zessner, M., Voger, B., Clara, M., Kavka, G., Kroiss, H., 2003. Monitoring of influences on groundwater caused by infiltration of treated waste water. *Proc. of 4th IWA Internat. Symp. On Wastewater Reclamation and Reuse*, Mexico City, Nov. 12-14 (CD-ROM).
- Zhang, C., Wang, L., Zhang, S., 1998. Geochemistry of rare earth elements in the mainstream of the Yangtze River, Cina. *Appl. Geochem.* 13, 451-462.
- Zuccato, E., Calamari, D., Natangelo, M., Fanelli, R., 2000. Presence of therapeutic drugs in the environment. *Lancet* 355, 1789-1790.

LISTE DES FIGURES

PARTIE 1 : BIBLIOGRAPHIE

Figure 1. Schématisation du processus de recyclage involontaire des eaux usées.

Figure 2. Sources et voies de contamination de l'environnement aquatique par les substances pharmaceutiques (Heberer, 2002).

Figure 3. Principaux micropolluants détectés dans les effluents de station d'épuration.

Figure 4. Principaux processus régissant la spéciation des REE dans l'eau.

Figure 5. Représentation graphique du calcul de Gd^* .

Figure 6. Profils des REE dans un effluent de STEP, dans la rivière Havel et dans l'eau potable de Berlin (Bau et Dulski, 1996). Par comparaison, le profil d'une rivière non polluée (rivière en Suède) a été reporté.

Figure 7. Profils de REE dans la phase dissoute (D) et les phases dissoute + particulaire (D+P) dans une rivière pollué et un lac non pollué (Bau et Dulski, 1996).

PARTIE 2 : MATERIELS ET METHODES

Figure 8. Localisation des points de prélèvements sur le bassin versant de l'Hérault pour les campagnes de février et juillet 2003.

Figure 9. Débits (m^3/s) de l'Hérault à Laroque, Gignac et Agde et de la Lergue à Lodève du 01/01/2003 au 31/01/2005.

Figure 10. Niveau piézométrique (m) de la nappe alluviale de l'Hérault à Bessan, Florensac et de la nappe astienne à Agde du 01/01/2003 au 31/01/2005.

Figure 11. Hauteurs de pluie tombée à Roujan du 01/01/2003 au 01/01/2005.

Figure 12. Protocole de préconcentration des REE.

Figure 13. Relation entre la conductivité électrique et la somme des cations dans les échantillons du bassin versant de l'Hérault en février et juillet 2003.

Figure 14. Comparaison entre valeur certifiée et valeur mesurée pour les métaux du SLRS-4.

Figure 15. Découpage du bassin versant de l'Hérault en 3 domaines: socle, karst et domaine alluvial.

Figure 16. Titracteur automatique (laboratoire HSM).

Figure 17. Electrophorèse capillaire (laboratoire HSM).

Figure 18. ICP-MS (laboratoire ISTEEM).

PARTIE 3 : LE BASSIN VERSANT DE L'HERAULT

Figure 19. Le bassin versant de l'Hérault et ses principales agglomérations.

Figure 20. Représentation en relief du bassin versant de l'Hérault (Peron-Pinvidic, 2002).

Figure 21. Surfaces en vigne sur le département de l'Hérault (source : Agreste - recensement 2000).

Figure 22. Occupation des sols du bassin versant de l'Hérault (BRGM).

Figure 23. Isohyètes déterminées pour le bassin versant de l'Hérault en se basant sur une période allant de janvier 1990 à décembre 2001 (Peron-Pinvidic G., 2002).

Figure 24. Carte géologique simplifiée du bassin versant de l'Hérault.

Figure 25. Gîtes métallifères du département de l'Hérault (Bousquet, 1991).

Figure 26. Principaux captages AEP sur le bassin versant de l'Hérault (BRGM).

PARTIE 4 : RESULTATS ET DISCUSSION

Chapitre 4.1.

Figure 27. Conductivité électrique en $\mu\text{S}/\text{cm}$ dans les effluents de STEP en février et juillet 2003.

Figure 28. pH dans les effluents de STEP en février et juillet 2003.

Figure 29. Cl^- , NO_3^- et SO_4^{2-} (mg/l) dans les effluents de STEP en février et juillet 2003.

Figure 30. Teneurs en Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ et K^+ (mg/l) dans les effluents de STEP en février et juillet 2003.

Figure 31. Contribution anthropique des chlorures, sulfates, sodium et potassium calculée à partir des données de 14 effluents de STEP en février et juillet 2003.

Figure 32. Répartition des éléments traces ($\mu\text{g}/\text{l}$) dans les effluents de STEP en février et juillet 2003.

Figure 33. Contribution en % de chaque élément trace par rapport à la concentration totale en ET.

Figure 34. Contribution anthropique en % pour chaque ET dans les effluents de STEP en février et juillet 2003. Les écart-types trop importants ne sont pas représentés.

Figure 35. Profils des REE dans les effluents de stations d'épuration en février et juillet 2003.

Figure 36. Relation entre la population reliée à la STEP et le Gd anthropique calculé en entrée de STEP.

Figure 37. Profil des REE dans les effluents de STEP et les captages associés en février 2003.

Figure 38. Profil des REE dans les effluents de STEP et les captages associés en juillet 2003.

Figure 39. Variabilité mensuel du spectre des REE dans un effluent de STEP (S3).

Figure 40. Variabilité mensuelle de Gd* dans l'effluent de STEP S3.

Figure 41. Evolution mensuelle de la conductivité ainsi que des teneurs en sulfates (mg/l), chlorures (mg/l), sodium (mg/l), potassium (mg/l), bore ($\mu\text{g}/\text{l}$) et rubidium ($\mu\text{g}/\text{l}$) de février 2004 à janvier 2005 de S3. Les données de février et juillet 2003 sont incluses.

Chapitre 4.2.

Figure 42. Carte géologique simplifiée du bassin versant de l'Hérault.

Figure 43. Localisation des points de prélèvements sur le bassin versant de l'Hérault.

Figure 43. Diagramme de Piper des échantillons du bassin versant de l'Hérault Eaux de surface: losanges bleus, eaux souterraines: triangles oranges.

Figure 44. Diagramme de Schoeller-Berkaloff pour les eaux de surface et les eaux **souterraines du bassin versant de l'Hérault en février 2003.**

Figure 45. Profil du pH le long du bassin versant de l'Hérault en février 2003.

Figure 46. Profil de la CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$) le long du bassin versant de l'Hérault en février 2003.

Figure 47. Diagramme pH – Conductivité électrique avec domaines de référence définis par Meybeck (1986).

Figure 48. Relation $\text{Ca}^{2+} - \Sigma$ cations.

Figure 49. Diagramme Mg/Na en fonction de Ca/Na avec les pôles d'eaux définis par Meybeck (1986).

Figure 50. Concentrations maximales en éléments majeurs apportées par les pluies sur le bassin versant de l'Hérault (Petelet, 1998).

Figure 51. Pourcentage des sulfates originaires des pluies dans les échantillons du bassin versant de l'Hérault en février 2003.

Figure 52. Teneurs en Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Na^+ , B et Sr dans les pluies tombées sur le bassin versant de la Vène sur la période 2003-2004.

Figure 53. Teneurs en Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Na^+ , B et Sr dans les pluies tombées sur le bassin versant de l'Hérault à St Guilhem le D. sur la période 2001-2004.

Figure 54. Profils des sulfates le long du bassin versant de l'Hérault en février 2003.

Figure 55. Profils du baryum ($\mu\text{g/l}$) le long du bassin versant de l'Hérault en février 2003.

Figure 56. Profil de Ca^{2+} le long du bassin versant de l'Hérault en février 2003.

Figure 57. SO_4^{2-} en fonction de Ca^{2+} dans les eaux du bassin versant de l'Hérault en février 2003.

Figure 58. Profil de Mg^{2+} le long du bassin versant de l'Hérault en février 2003.

Figure 59. Profil de Sr le long du bassin versant de l'Hérault en février 2003.

Figure 60. Profil de Rb le long du bassin versant de l'Hérault en février 2003.

Figure 61. Profil de Li le long du bassin versant de l'Hérault en février 2003.

Figure 62. Rapport Sr/Ca dans les eaux du bassin versant de l'Hérault en février 2003.

Figure 63. Rapport SO_4/Sr en février 2003.

Figure 64. Echantillons du domaine karstique et alluvial dans un diagramme Sr/Ca en fonction de SO_4/Sr .

Figure 65. La Lergue au point de prélèvement T5 (décembre 2004).

Figure 66. Evolution des concentrations en SO_4^{2-} , Sr, Rb, Li, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba, U, Sr/Ca et Na^+ en fonction du débit de la Lergue.

Figure 67. Evolution de la concentration en bore, chlorures et nitrates dans la Lergue en fonction du débit.

Figure 68. Variation de l'anomalie de Gd dans la Lergue en fonction du débit.

Figure 69. Localisation des prélèvements effectués sur la Thongue.

Figure 70. Evolution des éléments caractéristiques des évaporites le long de la Thongue.

Chapitre 4.3.

Figure 71. ACP des traceurs potentiels des eaux usées dans les eaux du bassin de l'Hérault en février 2003.

Figure 72. Profil de REE des échantillons du socle en février et juillet 2003.

Figure 73. Profil de REE des échantillons du karst en février et juillet 2003.

Figure 74. Profils de REE des échantillons du domaine alluvial en février et juillet 2003.

Figure 75. Evolution de Gd* le long du bassin versant de l'Hérault en février et juillet 2003.

Figure 76. Rapport Lu_N/Tb_N dans les échantillons du bassin versant de l'Hérault en février et juillet 2003.

Figure 77. Profil des REE dans C15 en février 2003.

Figure 78. Profil du bore ($\mu\text{g/l}$) le long du bassin versant de l'Hérault en février et juillet 2003.

Figure 79. B en fonction du rapport Sr/Ca dans les échantillons du bassin versant de l'Hérault en février et juillet 2003.

Figure 80. B en fonction de Cl dans les échantillons du bassin versant de l'Hérault en février 2003.

Figure 81. B ($\mu\text{mol/l}$) en fonction de Sr ($\mu\text{mol/l}$) dans les échantillons du bassin versant de l'Hérault en février 2003.

Figure 82. B ($\mu\text{mol/l}$) en fonction de Sr ($\mu\text{mol/l}$) dans les échantillons du bassin versant de l'Hérault en juillet 2003.

Figure 83. Profil du rapport B/Sr le long du bassin versant de l'Hérault.

Figure 84. B en fonction du rapport $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ dans les échantillons du bassin versant de l'Hérault en février et juillet 2003.

Figure 85. Profil de Rb ($\mu\text{g/l}$) le long du bassin versant de l'Hérault en février et juillet 2003.

Figure 86. Profil des chlorures (mg/l) le long du bassin versant de l'Hérault en février et juillet 2003.

Figure 87. Pourcentage de Cl^- originaire de la pluie dans les échantillons de la zone alluviale en février et juillet 2003.

Figure 88. Profil des nitrates (mg/l) le long du bassin versant de l'Hérault en février et juillet 2003.

Figure 89. Profil de Na^+ (mg/l) le long du bassin versant de l'Hérault en février et juillet 2003.

Figure 90. Pourcentage de Na^+ originaire de la pluie dans les échantillons de la zone alluviale en février et juillet 2003.

Figure 91. Pourcentage des chlorures originaires des pluies en fonction du pourcentage de sodium originaire des pluies dans les échantillons du bassin versant de l'Hérault en février et juillet 2003.

Figure 92. Profil de K^+ le long du bassin versant de l'Hérault en février et juillet 2003.

Figure 93. Variabilité saisonnière entre février et juillet 2003 de la conductivité et des concentrations en Cl^- , NO_3^- , B ainsi que de Gd* et du rapport B/Sr dans les eaux du bassin versant de l'Hérault.

Chapitre 4.4.

Figure 94. Localisation des points de prélèvements lors du suivi mensuel de février 2004 à janvier 2005.

Figure 95. Hauteurs des pluies (mm) tombées à Roujan sur la période 2003-2005.

Figure 96. Niveau piézométrique de la nappe alluviale de l'Hérault (à Bessan et Florensac) et de la nappe astienne (à Agde) sur la période 2003-2005.

Figure 97. La Thongue à St Thibéry (novembre 2004).

Figure 98. Evolution mensuelle du profil de REE dans la Thongue.

Figure 99. Evolution mensuelle de l'anomalie de Gd dans la Thongue.

Figure 100. Evolution mensuelle des teneurs en B, Cl^- , NO_3^- , Na^+ , SO_4^{2-} , Sr dans la Thongue (T1).

Figure 101. Relation Cl^- en fonction de B dans la Thongue.

Figure 102. Teneurs en B, Cl^- , NO_3^- et Gd* en fonction du débit estimé de la Thongue.

Figure 103. Teneurs des sulfates en fonction du débit estimé de la Thongue.

Figure 104. Localisation des points de prélèvements sur la Thongue.

Figure 105. Suivi le long de la Thongue de la CE et des teneurs en bore, chlorures, nitrates, sodium ainsi que de l'anomalie de Gd (Gd*).

Figure 106. Profils de REE dans la Thongue en février 2005.

Figure 107. Teneurs en Gd anthropique dans la Thongue.

Figure 108. Extrait de la carte géologique BRGM de Pézenas au 1/50.000 avec localisation des captages C4a et C4b.

