

Mémoire de fin d'études

Master 2 Ecosystèmes et Anthropisation

Empreinte métallique sur la tête du bassin versant de l'Ariège

Focus sur l'étude de suivi des teneurs en arsenic
en Haute-Ariège

Iris Pérez Salvà



Campagne 26 mai 2021 | station Baladrar | ©Iris Pérez Salvà

Maitre de stage
Laurent Palfner

Tuteur académique
Arnaud Elger

Structure d'accueil

Agence de l'Eau Adour-Garonne, Mission Surveillance et Réseau
90 Rue du Férétra, 31078 Toulouse Cedex 4

Période de réalisation du stage

Du 15 février 2021 au 15 août 2021

Table des matières

Table des illustrations.....	1
Résumé	1
Abstract	1
Table des abréviations	2
Glossaire.....	4
1. Introduction.....	6
1.1. Les Agences de l'eau	6
1.2 L'Agence de l'eau Adour-Garonne	6
1.1. Le contexte, les enjeux et le secteur d'étude concerné.....	9
2. Matériels et méthodes	12
3. Résultats.....	15
4. Discussion	22
4.1. Discussion des premiers résultats	22
4.2. Discussion sur le suivi de la qualité de l'eau.....	26
5. Conclusion	30
5.1. Conclusions et perspectives.....	30
5.2. Retour d'expérience.....	31
6. Bibliographie.....	34
7. Annexes.....	38
Annexe 1	38
Annexe 2	38
Annexe 3	39
Annexe 4	40
Annexe 5	41
Annexe 6	42
Annexe 7	43
Annexe 8	43

Table des illustrations

Figure 1 : A) Les sept grands bassins de la France métropole (Guide de l'eau s.d.). B) Territoires des délégations de l'Agence de l'Eau Adour-Garonne (Geo Data - Data Gouv, s.d.).....	7
Figure 2 : Frise chronologique représentant la durée de l'étude de suivi de l'arsenic en Haute Ariège et la durée de mon stage.	8
Figure 3 : Schéma de la zone d'étude avec les cours d'eau et les canaux (le sens d'écoulement des cours d'eau et des canaux est indiqué à l'aide des flèches bleues et noires), les frontières de l'Espagne, la France et l'Andorre sont indiquées ainsi que les anciennes mines de Puymorens, les deux bassins administratifs (AG et RM&C) et le lac de Lanoux.	11
Figure 4 : Localisation des stations de suivi mixte (ponctuel et passif) et de suivi uniquement ponctuel, des anciennes mines de fer et du canal de Verdier.	13
Figure 5 : A) Méthode ex situ : flacons de prélèvement ponctuel d'eau sur l'Estorador le 26 mai 2021. B) Méthode in situ : dispositif DGT sur la station Ariège le 22 juillet 2021.	13
Figure 6 : Concentrations en arsenic total (en $\mu\text{g/L}$) sur les différentes stations. La ligne en rouge représente le seuil réglementaire pour l'AEP (10 $\mu\text{g/L}$).	16
Figure 7 : Concentrations en arsenic total (en $\mu\text{g/L}$) sur les stations Entrée Canal et Sortie Canal sans dérivation des eaux de l'Ariège (en haut) et avec dérivation (en bas). La ligne en rouge représente le seuil réglementaire pour l'AEP (10 $\mu\text{g/L}$).....	16
Figure 8 : Concentrations en arsenic total (en $\mu\text{g/L}$) sur les stations Entrée Canal (A) et Sortie Canal (B). La période sans dérivation des eaux de l'Ariège est encadrée en rouge.	17
Figure 9 : Evolution de la température de l'eau ($^{\circ}\text{C}$) et de l'oxygène dissous (mg/L) sur les stations Entrée Canal (A) et Sortie Canal (B). La période sans dérivation des eaux de l'Ariège est encadrée en rouge.....	17
Figure 10 : ACPn des concentrations en arsenic et en fer ainsi que des paramètres « terrain » (cf. cercle de corrélations avec les variables sur la Figure 11). L'axe horizontal représente 58% de l'information totale. L'axe vertical représente 18%. A) Diagramme de dispersion des points entre les différentes stations. B) Diagramme de dispersion des points selon les mois au cours de la période octobre 2020 – mai 2021.	18
Figure 11 : Cercle des corrélations montrant la projection des différents paramètres de l'ACPn dans le plan factoriel (l'image a été modifiée avec le logiciel Inkscape pour dégager les étiquettes superposées).	18
Figure 12 : Matrice de corrélation des variables relatives aux concentrations en arsenic, aux concentrations en fer et aux paramètres « terrain ». Plus le cercle est grand et foncé, plus le coefficient de corrélation (ρ) est fort, le bleu correspondant aux corrélations positives, le rouge aux négatives. Les corrélations significatives sont marquées d'une étoile rouge.	19
Figure 13 : Représentation de la concentration en arsenic total ($\mu\text{g/L}$) en fonction de la température de l'eau ($^{\circ}\text{C}$). La courbe bleue représente une régression loess (la Locally Estimated Scatterplot Smoothing ou régression locale est une méthode non paramétrique qui combine plusieurs modèles de régression multiple et qui ajuste localement la courbe (Stats direct, s.d)).	19
Figure 14 : Représentation de la concentration en arsenic total ($\mu\text{g/L}$) en fonction de l'oxygène dissous (mg/L) (A) et en fonction des concentrations en fer ($\mu\text{g/L}$) (B). La courbe bleue représente une régression loess (idem Figure 13).	20
Figure 15 : Concentrations en arsenic total ($\mu\text{g/L}$) quantifiées par échantillonnage ponctuel (en rouge) et par échantillonnage passif (en bleu) entre octobre 2020 et mars 2021. (© laboratoire Peirene-eau) 21	21
Figure 16 : Spéciation de l'arsenic sur les stations Baladrar et Ariège (aval STEU). Concentrations en arsenic V (en rouge) et en arsenic III (en bleu) en $\mu\text{g/L}$. Le cercle en bleu correspond à la période de fonte des neiges. (© laboratoire Peirene-eau)	21