- Figure 109.** Station d'épuration communale de Saint Thibéry et forage de Sainte Colombe (C4a).
- Figure 110.** Contexte géologique de la nappe astienne (Laurent, 1993) – localisation des captages C4a et C4b.
- Figure 111.** Evolution mensuelle du profil de REE dans le captage C4a.
- Figure 112.** Suivi mensuel de la CE et des teneurs en B, Cl⁻, NO₃⁻, Na⁺ ainsi que de l'anomalie de Gd dans le captage C4a.
- Figure 113.** Suivi mensuel des teneurs en Mg²⁺ dans le captage C4a.
- Figure 114.** Suivi mensuel des teneurs en B, Li et Sr dans le captage C4a.
- Figure 115.** Suivi mensuel des teneurs en SO₄²⁻, Cl⁻, Na⁺ et NO₃⁻ dans le captage C4a.
- Figure 116.** Evolution mensuelle du profil de REE dans le captage C4b.
- Figure 117.** Suivi mensuel des teneurs en Gd anthropique dans le captage C4b.
- Figure 118.** Suivi mensuel de la CE et des teneurs en B, Cl⁻, NO₃⁻, Na⁺ et de l'anomalie de Gd dans le captage C4b.
- Figure 119.** Suivi mensuel des teneurs en Li, Rb, Sr, Mg²⁺ et SO₄²⁻ dans le captage C4b.
- Figure 120.** Teneurs en B en fonction de Li, Rb et Sr dans le captage C4b.
- Figure 121.** Captage de Servian.
- Figure 122.** Extrait de la carte géologique BRGM de Pézenas au 1/50.000 avec localisation du captage C5.
- Figure 123.** Evolution mensuelle du profil de REE dans le captage C5.
- Figure 124.** Suivi mensuel de la CE et des teneurs en B Cl⁻, NO₃⁻, Na⁺, SO₄²⁻, et Mg²⁺ dans le captage C5.
- Figure 125.** Suivi mensuel des teneurs en Sr et Li dans le captage C5.
- Figure 126.** Captage de Paulhan (C12).
- Figure 127.** Extrait carte géologique BRGM de Pézenas au 1/50.000 avec localisation du captage C12.
- Figure 128.** Evolution mensuelle des profils de REE dans C12.
- Figure 129.** Suivi mensuel de la CE et des teneurs en B, Cl⁻, NO₃⁻ et SO₄²⁻ dans le captage C12.
- Figure 130.** Suivi mensuel des teneurs en B et Ba dans le captage C12.
- Figure 131.** Captage du Pouget (C15) (à gauche) - Station d'épuration du Pouget (au milieu) - Ruisseau l'Aumède au point de rejet des effluents de STEP (à droite).
- Figure 132.** Extrait de la carte géologique BRGM de Lodève au 1/50.000 avec localisation du captage C15, de la station d'épuration et de l'Aumède dans lequel se jettent les effluents.
- Figure 133.** Evolution mensuelle des profils de REE dans C15.
- Figure 134.** Suivi mensuel de l'anomalie de Gd dans C15.
- Figure 135.** Suivi mensuel de la conductivité électrique et des teneurs en B, Cl⁻, NO₃⁻, Na⁺ et SO₄²⁻ dans le captage C15.
- Figure 136.** Suivi mensuel des teneurs en Sr, Rb, Ba et Li dans le captage C15.
- Figure 137.** Profil de REE dans l'effluent de la STEP du Pouget (a) et dans l'Aumède (b).
- Figure 138.** Profil de REE dans C15 et dans l'Aumède en avril 2004.
- Figure 139.** Teneurs moyennes en Cl⁻ (mg/l), SO₄²⁻ (mg/l), Na⁺ (mg/l), NO₃⁻ (mg/l), K⁺, B (µg/l) et Rb (µg/l) dans les effluents de la station d'épuration du Pouget et dans l'Aumède.
- Figure 140.** Estimation de la contribution des eaux usées dans C15 à l'aide des teneurs en B et en Cl⁻.
- Figure 141.** Localisation du captage C17 par rapport aux effluents de STEP.
- Figure 142.** Extrait de la carte géologique BRGM de Lodève au 1/50.000 avec localisation du captage C17 et de la station d'épuration communale.

Figure 143. Evolution mensuelle des profils de REE dans C17.

Figure 144. Suivi mensuel de la CE et des teneurs en bore, chlorures, nitrates, sulfates et sodium dans C17 et la Lergue (T5).

Figure 145. suivi mensuel des teneurs en B, Li, Rb et Sr dans le captage C17 et dans la Lergue (T5).

Figure 146. Rapport B/Sr dans C17.

Figure 147. Teneurs en sulfates en fonction des teneurs en nitrates dans le captage C17.

Figure 148. Estimation de la contribution des eaux usées dans C17 à l'aide des teneurs en B et en Cl.

LISTE DES TABLEAUX

PARTIE 1 : BIBLIOGRAPHIE

Tableau 1. Valeurs de normalisation (en $\mu\text{g/l}$) des deux références les plus couramment utilisées pour les roches sédimentaires et les eaux continentales.

PARTIE 2 : MATERIELS ET METHODES

Tableau 2. Caractéristiques des stations d'épuration échantillonnées en février et juillet 2003 sur le bassin versant de l'Hérault.

Tableau 3. Caractéristiques des captages prélevés en février et juillet 2003 sur le bassin versant de l'Hérault.

Tableau 4. Localisation des points de prélèvements sur l'Hérault (H) et ses affluents (T).

Tableau 5. Paramètres de configuration de l'EC pour l'analyse des anions et cations.

Tableau 6. Gammes d'étalonnage pour l'analyse des anions et cations par EC.

Tableau 7. Limites de détection et de quantification pour les éléments majeurs analysés par électrophorèse capillaire.

Tableau 8. Justesse et répétabilité des analyses des éléments majeurs par électrophorèse capillaire.

Tableau 9. Liste des interférences liées à la formation d'oxydes et d'hydroxydes par réaction avec Ar, O, H, N sur les terres rares.

Tableau 10. Liste des isotopes mesurés

Tableau 11. Liste des isotopes des terres rares mesurés.

Tableau 12. Limites de détection et de quantification des éléments traces et des REE par ICP-MS.

Tableau 13. Justesse et répétabilité des mesures du SLRS-4 par ICP-MS.

Tableau 14. Limite de détection (ng/l) des substances pharmaceutiques dans différents types d'eau.

PARTIE 3 : LE BASSIN VERSANT DE L'HERAULT

Tableau 15. Nombre et capacité des stations d'épuration rejetant leurs effluents sur le bassin versant de l'Hérault.

PARTIE 4 : RESULTATS ET DISCUSSION

Chapitre 4.1

Tableau 16. Rapports molaires dans les effluents de STEP en février et juillet comparés à l'eau de mer.

Tableau 17. Gd^* , Gd anthropique (ng/l) et flux massique journalier de Gd anthropique (mg/jour) en février 2003 et juillet 2003. Débit estimé à partir d'une consommation journalière de 150 l/e.h.

Tableau 18. Rapports molaires Na/Cl , B/Sr , B/Cl et SO_4/Cl calculés sur les prélèvements mensuels de S3.

Tableau 19. Flux des traceurs originaires des eaux usées et contribution dans l'Hérault à l'exutoire du bassin. Le débit de l'Hérault à l'exutoire est de $21.6 \text{ m}^3/\text{s}$ en février 2003 et $3.1 \text{ m}^3/\text{s}$ en juillet 2003.

Tableau 20. Apport anthropique dans l'environnement aquatique par les eaux usées traitées. Le bruit de fond naturel a été soustrait. Les teneurs ont été calculées à partir de 14 effluents de STEP.

Chapitre 4.2.

Tableau 21. Flux spécifique dans la Lergue, la Peyne et la Thongue. a : débit à Lodève mesuré par le RNDE, b : valeur moyennée sur plusieurs mesures.

Chapitre 4.3.

Tableau 22. Récapitulatif des informations apportées par les traceurs des eaux usées dans les eaux du bassin versant de l'Hérault

Chapitre 4.4.

Tableau 23. Teneurs en Li, B, Sr, Rb, Ba, NO_3^- , Cl^- et Gd^* dans l'Hérault à la station H5 en février et juillet 2003 et dans le bras de l'Hérault au droit du captage en janvier 2005.

Tableau 24. Teneurs en Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , B, Rb, Sr et Li dans le captage C18a en février et juillet 2003.

ANNEXES

ANNEXE 1 : LISTE DES COMMUNICATIONS

ANNEXE 2 : PUBLICATION

ANNEXE 3 : POSTERS

ANNEXE 1
LISTE DES COMMUNICATIONS

Publications

Deciphering the presence of wastewater in a medium-sized Mediterranean catchment using a multitracer approach. M. Rabiet, F. Brissaud, J. L. Seidel, S. Pistre, F. Elbaz-Poulichet. Applied geochemistry, 20, 1587-1596.

Consequence of treated water recycling as regards pharmaceuticals and drugs in surface and ground waters of a medium-sized Mediterranean catchment. M. Rabiet, A. Togola, F. Brissaud, J.L. Seidel, H. Budzinski, F. Elbaz-Poulichet. Accepté dans « Env. Sci. Technol. ».

Communications orales

Tracing recycled wastewater in a Mediterranean watershed (2). M. Rabiet, F. Brissaud, F. Elbaz-Poulichet, J.L. Seidel, S. Pistre, 4th IWA World Water Congress and Exhibition, Oral presentation, Marrakech, Maroc, Septembre 2004.

Tracing recycled wastewater in a Mediterranean watershed (1). M. Rabiet, F. Brissaud, F. Elbaz-Poulichet, J. L. Seidel, EGU General Assembly, Oral presentation, Nice, France, Avril 2004.

Communications par affiche

L'anomalie de Gadolinium (Gd) dans les effluents de station d'épuration et l'environnement aquatique – Cas du bassin versant de l'Hérault. M. Rabiet, F. Brissaud, A. Togola, J.-L. Seidel, H. Budzinski, F. Elbaz-Poulichet, colloque "Risques sanitaires et écologiques des résidus de médicaments dans les eaux - Rapprocher Science et décision, présentation poster, Montpellier, 16-17 juin 2005.

Impact of wastewater in a medium-sized Mediterranean watershed. Rabiet, M., Togola, A., Elbaz-Poulichet, F., Brissaud, F., Seidel, J.L., Budzinski, H. SETAC Europe, Poster presentation, Lille, France, Mai 2005.

Study of pharmaceutical substances in the case of a Mediterranean watershed. Togola, A., Rabiet, M., Elbaz-Poulichet, F., Budzinski, H.,. SETAC Europe, Poster presentation, Lille, France, Mai 2005.

Participation à la Fête de la Science 2004 et 2005

Le cycle urbain de l'eau. Rabiet, M. Fête de la science 2004 – Poster destiné au jeune public (visible sur www.hydrosciences.fr/download/poster_rabiet.ppt).

Le traçage des eaux usées. Rabiet, M. Poster ayant reçu le deuxième prix du jury au concours des posters pour la fête de la science 2005 (visible sur www.hydrosciences.fr).

ANNEXE 2 : PUBLICATION

**Deciphering the presence of wastewater in a medium-sized Mediterranean catchment
using a multitracer approach**

Rabiet, M., Brissaud, F., Seidel, J.L., Pistre, S., Elbaz-Poulichet, F., 2005

Applied Geochemistry 20, 1587-1596

Deciphering the presence of wastewater in a medium-sized Mediterranean catchment using a multitracer approach

Marion Rabiet *, François Brissaud, Jean-Luc Seidel,
Séverin Pistre, Françoise Elbaz-Poulichet

Laboratoire Hydrosociences Montpellier, UMR 5569, CC MSE, Université Montpellier II, 34095 Montpellier Cedex 5, France

Received 9 December 2004; accepted 29 April 2005

Editorial handling by R. Wanty

Available online 5 July 2005

Abstract

The impact of wastewater disposal on the water resource in a medium-sized Mediterranean watershed, the Hérault River basin, has been studied using a multitracer approach including NO_3^- , Cl^- , B concentrations and the Gd anomaly. The Hérault watershed supplies drinking water to approximately 300,000 inhabitants and receives the effluents of 96 sewage treatment plants. The geological context is heterogeneous with 4 main lithologies: a Palaeozoic basement in the north, a karstified Mesozoic cover in the middle, an evaporite layer in the western part of the basin and alluvial deposits in the southern plain. The concentration of major (Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^-) and trace elements (B, Sr and rare earth elements) has been monitored in streams, aquifers and sewage treatment plant effluents. Because of the particularly heterogeneous and rich geological context of the Hérault basin, the challenge of using NO_3^- , Cl^- and B as wastewater tracers was to distinguish their natural and anthropogenic origins. Indeed, none of these wastewater borne elements can be considered as a highly reliable tracer by itself because they are ubiquitous in water where they can be supplied by both natural (evaporite dissolution, rainfall) and anthropogenic sources (wastewater or agriculture). However, the respective contributions of different sources of candidate tracers, NO_3^- , Cl^- and B could be roughly assessed using Sr/Ca, B/Sr and Cl^-/B ratios which, combined with the information provided by each tracer, allowed the ascertainment of the presence of wastewater in two tributaries of the Hérault River and in a few wells tapped for drinking water in the alluvial plain.

© 2005 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Water resource quality is affected by the disposal of industrial and urban wastewater. The proportion of water recycled within a watershed, i.e., the proportion

of wastewater present in drinking water, increases with the amounts of water removed from streams and aquifers, used for domestic, urban and industrial purposes, then discharged downstream and to aquifers. During periods of prolonged drought, water flowing in some Mediterranean watercourses is virtually only wastewater (Elbaz-Poulichet et al., 2001). Water recycling involves risks that have to be characterized, evaluated and kept at an acceptable level by implementing treatment

* Corresponding author.

E-mail address: Rabiet@msem.univ-montp2.fr (M. Rabiet).

processes or developing other appropriate water management strategies.

Water is treated before being supplied for potable uses. However, these treatments are often rudimentary, particularly in small rural communities, and do not eliminate all the pollutants resulting from previous uses of water. Micropollutants such as pharmaceutical substances that resist sewage treatment have been found in surface waters and aquifers tapped for potable water production (Kümmerer, 2001; Heberer, 2002; Kreuzinger et al., 2004). As these pollutants may affect the health of water consumers as well as that of aquatic flora and fauna, direct or indirect discharge of municipal wastewater into aquifers and surface waters is a matter of increasing concern. The risk is likely to increase in Mediterranean basins as the population is rapidly growing and water resources are limited. To prevent health risks due to unplanned water recycling, it is crucial to be able to trace the presence of wastewater in water bodies tapped for drinking water. For this purpose, potential tracers of wastewater must be identified. The ideal tracer should be conservative, i.e., it should neither react with solids and other waterborne elements nor be biodegradable. Its content in wastewater and in natural water should differ markedly to allow detection of low wastewater contents.