Figure 17 : Répartition sur les différentes stations des concentrations moyennes en arsenic total quantifiées par échantillonnage ponctuel (encadrées en noir) et dosées sur les mousses aquatiques (encadrées en vert, le code couleur correspond aux grilles SEQ-eau pour les micropolluants minéraux sur les bryophytes). Les concentrations moyennes en arsenic total (échantillonnage ponctuel) à la sortie du Canal avec et sans dérivation de l'Ariège sont représentées (respectivement en vert et en rouge). (© laboratoire Peirene-eau).....	22
Figure 18 : Vue éclatée d'un DGT (©Peirene-eau).....	39
Figure 19 : Schéma exemplaire des fluctuations des concentrations en arsenic (courbe bleue) et exemple de quantification via un suivi mixte (échantillonnage ponctuel avec les carrés bleus et échantillonnage passif avec les traits horizontaux bleus) (©Peirene-eau).	39
Figure 20 : A) Diffusive gradients in thin-film (DGT) device and mechanisms (Li et al., 2018) B) Modèle à partir de la première loi de Fick permettant de calculer la concentration C dans le milieu d'exposition (©Peirene-eau).	40
Figure 21 : Résultats des analyses du CD 66 sur des mousses aquatiques sur le Carol à l'aval de la confluence avec le canal de Verdier et sur l'Ariège à l'Hospitalet-près-l'Andorre entre 2018 et 2019. Le code couleurs correspond aux grilles SEQ-eau pour les micropolluants minéraux sur bryophytes (cf. figure ci-dessous).	40
Figure 22 : Grilles du Système de l'évaluation de la qualité de l'eau des cours d'eau (SEQ-eau) en relation aux micropolluants minéraux sur bryophytes (en µg/g de poids sec).	41
Figure 23 : Etudes sur lesquelles sont basées les grilles SEQ-eau pour l'évaluation de la qualité de l'eau des cours d'eau en relation aux micropolluants minéraux sur bryophytes (entouré en bleu pour l'arsenic) (Agences de l'eau, Ministère de l'Environnement & Université de Metz, 1998).	41
Figure 24 : Représentation des stations de suivi de l'étude arsenic, des anciennes mines de Puymorens, du canal de Verdier, des entités hydrogéologiques (référentiel BDLISA V2) et de la pédologie andorraine.	42
Figure 25 : Délimitation des zones à risque de fond géochimique élevé en éléments trace pour le département de l'Ariège (BRGM, 2012).....	42
Figure 26 : Représentation des concentrations en ammonium (NH ₄ mg/L) sur les stations Amont STEU, Ariège (aval STEU) et à l'entrée du Canal de Verdier entre octobre 2020 et mars 2021 (©Peirene-eau).	43