Although it is not conservative, NO_3^- is currently acknowledged as a wastewater tracer. It is highly soluble and not prone to ion exchange (Stumm and Morgan, 1996). It occurs naturally at moderate concentrations in many environments but is often enriched to anthropogenic activities such as fertilizing or wastewater disposal (Williams et al., 1998).

Chloride, which is released by sewage treatment plants also appears as a candidate tracer since it is strictly conservative. However, it is ubiquitous in water where it is supplied by natural processes (seasalt recycling or halite dissolution).

As a consequence of its use in detergents (Barth, 1997), the B concentration in urban wastewater may approach 500 $\mu\text{mol/L}$ (Lazarova et al., 2003). Boron is not removed from sewage by standard treatment processes (Vengosh et al., 2004); it behaves as a conservative element in natural waters (Carrikers and Brezonik, 1978) and, therefore, it has been proposed as an adequate and cost effective tracer of wastewater (Zessner et al., 2003).

Recent work has focused on emerging pollutants for tracing wastewater. For example, caffeine has been successfully used to identify wastewater in Constance Lake (Buerge et al., 2003). Pharmaceutical substances, which are not biodegradable and pass through municipal sewage treatments, such as carbamazepine, also constitute good potential tracers (Kreuzinger et al., 2004; Clara et al., 2004). The same holds true for Gd. This element, which belongs to the rare earth element (REE) series, is used in the form of gadopentetic acid ($\text{Gd}(\text{DTPA})^{2-}$) as

a contrast agent in magnetic resonance imaging (MRI) (Kümmerer, 2001). This complex, which remains stable in water (Bau and Dulski, 1996; Möller et al., 2000, 2002), displays excess concentrations above natural levels in several water bodies in Japan and Europe (Bau and Dulski, 1996; Kümmerer and Helmers, 2000; Nozaki et al., 2000; Elbaz-Poulichet et al., 2001).

The aim of this study was to evaluate the impact of wastewater discharge in streams and aquifers tapped for drinking water supply in an area of particularly complex geology, the Hérault watershed. The Hérault watershed is characterized by a heterogeneous lithology marked by the presence of evaporitic rocks in the Triassic portion of the stratigraphic section. These evaporates contain mainly gypsum with minor amount of chlorides and B which are released into water (Elbaz-Poulichet et al., 2003; Petelet et al., 1998). The natural presence of these elements complicates their use as wastewater tracers in this basin. The multiple element sources necessitates selection of a group of wastewater tracers that comprises major and trace elements currently analyzed in waters, such as NO_3^- , Cl^- , B and Gd.

2. Materials and methods

2.1. The Hérault watershed

The Hérault watershed (2500 km^2) is located in southern France (Fig. 1). The geology of the basin is marked by contrasting lithologies (Petelet et al., 1998) and by different structural domains (Fig. 1). This peculiar structure is related to some major tectonic stages which are the Hercynian orogenesis, creation of basins in the Permian, Cretaceous to Eocene alpine orogenesis, and Oligocene Gulf of Lion opening.

The silicate reservoir, mainly composed of granites and schists is dominant in the northern part of the basin. Jurassic and Cretaceous limestones with some dolomites, clays and calcareous marls are mainly found in the middle part of the basin. This thick cover is largely karstified. In this region the Hérault River is mainly fed by the carbonate aquifer.

In the southwestern part of the basin, Mesozoic carbonates have been strongly eroded and the Palaeozoic rocks appear with very folded and faulted geometry. The complex structure is marked by a large uraniferous Permian pelitic basin. Triassic clays and sandstones with evaporitic layers containing mainly anhydrite and gypsum with minor inclusions of halite are present around this basin. The most important tributaries of the Hérault River drain this part of the basin. In this part of the basin, some Quaternary volcanic outflows composed of basalts are also present. The alluvial plain is composed of Tertiary (marine sands and marls) and Quaternary alluvial deposits (sands and gravels).

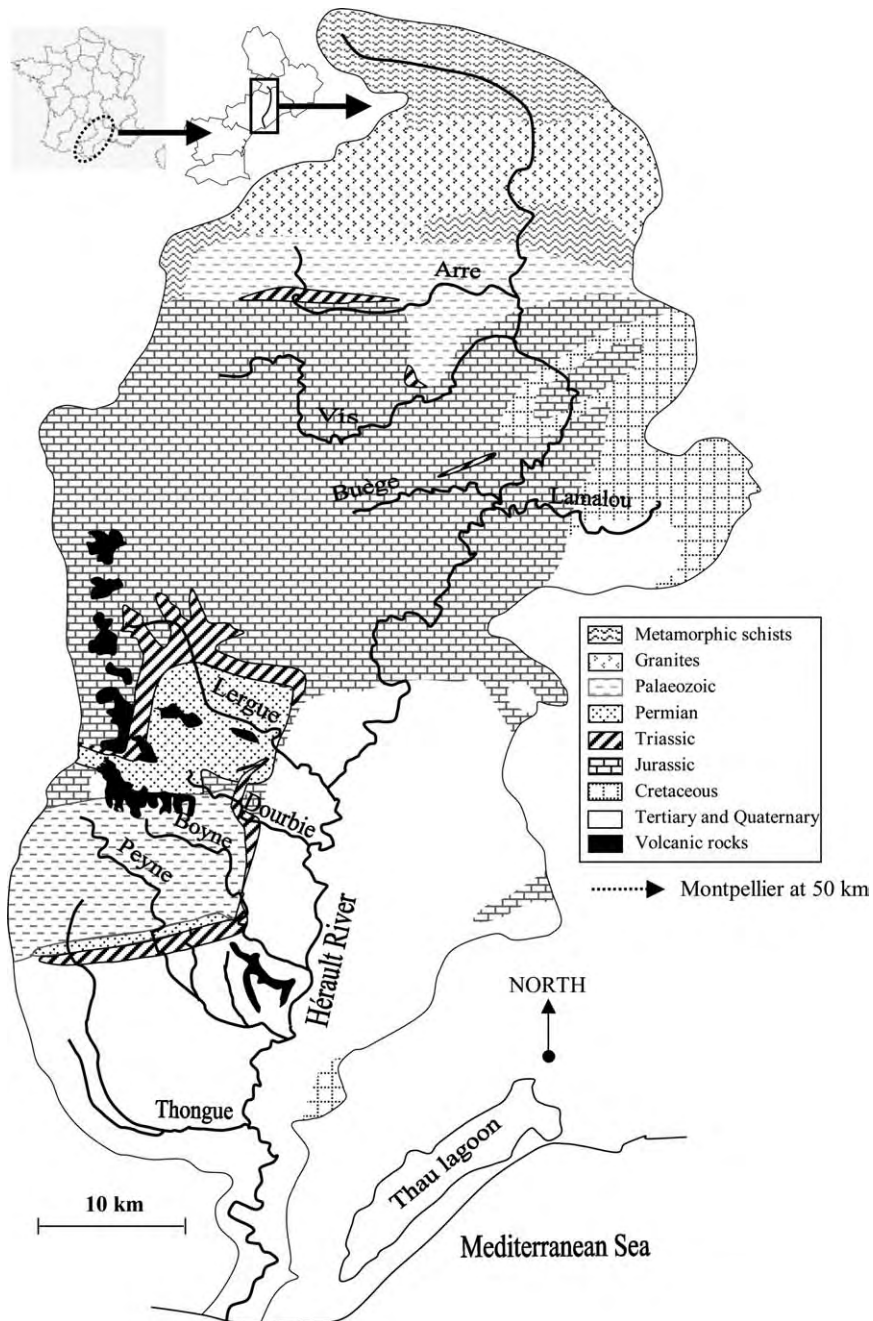


Fig. 1. Lithologies of Hérault watershed.

The upper part of the basin is covered by oaks, beeches and firs. In the carbonate zone, the characteristic vegetation of the Mediterranean garrigue prevails, while the alluvial plain is dedicated to agriculture, mainly vineyards.

The development of tourism and the proximity of the growing urban center of Montpellier (390,000 inhabit-

ants) located at about 50 km east, have resulted in intensive urbanization mainly in the alluvial valley. Consequently, demand for domestic water has increased tremendously and the two main aquifers of the basin, the alluvial and the karstic aquifers, are intensively exploited. It is estimated that 24.2 Mm³/a are withdrawn from the alluvial aquifer, the main part of it for drinking

water supply to populations living in the Hérault basin. Although less important, the karstic aquifer yields $75 \times 10^3 \text{ m}^3/\text{a}$.

The Hérault River and tributaries receive the effluents of 96 sewage treatment plants (STPs) corresponding to 194,000 population equivalents. STP effluent discharge rate is about $14.2 \text{ Mm}^3/\text{a}$. This represents up to 22% of the Hérault River flow rate. In small tributaries such as the Payne and Thongue Rivers, this percentage goes up to 50% according to season. Despite this strong urbanization, which mainly affects its lower part, the ba-

sin comprises very few industries and hospitals or clinics and is predominantly a relatively rural watershed.

2.2. Sampling and analysis

Water samples have been collected in the Hérault River (14 locations), eight tributaries, 23 STP effluents and 28 wells and springs supplying drinking water (Fig. 2). The STP were selected in order to get the most representative reflection of the impact of wastewater disposal, considering the effluent volume and its

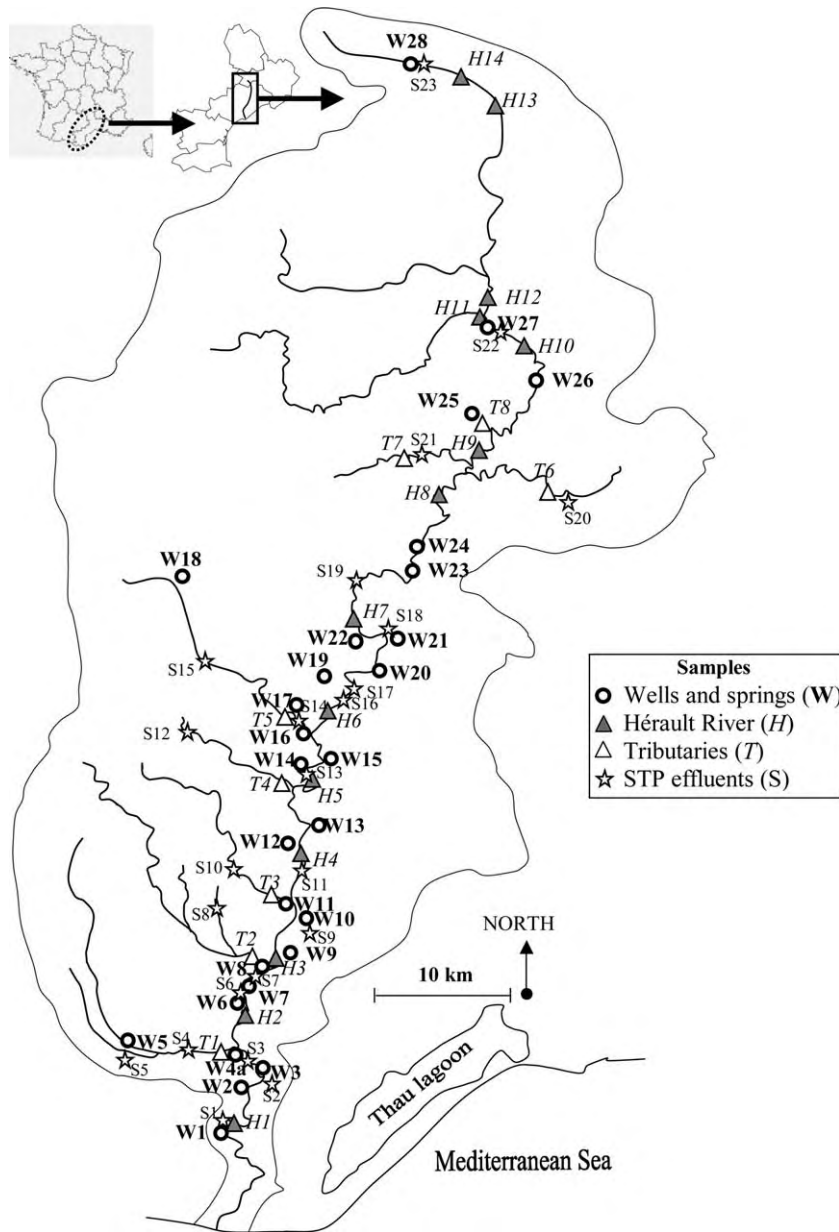


Fig. 2. Location of sampling stations.

distribution along the Hérault watershed. Sampling was done in February 2003 in a winter low water stage corresponding to an average Hérault River discharge of 21.6 m³/s.

Major ions (Cl⁻, NO₃⁻ and Ca²⁺) were determined by capillary ion electrophoresis on filtered samples. Samples for trace element (Sr, B and REE) analyses were collected in acid-cleaned polyethylene bottles. They were then filtered through previously acid-washed 0.22 µm-pore size PVDF Millipore membranes fitted on polycarbonate Nalgene filtration units. The filtration was carried out less than 10 h after collection under a class 100 laminar flow hood providing a clean environment. The filtered samples acidified (pH 2) with Merck Suprapur HNO₃ were stored in acid pre-cleaned polyethylene bottles until analysis.

Trace elements were determined using ICP-MS. For REE, a preconcentration procedure was necessary. This technique, similar to that reported by Shabani et al. (1992), allows major ion removal, decreases the matrix effects and improves the sensitivity. Calibration of the ICP-MS was performed by calibrating peak intensity acquired in peak jump mode with standard solutions. ¹¹⁵In and ²⁰⁹Bi were used as internal standards to correct for changes in peak intensities due to instrumental drift.

The isobaric interferences due to oxide formation have been systematically corrected (Ionov et al., 1992) and special care has been taken to evaluate and to correct the interferences of PrOH and CeOH on ¹⁵⁷Gd. The relative error is less than 10%. The Gd anomaly (Gd*), i.e., the excess Gd in water, has been interpolated from the shale-normalized concentrations (suffix N) of its two neighboring REE (Sm and Tb) using the following equation:

$$\text{Gd}^* = \text{Gd}_N / (0.33 \times \text{Sm}_N + 0.67 \times \text{Tb}_N).$$

The shale values are the North American Shale Composite (NASC; Haskin et al., 1968).