Résumé

Des analyses menées sur des mousses aquatiques en 2018 et 2019 mettent en évidence des teneurs variables et notables en arsenic sur le Canal de Verdier, en Haute Ariège (France). Ainsi, la DREAL Occitanie est alertée et décide de mener avec l'Agence de l'Eau Adour-Garonne (AEAG) une étude afin d'objectiver les résultats obtenus tout en tentant de faire la part des choses. D'une part, entre les apports naturels liés au fond géochimique riche en arsenic, d'autre part d'une pollution potentielle pouvant provenir de la station d'épuration du Pas de la Case et enfin des apports venant de l'ancienne mine de fer de Puymorens. Cette étude menée pendant une année hydrologique (oct. 2020 à oct. 2021) entre la DREAL, l'AEAG et le laboratoire Pereine-eau de l'Université de Limoges se caractérise par deux méthodes d'échantillonnage complémentaires. D'une part, via la méthode classique de prélèvements d'échantillons d'eau et d'autre, via la méthode qui utilise les échantillonneurs passifs intégratifs (EIP). Ces deux méthodes combinées permettent d'affiner la quantification d'un élément ubiquiste et mobile comme l'arsenic dans l'eau. Mon stage au sein du service Mission Surveillance et Réseau de l'AEAG, s'inscrit dans cette étude de suivi de micropolluants en Haute Ariège. Ainsi, j'ai choisi de présenter une partie de mon stage qui a consisté en l'analyse de données concernant les résultats disponibles de l'analyse chimique des échantillons d'eau et des EIP, suivi d'une discussion des résultats obtenus. Ensuite, j'ai mené une réflexion sur les avantages et les limites d'une surveillance mixte (combinaison des méthodes classique et EIP) et DCE compatible pour le suivi des pollutions métalliques. Enfin, j'ai présenté un retour d'expérience avec une explication des autres activités et thématiques que j'ai pu développer pendant mon stage.

Abstract

Analyzes on aquatic mosses in 2018 and 2019 highlight variable and notable arsenic levels on the Canal de Verdier, in Haute Ariège (France). Afterwhile, the DREAL Occitanie was alerted and decided to conduct a study with the Agence de l'Eau Adour-Garonne (AEAG) in order to objectify the results obtained and all in all trying to put things in perspective. On the one hand, between the natural contributions linked to the geochemical background rich in arsenic, on the other hand a potential pollution that may come from the Pas de la Casa wastewater treatment plant and finally the contribution from the old mine of iron of Puymorens. This study, carried during a hydrological year (October 2020 to October 2021) between the DREAL, the AEAG and the Pereine-eau laboratory of the University of Limoges is characterized by two complementary sampling methods. On the one hand, by the classical method of sampling water and on the other, by using integrative passive samplers (IPS). These two combined methods ensure a more realistic quantification of an ubiquitous and mobile element such as arsenic in the water. My internship in the Mission Surveillance et Réseau service of the AEAG falls within this study of micropollutants monitoring in Haute Ariège. I have chosen to present a part of my internship which consisted in the data analysis concerning the available results of the chemical analysis of the water samples and the IPSs with a following discussion of the results. Besides, I have made a reflection on the advantages and the limits of a mixed monitoring (a combination of the classical methods and IPS) and DCE compatible for the monitoring of metallic pollution. Finally, I have presented a feedback of my internship with an explanation of the other activities and themes that I have been able to develop.