The anthropogenic Gd concentration (Gd_{anth}) has been calculated using the following equation:

$$\text{Gd}_{\text{anth}} = \text{Gd}_{\text{meas}} - (\text{Gd}_{\text{meas}} / \text{Gd}^*),$$

where Gd_{meas} is the effective Gd concentration in the sample.

3. Results

Nitrate, Cl⁻ and B concentrations and the Gd anomaly in samples are reported in Tables 1 and 2. In STP effluents, the shale-normalized REE patterns show a positive Gd* ranging between 1.4 and 291. The highest value (Gd* = 291) in S14 corresponds to a Gd excess of 1050 pmol/L in wastewater (Fig. 3).

In the Hérault River (Fig. 4), Gd* is generally between 1.2 and 1.5. It is higher than 2 in two tributaries,

Table 1
Gd anomaly and Cl⁻ (mmol/L), NO₃⁻ (mmol/L), B (µmol/L) concentrations in the dissolved load of the Hérault watershed samples

	Gd*	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	B
<i>Hérault main stream</i>				
H1	1.3	0.61	0.08	2.8
H2	1.5	0.48	0.08	2.0
H3	1.3	0.24	0.04	1.6
H4	1.2	0.30	0.50	1.6
H5	1.2	0.26	0.03	1.5
H6	1.3	0.24	0.05	0.8
H7	1.3	0.11	0.02	0.7
H8	1.2	0.19	0.03	0.8
H9	1.3	0.17	0.03	0.7
H10	1.3	0.13	0.02	0.7
H11	1.5	0.12	0.03	0.7
H12	1.3	0.12	0.03	0.9
H13	1.3	0.11	0.01	0.5
H14	1.3	0.07	0.01	0.5
<i>Tributaries</i>				
T1	3.0	1.44	0.15	10.4
T2	2.2	1.92	0.19	8.4
T3	1.3	1.13	0.14	2.9
T4	1.1	0.77	0.06	2.5
T5	1.2	0.22	0.02	4.8
T6	1.3	0.32	0.08	2.5
T7	1.1	0.13	0.01	0.6
T8	1.3	0.17	0.01	0.6
<i>Wells and springs</i>				
W1	1.3	1.09	0.06	3.7
W2	1.4	0.38	0.05	2.4
W3	1.2	0.75	0.17	3.1
W4a	1.2	1.84	0.20	5.8
W5	1.3	2.75	0.74	6.4
W6	1.2	1.24	0.14	4.5
W7	1.2	0.55	0.06	3.3
W8	1.5	0.29	0.06	1.5
W9	1.1	0.65	0.17	3.8
W10	1.3	0.78	0.12	3.6
W11	1.5	0.31	0.05	1.5
W12	1.2	1.19	0.43	2.3
W13	1.1	0.45	0.06	2.0
W14	1.3	0.30	0.05	2.7
W15	2.4	1.89	0.28	14.7
W16	1.4	0.79	0.20	11.2
W17	1.2	0.38	0.07	4.7
W18	1.3	0.12	0.04	0.5
W19	1.3	0.24	0.05	0.8
W20	1.2	0.11	0.03	0.7
W21	1.2	0.42	0.04	1.2
W22	1.8	0.16	0.03	0.6
W23	1.7	0.29	0.23	0.8
W24	1.6	0.15	0.02	0.6
W25	1.4	0.38	0.01	0.5
W26	1.5	0.16	0.04	1.5
W27	1.4	0.05	0.01	0.6
W28	1.0	0.10	0.01	0.3

Table 2

Gd anomaly and Gd_{anth} (pmol/L), Cl^- (mmol/L), NO_3^- (mmol/L), B ($\mu\text{mol/L}$) concentrations in the dissolved load of the STP effluents

	Gd*	Gd_{anth}	Cl^-	NO_3^-	B
<i>STP effluents</i>					
S1	13.2	42	3.26	0.14	26.9
S2	7.8	11	2.84	0.31	60.4
S3	3.2	13	3.14	<	32.0
S4	1.4	2	5.96	0.35	58.5
S5	5.8	29	4.41	<	72.6
S6	2.4	4	2.65	0.42	34.4
S7	30.4	129	4.60	0.74	32.3
S8	6.9	25	1.39	0.08	30.1
S9	276	972	3.31	<	51.5
S10	2.3	4	2.15	0.04	30.5
S11	9.6	38	2.97	1.52	41.7
S12	6.6	23	0.96	0.04	33.2
S13	10.7	46	1.34	0.13	18.2
S14	291	1050	1.99	0.37	34.7
S15	15.9	29	1.06	0.24	27.0
S16	92.8	301	1.86	0.12	53.1
S17	40.0	159	–	0.75	43.0
S18	8.3	33	1.13	0.38	33.6
S19	7.8	20	0.82	0.39	17.9
S20	3.1	4	2.26	0.59	44.0
S21	1.9	7	1.23	0.01	27.2
S22	120	334	1.69	0.09	46.8
S23	1.6	3	0.58	<	22.0
Average		143	2.35	0.29	37.9
Standard deviation		289	1.38	0.35	14.0

The symbol “<” indicates concentration was below the limit of detection.

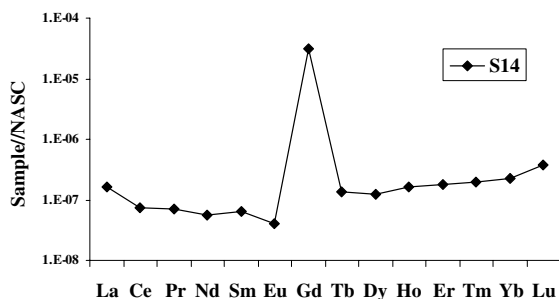


Fig. 3. REE pattern in the STP effluent S14.

the Payne (T2) and the Thongue Rivers (T1) and in one well (W15). The Cl^- concentration in STP effluents ranges between 0.58 and 5.96 mmol/L with an average of 2.35 ± 1.38 mmol/L. In the Hérault River, it increases from 0.07 mmol/L upstream to 0.61 mmol/L downstream (Fig. 5). The highest values in streams (1.92 and 1.44 mmol/L) are observed in the Payne (T2) and Thongue (T1) Rivers. In the wells, the Cl^- concentration is generally between 0.05 and 2.75 mmol/L.

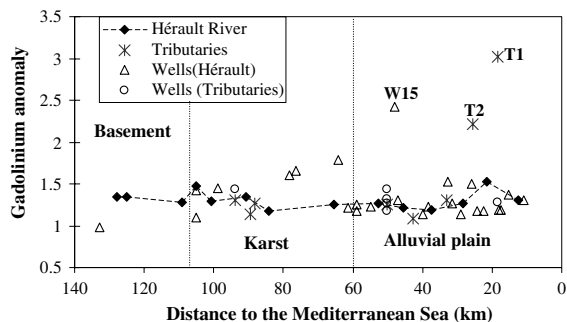


Fig. 4. Gadolinium anomalies in the Hérault watershed.

The NO_3^- concentration in STP effluent varies from 0 to 1.52 mmol/L with an average of 0.29 ± 0.35 mmol/L. In the Hérault River samples, NO_3^- concentrations range from 0.01 mmol/L upstream to 0.08 mmol/L downstream (Fig. 6). Several well waters show high values, especially in the alluvial plain, where NO_3^- concentrations are often higher than 0.16 mmol/L.

In STP effluents, the average B concentration is 37.9 ± 14.0 $\mu\text{mol/L}$. In the Hérault River, B concentration is generally between 0.5 $\mu\text{mol/L}$ in the upper basin and 2.8 $\mu\text{mol/L}$ downstream (Fig. 7). Especially, high values (up to 10.4 $\mu\text{mol/L}$) are encountered in the Lergue (T5), Payne (T2) and Thongue (T1) Rivers. In well waters, the B concentration, though variable, is generally higher than in the Hérault River. This is especially true, in wells W15 and W16, where the B content reaches extremely high values (14.7 and 11.2 $\mu\text{mol/L}$, respectively).

4. Discussion

Gadolinium anomalies have been reported in waters which were not impacted by human activity. These anomalies, which do not exceed 2, are attributed to the higher affinity of Gd compared to its neighboring REEs for natural organic ligands (Lee and Byrne, 1992; De Baar et al., 1985). Therefore, an anomaly higher than 2 in well W15 and in the Payne (T2) and Thongue (T1) tributaries (Figs. 4 and 8), suggests contamination by STP effluents. The occurrence of a significant Gd anomaly suggests contamination by wastewater at these three sites but its absence in other water bodies of the Hérault watershed does not preclude their contamination by STP effluent. Indeed, the presence and magnitude of Gd anomalies in STP effluent is very erratic especially in small towns where the number of inhabitants that have undergone MRI is far from being proportional to the number of inhabitants. In addition, the occurrence of the anomaly is likely to depend on the water residence time in STPs, which differs according

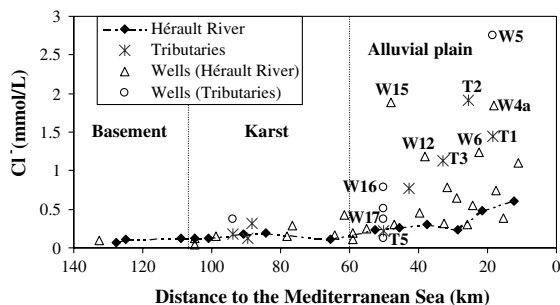


Fig. 5. Chloride concentrations in the Hérault watershed.

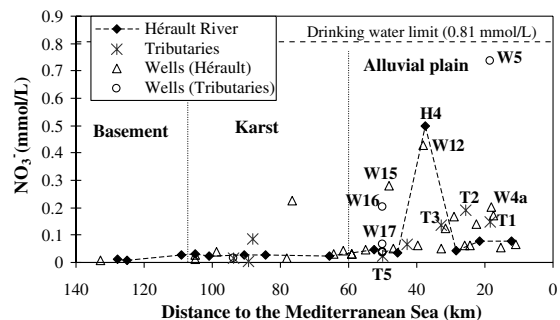


Fig. 6. Nitrate concentrations in the Hérault watershed.

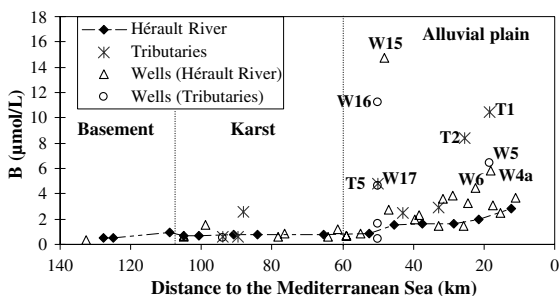


Fig. 7. Boron concentrations in the Hérault watershed.

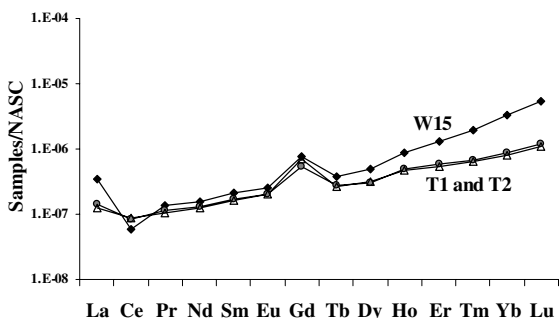


Fig. 8. Gadolinium anomalies (Gd*) in the drinking water of W15 and in the two southern tributaries of the Hérault River, the Peyne (T2) and the Thongue (T1) Rivers.

to the treatment process. Though highly significant in the effluent of several STP discharging in the Hérault River, the Gd anomaly is negligible in the river water due to the low contribution of the wastewater flow to the river discharge, which is less than 2%.

In industrialized countries, NO₃⁻ in water derives mainly from STP effluents or from the use of fertilizers. Along the alluvial plain, NO₃⁻ concentration is higher than 0.16 mmol/L in wells W4a, W5, W12, W15 and W16, reflecting their contamination. Although the use of N fertilizer for vineyards is limited, the presence of NO₃⁻ in these wells does not prove that there is contamination by wastewater.

Comparing the composition of drinking water and wastewater for each site where both were sampled (for example S1 and W1 serving the same village), shows that the use of water increases the Cl⁻ concentration in water by 1.71 ± 0.88 mmol/L (Table 3). This corresponds to a proportion of anthropogenic Cl⁻ in wastewater of between 37% and 93% with an average of 74 ± 17% (Table 3). In the same manner, it can be calculated that the use of water accounts for 93 ± 5% of the total B in STP effluents (Table 3). These few examples indicate that high Cl⁻ and B contents observed in several wells and tributaries might reflect a wastewater contribution. However, this may not be the case in the western part of the basin where the weathering of the igneous (volcanic rocks), and evaporite rocks present in the Thongue (T1), Peyne (T2), Boyne (T3), Dourbie (T4) and Lergue (T5) River basins may release natural Cl⁻ and B in water (Neal et al., 1998; Meybeck, 1986). To remove the ambiguity about B and Cl⁻ origin, the evaporite influence on the Hérault watershed was characterized using the Sr/Ca ratio (Fig. 9). According to Meybeck (1986), the Sr/Ca (μmol/mmol) ratio is about 10 in waters draining evaporites. The Sr/Ca ratio is especially high (2.5–2.9) at the three sites which are the most likely to be influenced by evaporite, the Lergue River (T5), which drains the main evaporite deposit of the watershed, and two wells (W16 and W17) located in its alluvial aquifer (Fig. 9). In the upper part of the watershed, the Sr/Ca ratio is comparatively low (Sr/Ca < 0.6); in the Hérault River, the

Table 3
Contribution of water use to the Cl⁻ and B concentrations in STP effluents

	In STP effluents	In drinking waters	Water use contribution	Percentage
Chloride (mmol/L)				
Average	2.30	0.71	1.71	74
SD	1.31	0.72	0.88	17
Boron (μmol/L)				
Average	39.14	2.53	36.61	93
SD	14.17	1.89	13.69	5

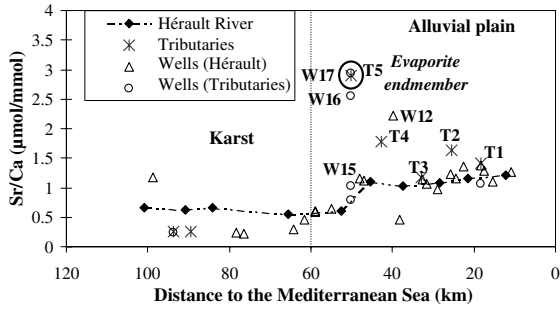


Fig. 9. Sr/Ca ratio in the Hérault watershed.

contribution of the Lergue tributary (T5) is characterized by a slight but significant increase of the Sr/Ca ratio downstream from the confluence. The Sr/Ca ratio of W12 and tributaries, T1, T2 and T4 shows that they are moderately influenced by evaporite in their respective sub-watersheds. Comparing B concentration in W16 (11.2 μmol/L), W17 (4.7 μmol/L) and in the Lergue River (4.8 μmol/L) indicates that, since these three sites are under the same evaporite influence (as shown by similar Sr/Ca ratios), the higher B concentration in W16 cannot be explained only by evaporites. It is likely that this well contains some wastewater as suggested by the high NO₃⁻ (0.20 mmol/L) and Cl⁻ (0.79 mmol/L) concentrations. This unplanned recycling is probably the result of the small distance between the well and the STP.

The Lergue River (T5) and well W17 are not significantly impacted by wastewater discharge (Fig. 9), as suggested by their low NO₃⁻ concentration (0.02 and 0.07 mmol/L), the absence of Gd*, and their relatively high Sr/Ca ratios (2.9). At both sites, the Cl⁻ content is low (<0.38 mmol/L). This is consistent with the scarcity of halite in the evaporite of the watershed. The Mediterranean Sea also represents a minor contribution to the Cl⁻ loading as suggested by the Cl⁻ concentration (0.61 mmol/L) at station H1, located at 11 km from the sea. A few wells (W4a, W5, W6, W12 and W15) display a higher Cl⁻ concentration than expected from evaporite drainage. In the absence of salt spreading on the roads due to generally mild winters, this probably denotes wastewater contamination.

In the same manner, the presence of higher B concentration compared to the evaporite endmember reveals the presence of wastewater in wells W4a, W5, W15 and W16 and in the tributaries T1 and T2. This is corroborated by the occurrence of a Gd anomaly in the T2 and T1 rivers and in well W15.

Inter-element ratios such as B/Sr or Cl⁻/B are additional tools to decipher the respective contributions of evaporite drainage, wastewater or other sources to the B and Cl⁻ contents. The B/Sr (μmol/μmol) ratio varies between water bodies in the Hérault basin. In the STP effluents, it is usually between 4 and 52. Much lower val-

ues (<1) are encountered in the evaporite endmember (T5 and W17) (Fig. 10). In the Hérault River, the B/Sr ratio increases from 0.9 in the alluvial plain to 1.2 at its outlet (Fig. 10). The comparatively high ratios observed in wells W12, W15 and W16 and in the Peyne (T2) and Thongue (T1) Rivers argue for a contamination by wastewater (Fig. 10). The value observed in well W14 may also suggest such contamination, though Cl⁻, NO₃⁻ and B contents are rather low.

Comparing B and Cl⁻ (Fig. 11) contents also helps to clarify possible origin of contaminants. Mean enrichments in Cl⁻ and B of STP effluents are, respectively, equal to 1.71 ± 0.88 mmol/L and 36.6 ± 13.7 μmol/L, corresponding to a Cl⁻/B (mmol/μmol) ratio of 0.05 ± 0.04, which is similar to the Cl⁻/B ratio of the evaporite endmember (0.06 ± 0.02). Then, the impact of wastewater is characterized by a shift of Cl⁻/B ratios towards low values as well as high B concentrations, as observed in wells W15 (0.13), W16 (0.07) and in tributary T1 (0.14). The very similar Cl⁻/B ratio in well W16 and in the evaporite endmember combined with a high B concentration (11.24 μmol/L) suggest that well W16 is influenced by both wastewater and evaporites. A Cl⁻/B value of 0.11 argues for a slight contamination of W14 by STP effluents, since W14 is not influenced by the evaporite endmember as shown by the Sr/Ca ratio (Fig. 9). High Cl⁻/B values found in wells W4a, W5,

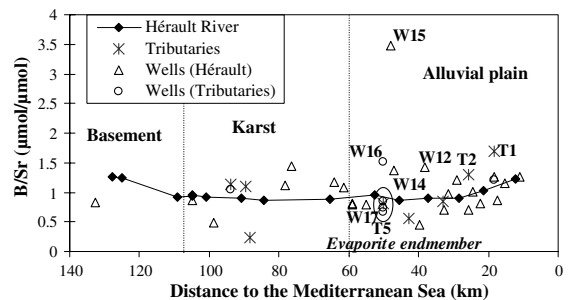


Fig. 10. B/Sr ratio in the Hérault watershed.

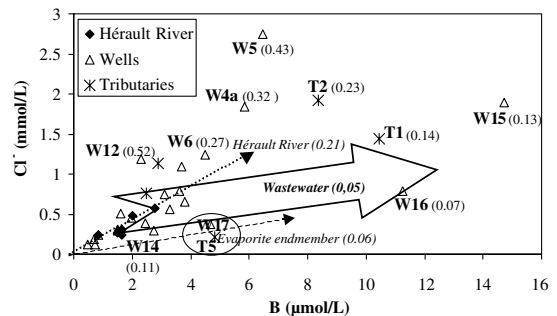


Fig. 11. B versus Cl⁻ for the water samples.

Table 4
Tracer evaluation for identification of STP pollution in the Hérault watershed samples

	Gd*	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	B	B/Sr	Cl ⁻ /B
<i>Tributaries</i>						
T1	+	+	-	+	+	+
T2	+	+	-	+	+	+
<i>Wells</i>						
W4	-	+	+	+	-	-
W5	-	+	+	+	-	-
W6	-	+	-	+	-	-
W12	-	+	+	-	+	-
W14	-	-	-	-	+	+
W15	+	+	+	+	+	+
W16	-	+	+	+	+	+

W6 and W12 suggest the presence of contamination sources that are not, or not only, wastewater. High Cl⁻ and B concentrations in tributary T2, which is characterized by a Cl⁻/B of 0.23, indicate contamination by wastewater and by another source.

Evidence and clues of contamination by STP effluents provided by candidate tracer analysis and inter-element ratios are summarized in Table 4. As a result, a significant contamination by wastewater can be asserted in tributaries T1 and T2 and in wells W15 and W16. This assertion relies on the Gd anomaly, when observed, high Cl⁻ and B contents and B/Sr and Cl⁻/B inter-element ratios.

Despite its random presence in STP effluents, a Gd anomaly higher than 2 remains a useful means to detect the existence of contamination by wastewater. Boron and Cl⁻ appear to be extremely suitable tracers because they are conservative and negligibly influenced by sea-salt recycling and evaporite formations except in the Lergue River. However, they must be used in combination with the B/Sr and Cl⁻/B ratios. Nitrate is the least effective wastewater tracer because it is non-conservative, notably in surface waters.

5. Conclusion

Nitrate, B, Cl⁻ and Gd are enriched in STP effluent compared to natural waters and they may help trace the presence of wastewater in water bodies. However, none of them, taken individually, is a highly reliable tracer in the Hérault watershed. The Gd anomaly is a random signature of wastewater, particularly in small communities, and its absence in water does not mean an absence of contamination by wastewater. Other potential wastewater tracers such as B and Cl⁻ are ubiquitous in water where they are derived from both wastewater inputs and natural sources (evaporite rocks, sea spray recycling). However, the respective contributions of the different sources of candidate tracers have

been roughly assessed using Sr/Ca, B/Sr and Cl⁻/B ratios. Including these ratios in a multitracer approach (using Gd*, NO₃⁻, Cl⁻, B, Sr/Ca, B/Sr and Cl⁻/B) was necessary, in this geologically complex region, to show that two tributaries (the Thongue and the Peyne Rivers) and wells W15 and W16 were significantly contaminated by wastewater during a winter low flow period. A few other wells (W4a, W5, W6, W12 and W14) probably had a moderate degree of contamination, as suggested by the presence of one or more tracers.

Acknowledgements

This study has benefited from the financial support of the “Conseil Général de l’Hérault”, the “Institut Languedocien de l’Eau et de l’Environnement (IFR ILEE)” and the French Ministry of Ecology (Programme PNE-TOXII, ENIMED Project). Marion Rabiet has benefited from a Ph.D. grant from the French Ministry of Research. Thanks are due to S. Van-exte, K. Parra and M.-A. Cordier for their analytical assistance.

References

- Barth, S., 1997. Application of boron isotopes for tracing sources of anthropogenic contamination in groundwater. *Water Res.* 32, 685–690.
- Bau, M., Dulski, P., 1996. Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. *Earth Planet. Sci. Lett.* 143, 245–255.
- Buerge, I.J., Poiger, T., Müller, M.D., Buser, H.R., 2003. Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters. *Environ. Sci. Technol.* 37, 691–700.
- Carrikers, N.E., Brezonik, P.L., 1978. Sources, levels, and reactions of boron in Florida waters. *J. Environ. Qual.* 7, 516–522.
- Clara, M., Strenn, B., Kreuzinger, N., 2004. Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: investigation on the behavior of carbamazepine in wastewater treatment during groundwater infiltration. *Water Res.* 38, 947–954.
- De Baar, H.J.W., Brewster, P.G., Bacon, M.P., 1985. Anomalies in rare earth distributions in seawater: Gd and Tb*. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 1961–1969.
- Elbaz-Poulichet, F., Seidel, J.L., Othoniel, C., 2001. Occurrence of an anthropogenic gadolinium anomaly in river and coastal waters of Southern France. *Water Res.* 36, 1102–1105.
- Elbaz-Poulichet, F., Seidel, J.L., Devez, A., Van-Exter, S., Casellas, C., Voltz, M., Andrieux, P., 2003. Dynamic and origin of trace elements in a Mediterranean river (la Peyne): relations to lithology, discharge and agricultural practices. IAHS-AISH Publication 278, 410–416.
- Haskin, L.A., Haskin, M.A., Frey, F.A., Wideman, T.R., 1968. Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earths. Origin and distribution of the elements. *Internat. Ser. Monog. Earth Sci.* 30, 889–912.

- Heberer, T., 2002. Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. *J. Hydrol.* 266, 175–189.
- Ionov, D., Savoyant, L., Dupuy, C., 1992. Application of the ICP-MS to trace element analysis of peridotites and their minerals. *Geostand. Newslett.* 16, 311–315.
- Kreuzinger, N., Clara, M., Strenn, B., Vogel, B., 2004. Investigation on the behaviour of selected pharmaceuticals in the groundwater after infiltration of treated wastewater. *Water Sci. Technol.* 50, 221–228.
- Kümmerer, K., 2001. Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources – a review. *Chemosphere* 45, 957–969.
- Kümmerer, K., Helmers, E., 2000. Hospital effluents as a source of gadolinium in the aquatic environment. *Environ. Sci. Technol.* 34, 573–577.
- Lazarova, V., Nicolai, M., Sheilds, P., Emsellem, Y., 2003. Aquifer recharge; the relevance of boron isotopes as an environmental tracer of recycled water. In: *Proceedings of the 4th International Symposium on Wastewater Reclamation and Reuse*, Mexico City, Nov. 12–14, CD-ROM.
- Lee, J.H., Byrne, R.H., 1992. Complexation of trivalent rare earth element (Ce, Eu, Gd, Tb, Yb) by carbonates ions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 295–302.
- Meybeck, M., 1986. Composition chimique des ruisseaux non-pollués de France. *Sci. Géol. Bull.* 150, 63–83.
- Möller, P., Paces, T., Dulsky, P., Morteani, G., 2002. Anthropogenic Gd in surface water, drainage system, and the water supply of the city of Prague, Czech Republic. *Environ. Sci. Technol.* 36, 2387–2394.
- Möller, P., Dulsky, P., Bau, M., Knappe, A., Pekdeger, A., Jarmersted, C.S., 2000. Anthropogenic gadolinium as a conservative tracer in hydrology. *J. Geochem. Explor.* 69–70, 409–414.
- Neal, C., Fox, K.K., Harrow, M., Neal, M., 1998. Boron in the major UK rivers entering the North Sea. *Sci. Total Environ.* 210/211, 41–51.
- Nozaki, Y., Lerche, D., Alibo, D.S., Tsutsumi, M., 2000. Dissolved indium and rare earth elements in three Japanese rivers and Tokyo bay: evidence for anthropogenic Gd and In. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 3975–3982.
- Petelet, E., Luck, J.M., Ben Othman, D., Negrel, P., Aquilina, L., 1998. Geochemistry and water dynamics of a medium-sized watershed. The Hérault, southern France. 1. Organisation of the different water reservoirs as constrained by Sr isotopes, major, and trace elements. *Chem. Geol.* 150, 63–83.
- Shabani, B.M., Akagi, T., Masuda, A., 1992. Preconcentration of trace rare-earth elements in seawater by complexation with bis(2-ethylhexyl) hydrogen phosphate and 2-ethylhexyl dihydrogen phosphate adsorbed on a C18 cartridge and determination by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chem.* 64, 737–743.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1996. *Aquatic Chemistry*, third ed. Wiley–Interscience, New York.
- Vengosh, A., Weinthal, E., Kloppmann, W., the BOREMED team, 2004. Natural boron contamination in Mediterranean groundwater. *Geotimes*, May 04. Available from: <www.geotimes.org/may04>.
- Williams, A.E., Lund, L.J., Johnson, J.A., Kabala, Z.J., 1998. Natural and anthropogenic nitrate contamination of groundwater in a rural community, California. *Environ. Sci. Technol.* 32, 32–39.
- Zessner, M., Voger, B., Clara, M., Kavka, G., Kroiss, H., 2003. Monitoring of influences on groundwater caused by infiltration of treated waste water. In: *Proceedings of the 4th International Symposium on Wastewater Reclamation and Reuse*, Mexico City, Nov. 12–14, CD-ROM.

ANNEXE 3 : POSTERS

POSTER n°1

Impact of wastewater in a medium-sized Mediterranean watershed.

Rabiet, M., Togola, A., Elbaz-Poulichet, F., Brissaud, F., Seidel, J.L., Budzinski, H.

SETAC Europe, Lille, France, Mai 2005.

IMPACT OF WASTEWATER DISCHARGE IN A MEDIUM-SIZED MEDITERRANEAN WATERSHED

M. Rabiet^a, A. Togola^b, F. Elbaz-Poulichet^a, F. Brissaud^a, J.L. Seidel^a and H. Budzinski^b
^aHydrosciences Montpellier, CC MSE, Université Montpellier II, 34095 Montpellier, France
^bLPTC, Université Bordeaux I, 351 Cours de la libération, 33405 Talence, France
 (E-mail : rabiet@msem.univ-montp2.fr)

INTRODUCTION

Wastewater (WW) contamination of water resource represents a serious contemporary concern, notably in Mediterranean region where the resource is likely to be limited. In spite of treatments applied in Sewage Treatment Plants (STPs), treated wastewater contains many microcontaminants (metals, pharmaceuticals...) which may contaminate resources tapped for drinking water. The aim of this study was to assess the consequences of unplanned water reuse in the Hérault watershed. Trace, major elements and pharmaceuticals were determined in surface, ground waters and STP effluents for two low water stages (February and July 2003).

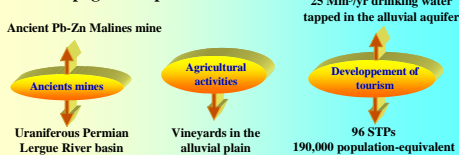
THE HERAULT WATERSHED

The Hérault watershed is located in southern France and drains a surface of 2500 km².

4 main geological units:

- (1) Granites and schists in the northern part;
- (2) Highly karstified Jurassic and Cretaceous limestones in the middle part;
- (3) Alluvial deposits composed of Tertiary and Quaternary sediments in the southern plain;
- (4) Triassic evaporite layers mainly gypsum and anhydrite in the western part of the basin.

Anthropogenic impact:



SAMPLING AND ANALYSIS

Water samples were collected in February and July 2003:

- in the Hérault River and its tributaries (23)
- in wells or springs supplying drinking water (30)
- in STP effluents (23)

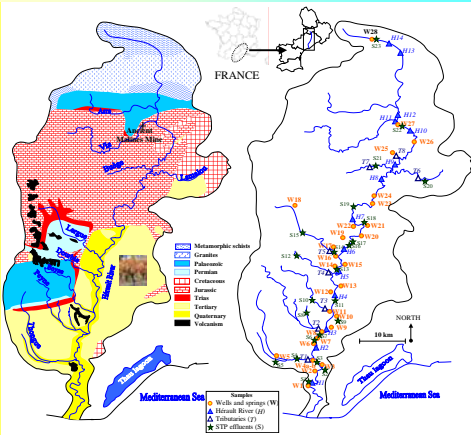
Average Hérault River discharge: in February 22 m³/s, in July 2003 2.6 m³/s

Major Elements by Capillary Ion Analyser (CIA)

Trace Elements by ICP-MS

Rare Earth Elements (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu) by ICP-MS after a preconcentration procedure

Caffeine by GC-MS with both extraction and purification procedure (Togola *et al.*, poster SETAC 2005) on 11 samples from April 2004 survey



ACKNOWLEDGEMENT

This study has benefited from a financial support of the "Conseil Général de l'Hérault", the "Institut Languedocien de l'Eau et de l'Environnement (IFR ILEE)" and the French Ministry of Ecology (Programme PNETOXII, ENIMED project). Thanks are due to S. Van-extér and M.-A. Cordier for their analytical assistance.

RESULTS AND DISCUSSION

Trace elements (Pb, Zn, As, Cu, B)

Pb-Zn: in July, increase of concentrations by a factor of 7 and 3 respectively in the Hérault River after the confluence with the Vis River → **Main Pb and Zn source: leaching of the Malines mines tailings located in the Vis River basin**

As: higher concentration in the North of the watershed → **Schists located in the North: natural source of As**

Cu: increase of concentrations by a factor of 4 in the alluvial plain. Very high concentration in T1 and T2 in February → **Use of Cu to protect vines against fungus disease**

Impact of WW discharges on Pb, Zn, As and Cu concentrations not observed because of high natural/anthropogenic background (mine drainage, mineralisation leaching and fungicides)

Boron (additive in detergents formulation):

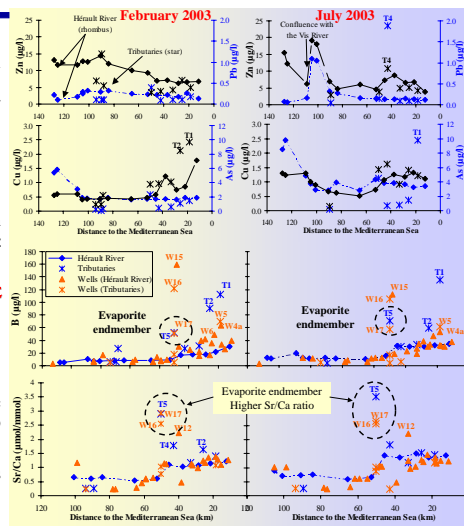
Presence of natural B in the Lergue River basin due to the dissolution of Triassic evaporites → **T5 and W17 = evaporite endmember (high Sr/Ca ratio characteristic of the evaporite influence)**

Higher concentration (than in evaporite endmember) in W15, W16, T1 and T2 is of anthropogenic origin

B (µg/l)	In STP effluents	In drinking waters	Water use contribution	Percentage
Average	423	27	396	93
STD	153	20	148	5

→ **93% of boron discharged by wastewater are of anthropogenic origin**

Strong impact of WW discharge on B concentration in groundwater and tributaries despite a natural boron contribution



Major elements (Cl, SO₄²⁻, NO₃⁻)

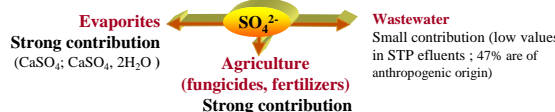
Cl: high concentration in wells and tributaries located in the alluvial plain



Cl (mg/l)	In STP effluents	In drinking waters	Water use contribution	Percentage
Average	87	25	61	74
STD	43	26	31	17

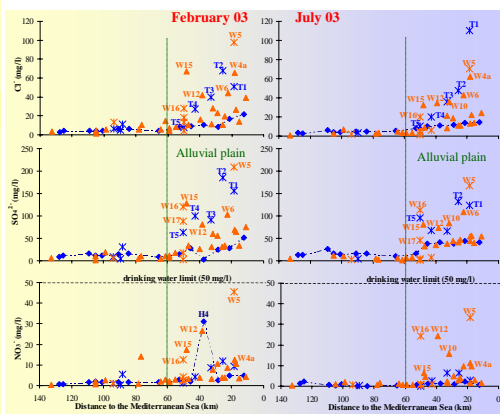
→ **74% of Cl⁻ discharged by wastewater are of anthropogenic origin**

SO₄²⁻: high concentration in wells and tributaries located in the alluvial plain



NO₃⁻: mainly of wastewater origin (vineyards do not require large amount of nitrate fertilizers)

Strong Impact of WW discharge on Cl⁻ and NO₃⁻ concentrations in groundwater and tributaries



Pharmaceuticals (Gadolinium and caffeine)

Gadolinium: gadopentetic acid (Gd(DTPA)²⁻) used as a contrast agent in Magnetic Resonance Imaging - conservative in water - not eliminated by STP treatments

Excess Gd identified by the Gd anomaly (Gd*): $Gd^* = Gd_n / (0.33 \times Sm_n + 0.67 \times Tb_n)$

In STP effluents, Gd* ranges between 1 and 291 → **systematic presence of excess Gd in STP effluents**

Significative positive Gd* in 4 sites (W4b, W15, T1 and T2) → **wastewater contamination**

No Gd* in the Hérault River:

February: high flow (20 m³/s) of the Hérault River (dilution)

July: creeks drying → STP effluents infiltrate or evaporate before reaching the river → **strategy of waste management in order to protect Hérault River swimming place**

Caffeine: present in beverages and in pharmaceutical preparations

Higher concentration in STP effluents (S3 and S15)

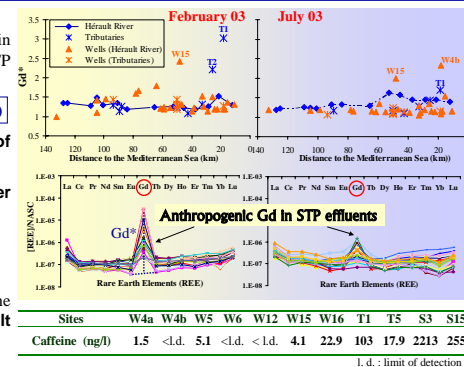
Detected in some wells and tributaries up to 103 ng/l in the Thongue River (T1)

Strong Impact of WW discharge on pharmaceuticals concentrations

Decrease of the Hérault River discharge from 22 to 2.6 m³/s between February and July 2003:

- Increase of Pb and Zn concentrations in the Hérault River
- Very slight increase of Cl⁻, B concentrations and Gd* in the Hérault River
- No variability of groundwaters quality

In spite of river discharge decrease, WW impact is weaker in summer than in winter



CONCLUSION

WW impact is clearly observed on B, NO₃⁻, Cl⁻ and pharmaceuticals concentrations in winter (Feb.) and summer low water stages (July) over the watershed

Groundwater and tributaries are more impacted by WW discharge than the Hérault River

Weaker WW impact in summer than in winter

WW not directly discharged in the Hérault River but in small creeks → partial WW infiltration in aquifers before reaching the river inducing mainly contamination of groundwater

POSTER n°2

Study of pharmaceutical substances in the case of a Mediterranean watershed

Togola, A., Rabiet, M., Elbaz-Poulichet, F., Budzinski, H.

SETAC Europe, Lille, France, Mai 2005.

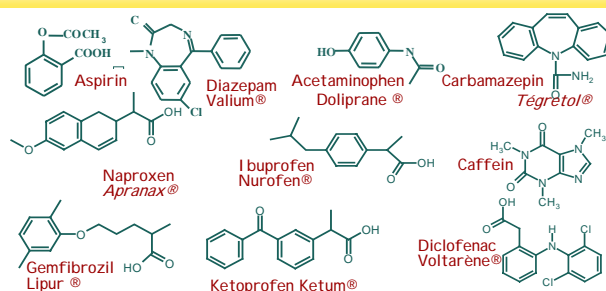
Contamination of various aquatic compartments by pharmaceutical substance application to a mediterranean watershed



TOGOLA A. (1), RABIET M. (2), ELBAZ-POULICHET F. (2), BUDZINSKI H. (1)
 (1) LPTC, University Bordeaux 1, 33405 Talence, France
 (2) Hydrosiences Montpellier, Université Montpellier II, 34095 Montpellier, France

INTRODUCTION

Beside principal common contaminants, new substances appear in the aquatic environment, such as pharmaceuticals, introduced largely via sewage treatment plant discharges. The work presented deals with the impact of sewage treatment plant (STP) effluent discharges on the water quality of the Hérault watershed. This basin, which is subjected to an intensive urbanization in its lower part, constitutes an important source of drinking water. On the other hand, it receives also the effluents of 58 STP corresponding to 104,000 population equivalents. Sampling campaign has been focused on wastewater, drinking water, and surface water in order to documenting the potential contamination especially by pharmaceutical substances with simultaneous analysis of other potential pollution tracers : majors elements trace elements and rare earth elements



PROTOCOLE OF EXTRACTION

Natural sample

Filteration on glass fiber filter (0,7µm pore size)

Adjustment to pH 2 with HCl solution

Conditioning of OASIS MCX 60 mg cartridges ethyl acetate, milliQ water (pH 2)

Sample deposition; drying under vacuum

Elution

4 ml ethyl acetate; 4 ml ethyl acetate- acetone (50:50 v:v)

4 ml ethyl acetate- acetone (50:50 v:v) with NH4OH (3%)

Evaporation under nitrogen

GC-MS injection for neutral compounds

Incubation with MSTFA (30 µl, 35 min. at 65°C)

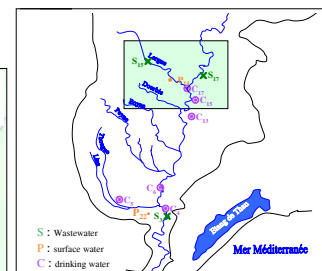
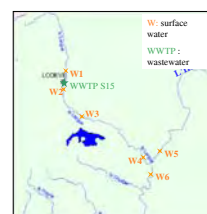
GC-MS injection for acidic compounds

	tap water (l)	surface water (l)	wastewater (0,5l)
amitryptiline	0,7	2,2	3,4
aspirine	0,2	2,1	7,8
cafeine	1,5	2,5	14,3
carbamazepine	0,8	1,4	11,6
clenbuterol	0,6	0,3	2,0
diazepam	0,4	1,4	6,9
nordiazepam	0,4	1,4	6,9
diclofenac	0,9	0,7	4,5
doxepine	0,7	2,1	8,3
gemfibrozil	0,1	0,3	1,6
ibuprofene	0,0	0,1	2,4
imipramine	0,7	1,2	6,9
ketoprofene	0,3	0,7	5,8
naproxene	0,1	1,0	3,1
paracetamol	5,3	8,5	17,5
salbutamol	0,6	0,5	3,9
terbutaline	0,6	0,3	3,5

SAMPLING

Sampling campaign has been focused on sewage treatment plant effluent(S), drinking water (C), and surface water (P) all along Hérault watershed

In the same time, we have followed the impact of a sewage treatment plant on the Lergue River, one of the main tributaries of the Hérault River .



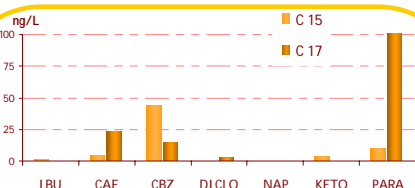
OTHER ANALYSIS

Majors Elements by Capillary Ion Analyser (CIA)

Trace Elements by ICP-MS

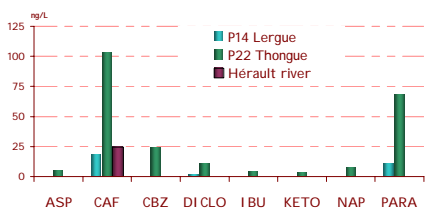
Rare Earth Elements (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu) by ICP-MS after a preconcentration procedure

RESULTS



Contamination of drinking water:

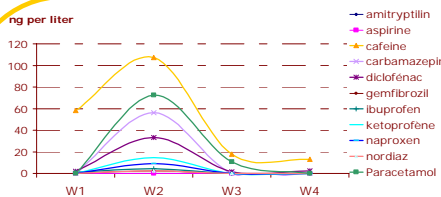
Some pharmaceuticals (especially caffeine, carbamazepin and paracetamol) have been found in drinking water.



Contamination of surface water:

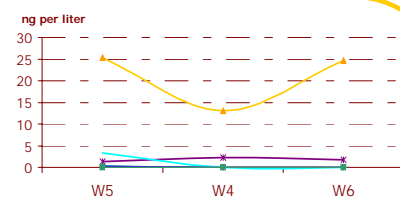
In the Hérault River, and their main tributaries, the Lergue and Thongue Rivers, some pharmaceuticals have been found.

The Thongue River seems to be the more contaminated medium, especially by NSAIDs (non sterodiens anti-inflammatoire drugs).



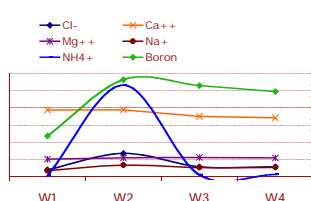
Contamination of the Lergue River

Input of STP effluent (W2) is very significant in the river but there is a quick dilution (factor 5) in the firsts km (W3 and W4).



Contamination of Hérault River by Lergue

Considering the upstream contamination level of Hérault (W5), input from Lergue (W4) doesn't increased the pharmaceutical concentrations downstream (W6).



Elements analysis:

Some elements like NH_4^+ and Cl^- show same behaviour as pharmaceuticals Others like Ca^{2+} and Mg^{2+} seem to be not influenced by the STP tributary Results for boron, in comparison with others show weak dilution and so degradation phenomena for other compounds.

CONCLUSIONS

Contamination of medium:

Some pharmaceuticals, especially carbamazepine, caffeine, paracetamol and diclofenac have been found in the Hérault River and main tributaries

Contamination of drinking water:

Pollution some drinking water by drugs, confirmed by Element traces analysis (cf Rabet, poster SETAC n° 1485) have been shown.

Interest of multi-elementary analyses is proved in understanding contaminations causes and where they are come from.

POSTER n°3

L'anomalie de Gadolinium (Gd) dans les effluents de station d'épuration et l'environnement aquatique – Cas du bassin versant de l'Hérault.

M. Rabiet, F. Brissaud, A. Togola, J.-L. Seidel, H. Budzinski, F. Elbaz-Poulichet, 2005

Colloque "Risques sanitaires et écologiques des résidus de médicaments dans les eaux - Rapprocher Science et décision, présentation poster, Montpellier, 16-17 juin 2005.

L'anomalie de Gadolinium (Gd) dans les effluents de station d'épuration et l'environnement aquatique

Cas du bassin versant de l'Hérault

M. Rabiet^a, F. Brissaud^a, A. Togola^b, J.-L. Seidel^a, H. Budzinski^b, F. Elbaz-Poulichet^a

^aHydroSciences Montpellier, UMR 5569, Université Montpellier II, 34095 Montpellier, France

^bLPTC, Université Bordeaux 1, 351 Cours de la libération, 33405 Talence, France

rabiet@msem.univ-montp2.fr



Introduction

En raison de ses propriétés magnétiques, le Gadolinium (Gd), complexé avec un ligand organique, est utilisé depuis le début des années 80 comme **agent de contraste** en Imagerie par Résonance Magnétique (IRM). Il est injecté au patient qui va subir une IRM et est complètement excrété via le système urinaire dans les 24 heures qui suivent. Ce complexe très stable dans l'eau, n'est pas éliminé par les traitements appliqués dans les stations d'épuration (STEP). Il est donc rejeté dans l'environnement aquatique via les eaux usées. Non toxique sous forme complexée, le gadolinium permet de tracer la présence ou la réutilisation d'eaux usées dans l'environnement aquatique.

Objectifs

Caractériser le Gd anthropique dans les eaux usées traitées et les eaux du bassin versant de l'Hérault et sa relation avec la présence de substances pharmaceutiques

Caractérisation du Gd anthropique

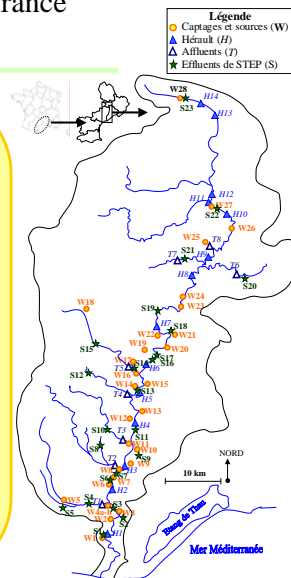
L'anomalie positive de Gd (Gd*), caractérisant le Gd anthropique, est identifiable sur le profil normalisé des Terres Rares (REE). Elle est calculée suivant : $Gd^* = Gd_N / (0.33 \times Sm_N + 0.67 \times Tb_N)$

Le bassin versant de l'Hérault

Le Bassin Versant (BV) de l'Hérault draine une surface de 2550 km². Les alluvions récentes de l'Hérault (situées dans la partie sud du BV) constituent une ressource largement exploitée (24.2 Mm³/an) pour l'alimentation en eau potable du département. La proximité de Montpellier induit une urbanisation croissante de la vallée de l'Hérault qui est équipée de 96 STEP correspondant à 196.000 équivalent-habitants.

Méthodologie

- Prélèvement d'échantillons en sortie de 23 stations d'épuration, dans 31 captages communaux ainsi que dans l'Hérault (14) et ses affluents (8), répartis sur l'ensemble du BV de l'Hérault en février et juillet 03
- Analyse des terres rares (Rare Earth Element) par ICP-MS après une préconcentration des échantillons
- Analyse des substances pharmaceutiques par GC-MS après extraction et purification (au LPTC, université Bordeaux 1)



RESULTATS ET DISCUSSION

Effluents de station d'épuration

En février : Présence d'une anomalie positive de Gd dans la majorité des effluents de STEP (20/23)

$$1.6 < Gd^* < 369$$

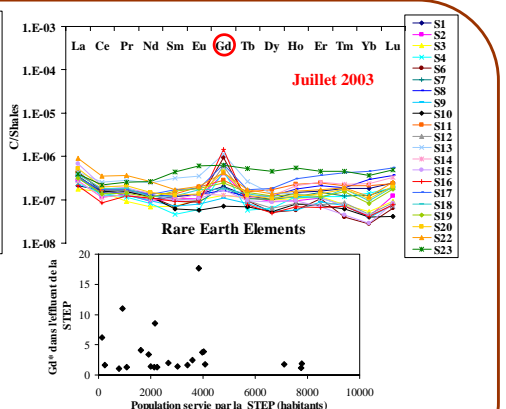
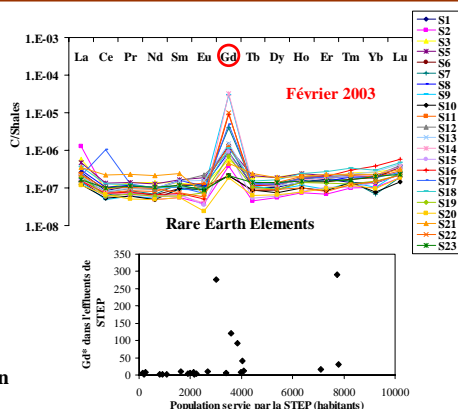
→ Gd* = 369 correspond à un excès de Gd anthropique de 1053 pmol/l

En juillet : Forte décroissance de Gd* dans les effluents des mêmes STEP (9 positifs/22)

$$1.05 < Gd^* < 17$$

Hypothèses émises :

- diminution des actes d'IRM en période estivale ?
- dilution plus importante dans les STEP en raison d'une population plus importante (touristes) ?
- dégradation photochimique du complexe ? (hypothèse peu vraisemblable étant donné son comportement très stable)

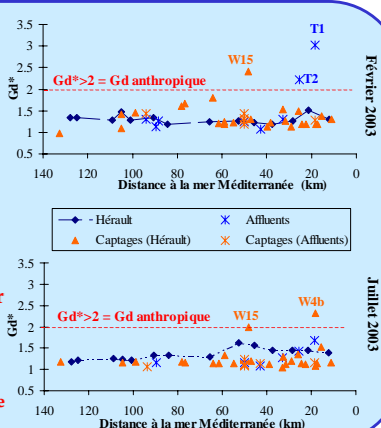


Pas de corrélation entre le nombre d'habitants et Gd*

→ caractère très aléatoire de Gd* dans les effluents de petites STEP

Environnement aquatique

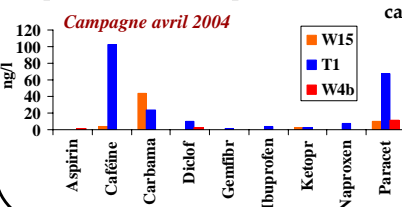
Présence d'une anomalie de Gd anthropique dans 2 affluents de l'Hérault, la Thongue (T1) et la Peyne (T2) ainsi que dans 2 captages communaux, Le Pouget (W15) en février et juillet et St-Thibéry (W4b) en juillet



Contamination significative par les eaux usées de T1, T2 ainsi que deux captages communaux (W4b et W15)

Contamination confirmée par l'analyse de Cl⁻, B et NO₃⁻

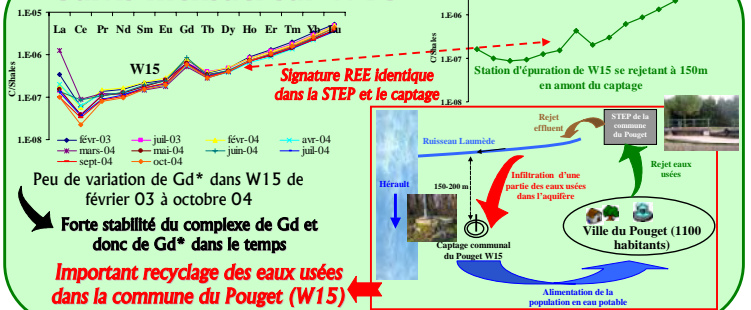
Substances pharmaceutiques



Présence significative de substances pharmaceutiques dans T1, W4b et W15 notamment la caféine (stimulant), la carbamazépine (anti-épileptique) et le paracétamol (analgésique)

Contamination par des substances pharmaceutiques des sites ayant présenté une anomalie de Gd (février et/ou juillet 2003 pour T1, W15 et W4b, avril 2004 pour W15)

Suivis mensuel sur W15



Peu de variation de Gd* dans W15 de février 03 à octobre 04

Forte stabilité du complexe de Gd et donc de Gd* dans le temps

Important recyclage des eaux usées dans la commune du Pouget (W15)

CONCLUSION

- Présence significative mais aléatoire de Gd* dans les STEP de communes rurales
- Détection permanente ou épisodique de Gd* dans 2 affluents de l'Hérault et 2 captages communaux indiquant une contamination significative par les eaux usées
- Peu de variation de Gd* sur le captage W15 indiquant la stabilité du complexe anthropique ainsi que la présence d'un important recyclage des eaux usées dans cette même commune
- Les sites ayant présenté une anomalie en Gd* (février ou juillet 2003) montrent une contamination significative par des substances pharmaceutiques (avril 2004)

REMERCIEMENTS

Cette étude a bénéficié d'un support financier du Conseil Général de l'Hérault (CG34), de l'Institut Languedocien de l'Eau et de l'Environnement (IFR ILEE) ainsi que du Ministère Français de l'Ecologie (Programme PNETOXII projet ENIMED). Je remercie aussi vivement S. Van-Exter et M.-A. Cordier pour leur assistance technique au laboratoire.

POSTER n°4

Le cycle urbain de l'eau.

Rabiet, M.

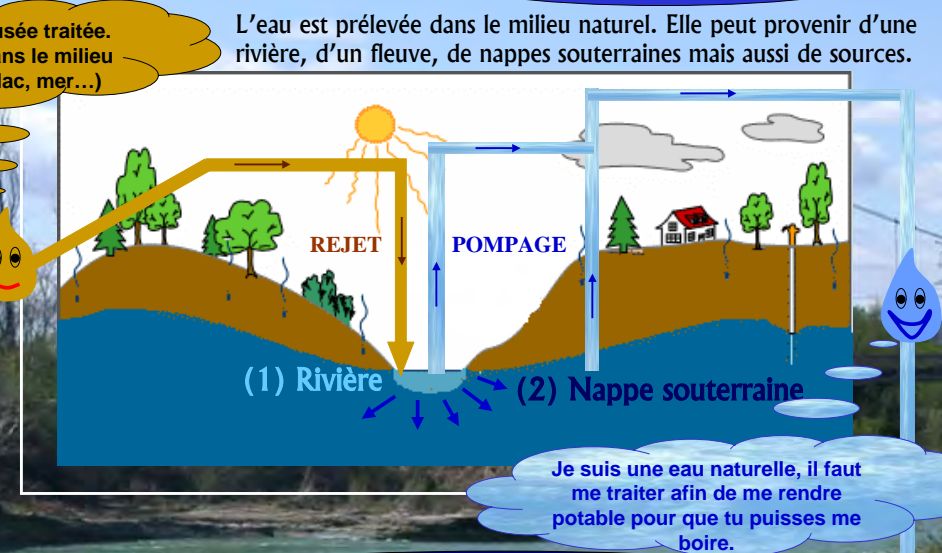
Fête de la science 2004

**Poster destiné au jeune public (visible sur
www.hydrosciences.fr/download/poster_rabiet.ppt)**

LE CYCLE URBAIN DE L'EAU



DÉPART (1) D'OU VIENT L'EAU DU ROBINET?



(4) QUE DEVIENT L'EAU APRÈS UTILISATION?



Tu m'as utilisée et me voilà devenue une eau usée. Il faut me nettoyer avant de me rejeter dans l'environnement !!!

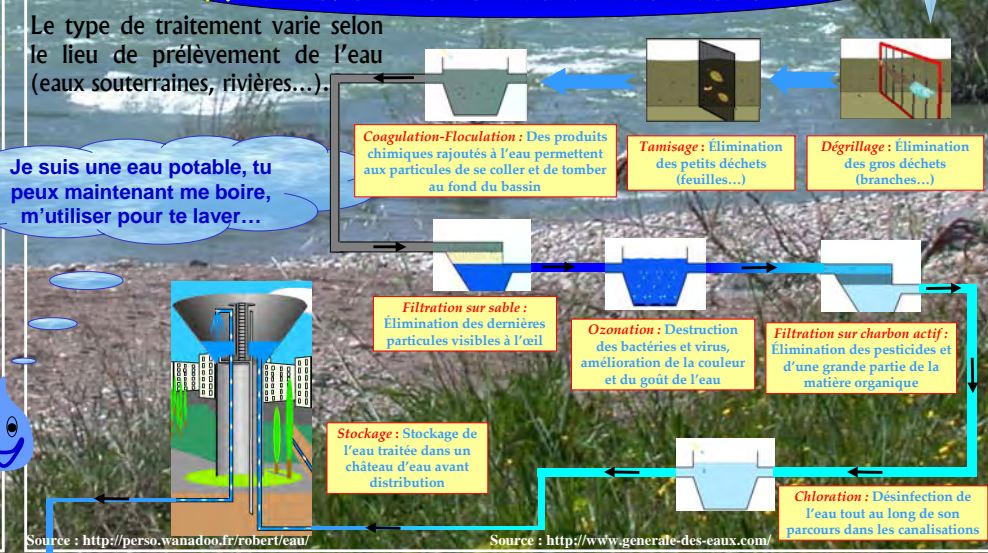
(3) QUELS SONT LES USAGES DE L'EAU À LA MAISON?



- Un verre d'eau : 15-50 cl
- Chasse d'eau : 10-12 l

- Douche : 30-80 l
- Bain : 150-200 l
- Se laver les dents : 1-2 l
- Lave-vaisselle : 2,5-40 l
- Lave-linge : 80-120 l
- Arrosage du jardin : 17 l/m²

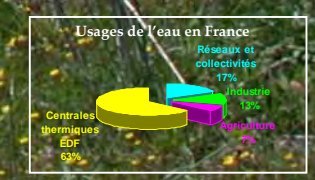
(2) TRAITEMENT DE L'EAU POUR LA RENDRE POTABLE



Je suis une eau potable, tu peux maintenant me boire, m'utiliser pour te laver...

Petit QUIZZ

- Q1 : Lili pèse 55 kg. Quelle quantité d'eau contient elle?
(a) 18,5 kg (b) 28,5 kg (c) 38,5 kg
- Q2 : Quel est le pourcentage d'eau douce sur la planète?
2,15 % eau douce glacée
0,65% eau douce non glacée
Eau salée 97%
- Q3 : Quel volume d'eau consomme un européen par jour ?
(a) 30 litres (b) 200 litres (c) 700 litres
- Q4 : Quel volume d'eau consomme un africain par jour ?
(a) 30 litres (b) 200 litres (c) 700 litres
- Q5 : Quel volume d'eau consomme un américain par jour ?
(a) 30 litres (b) 200 litres (c) 700 litres
- Q6 : Combien de pays dans le monde connaissent une pénurie sérieuse en eau ?
(a) 20 (b) 40 (c) 80
- Q7 : Combien de personnes dans le monde sont atteints d'une maladie liée à l'eau ?
(a) 2,3 millions (b) 23 millions (c) 2,3 milliards
- Q8 : Combien de personnes dans le monde n'ont pas accès à l'eau potable ?
(a) 17 millions (b) 170 millions (c) 1,7 milliards
- Q9 : Un robinet qui fuit pendant 1 an représente :
(a) 10-25 m³ (b) 35-50 m³ (c) 70-85 m³
- Q10 : A quelle heure de la journée faut il arroser son jardin ?
(a) 12h (b) 16h (c) 20h



Réponses : Q1c-Q3b-Q4a-Q5c-Q6b-Q7c-Q8c-Q9b-Q10c



POSTER n°5

Le traçage des eaux usées

Rabiet, M.

Fête de la science 2005

Poster ayant reçu le deuxième prix du jury au concours des posters pour la fête de la science 2005 (visible sur www.hydrosciences.fr)

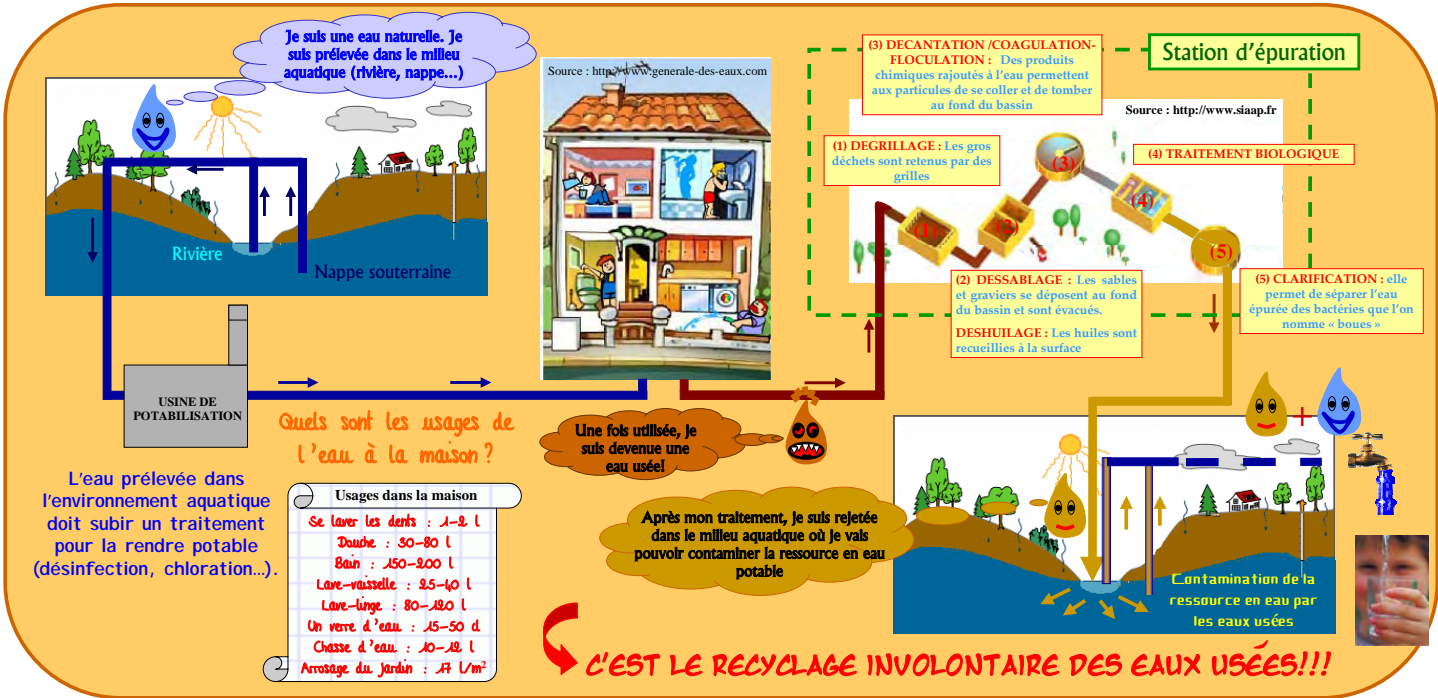
LE TRAÇAGE DES EAUX USÉES



Comment identifier la présence d'eaux usées dans le milieu naturel ?



LE CYCLE URBAIN DE L'EAU : QU'EST CE QUE C'EST ?



Malgré les traitements subis, les eaux usées contiennent des micropolluants!! Ces micropolluants sont des indices de contamination!!

LE GADOLINIUM: UN INDICE DE TAILLE !!

Le gadolinium (Gd) est un élément chimique utilisé sous forme complexée pour améliorer le contraste en Imagerie par Résonance Magnétique (IRM). Il est injecté au patient subissant l'IRM qui va l'excréter par ses urines. Ce composé est très stable et n'est pas éliminé par les stations d'épuration.

Ah!! Ce pic sur le profil des terres rares, c'est une anomalie de Gd. Plus la taille du pic est importante, plus il y a du Gd anthropique dans les eaux usées!!

Et dans les eaux potables ?

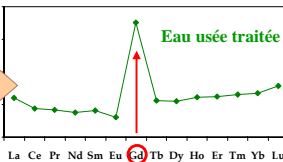


Cependant le Gd peut être naturellement présent dans les eaux. Alors, comment détecte-t-on le Gd anthropique ?

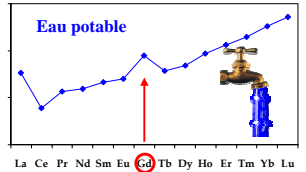
Le Gd fait partie d'un groupe qui s'appelle les terres rares. C'est un groupe homogène de 15 éléments qui réagissent de la même façon dans les eaux !

Pour identifier le Gd anthropique dans les eaux, il faut analyser la série entière des terres rares. On parlera de profil des terres rares.

Dans les eaux usées :



Profil des terres rares dans une eau usée traitée



EUREKA!! La détection de cette anomalie dans l'eau potable est l'indice de la présence d'eaux usées !!

POUR CONCLURE ...



L'eau est précieuse. Le recyclage involontaire des eaux usées contamine une ressource en eau déjà limitée.



RESUME:

L'objectif de cette étude est d'évaluer la contamination par les eaux usées de la ressource en eau d'un bassin versant méditerranéen, le bassin de l'Hérault (Sud de la France). Deux campagnes de prélèvements des eaux de surface, de captages et d'effluents de stations d'épuration, ont été réalisées sur l'ensemble de la zone en février et juillet 2003. L'étude de la composition chimique des effluents a permis de sélectionner des traceurs potentiels des eaux usées (anomalie de Gd, bore, chlorures...). Cependant, ces traceurs sont ubiquistes dans les eaux du bassin, où ils peuvent être apportés par la lithologie, les embruns maritimes ou encore la viticulture. En tenant compte de ces différentes contributions, nous avons pu identifier des contaminations par les eaux usées dans les deux affluents les plus au sud de l'Hérault ainsi que dans plusieurs captages d'eau potable. L'étude des variations saisonnières entre février et juillet 2003 indique que, malgré les faibles débits des rivières en été, l'impact des rejets d'eaux usées est moins marqué durant cette période. Ces observations sont attribuées aux stratégies de rejet, qui visent à ne pas déverser les effluents de stations d'épuration directement dans le fleuve mais à proximité, dans des fossés ou petits ruisseaux. Afin de mieux préciser les contaminations mises en évidence, un suivi mensuel a été effectué de février 2004 à janvier 2005 sur les sites présentant des indices de contamination. Nous avons montré que les eaux souterraines étaient vulnérables aux apports d'eaux usées lors de la recharge de l'aquifère, c'est-à-dire en période de fortes précipitations. De plus, la contribution des eaux usées a été estimée entre 20 et 40% dans deux captages selon la période. Enfin, des substances pharmaceutiques ont été détectées sur ces sites confirmant les apports d'eaux usées observés et reflétant l'impact du recyclage des eaux en terme de contaminations pharmaceutiques.

Wastewater contaminations of the water resource in a Mediterranean watershed – Major, trace and rare earth elements study

ABSTRACT:

The main objective of this study is to evaluate the wastewater contamination of the water resource in a Mediterranean watershed, the Hérault River basin (South of France). Two surveys of surface and ground waters (wells supplying drinking water) and of wastewater treatment plant (WWTP) effluents were achieved in February and July 2003. The chemistry of WWTP effluents allowed to select some potential tracers (PT) of wastewater contamination (Gd anomaly, boron, chloride...). However, these PT are ubiquitous in the Hérault watershed waters where they can be supplied by the lithology (in particular by evaporites present in the western area), sea spray (proximity of the Mediterranean Sea) or agriculture (mainly vineyards). Taking into account the different contributions, the presence of wastewater was identified in two tributaries of the Hérault River and in few wells. The seasonal variability observed between February and July 2003 shows that the wastewater impact is less significant in summer, in spite of a strong decrease of river flow. This can be explained by a particular discharge strategy, which aims to dispose wastewater not directly in the river, but at proximity, in small creeks or ditches. A monthly monitoring was achieved from January 2004 to February 2005 on sites exhibiting clues of wastewater contaminations. We have shown that the groundwaters are vulnerable to wastewater contamination during recharge periods, i.e. period characterised by high precipitations. Moreover, the wastewater contribution was estimated to about 20-40% in two wells. Finally, pharmaceuticals were detected in these sites, confirming wastewater contaminations and reflecting the recycling impact as regards pharmaceuticals contamination.

Discipline: Terre solide : géodynamique des enveloppes supérieures, paléobiosphère

Mots clés : Anomalie de gadolinium - Bassin versant Méditerranéen – Bore – Contamination - Eaux usées – Hérault – Station d'épuration – Terres rares - Traçage naturel

Laboratoire Hydrosociences Montpellier, UMR 5569, CC MSE, Université Montpellier II,
Place E. Bataillon, 34095 Montpellier cedex 5