Table des abréviations

ACPn : Analyse en composantes principales normée

AEAG: Agence de l'Eau Adour-Garonne

AEP : Alimentation en eau potable

AERMC: Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse

AG: Adour-Garonne

ARS : Agence régionale de la santé

As: Arsenic

BV : Bassin Versant

CD 66: Conseil Départemental des Pyrénées Orientales

Cndaspe: Commission nationale de la déontologie et des alertes en matière de santé publique et d'environnement

Copil : Comité de pilotage

DCE : Directive Cadre sur l'Eau

DGT: *Diffusive Gradient in Thin film*

EC50 : Concentration efficace médiane

EDF: Electricité de France

EDL: Etat des lieux

EIP: Echantillonneurs intégratifs passifs

ETM: Eléments trace métalliques

Fe : Fer

LQ : Limite de quantification

MA : moyenne annuelle

MES: Matières en suspension

mTU : Unité toxique maximale

NQE : Norme de Qualité Environnementale

PDM: Programme de mesures

POCIS: *Polar Organic Chemical Integrative Sampler*

RCS: Réseau de contrôle de surveillance

SDAGE : Schéma directeur d'aménagement et de gestion des eaux

STEU : Station de traitement des eaux usées

sTU : Somme des unités toxiques

Glossaire

Biodisponibilité : La biodisponibilité désigne une fraction d'une substance ayant la possibilité d'être absorbée et d'être utilisée par le métabolisme d'un organisme vivant (aquaportal.com).

Diffusive Gradient in Thin film (DGT): Le dispositif de gradient de diffusion en couche mince (DGT) est composé d'un support plastique, sur lequel sont disposés successivement une phase fixante (résine), un hydrogel de diffusion et un gel de polycarbonate (Annexe 3). Il permet l'extraction et la concentration in situ des métaux dissous "labiles". (aquaref.fr)

Directive Cadre sur l'Eau (DCE) : C'est une directive du Parlement européen et du Conseil adoptée le 23 octobre 2000 (2000/60/CE) pour une politique globale communautaire dans le domaine de l'eau (eur-lex.europa.eu).

Echantillonneurs intégratifs passifs (EIP): ce sont des dispositifs qui permettent la diffusion et la sorption des contaminants d'intérêt sur ou dans l'échantillonneur passif (résultats intégratifs dans le temps) (librairie.ademe.fr)

Etat des lieux (EDL) : C'est un diagnostic du territoire du bassin réalisé tous les 6 ans par le comité de bassin. Ce diagnostic est basé sur 2 éléments : l'état des eaux et les pressions significatives (ou activités à l'origine de sa dégradation) (sdage-sage.eau-loire-bretagne.fr)

Etat chimique : L'état chimique d'une masse d'eau de surface est déterminé via la comparaison des concentrations en polluants avec les normes de qualité environnementale (NQE). Il est bon lorsque les concentrations en polluants ne dépassent pas les NQE. (legifrance.gouv.fr)

Etat écologique : L'état écologique est l'expression de la qualité de la structure et du fonctionnement des écosystèmes aquatiques associés aux eaux de surface. (legifrance.gouv.fr)

Fond géochimique : ce sont les teneurs en éléments trace métalliques, métalloïdes et minéraux mesurées dans un sol naturel en dehors de toute perturbation anthropique (infoterre.brgm.fr).

Fraction labile : Le métal labile représente la somme du métal libre et du métal faiblement lié à des ligands minéraux et organiques. Ce métal étant faiblement lié, il est susceptible de redevenir libre et donc biodisponible à court terme. ([Louis et al., s.d.](#)).

Limite de quantification (LQ): D'après la directive 2009/90/CE du 31 juillet 2009, la limite de quantification LQ est un multiple donné de la limite de détection pour une concentration de l'analyte qui peut raisonnablement être déterminée avec un degré d'exactitude et de précision acceptable. La limite de quantification peut être calculée à l'aide d'un étalon ou d'un échantillon appropriés, et peut être obtenue à partir du point le plus bas sur la courbe d'étalonnage, à l'exclusion du témoin (eur-lex.europa.eu).

Masse d'eau : Une masse d'eau est définie comme « une portion de cours d'eau, canal, aquifère, plan d'eau ou zone côtière homogène. Il s'agit d'un découpage élémentaire des milieux aquatiques destinée à être l'unité d'évaluation de la directive cadre sur l'eau 2000/60/CE » (data.eaufrance.fr).

Norme de Qualité Environnementale (NQE): Les concentrations de polluants dans le milieu sont comparées à une Norme de Qualité Environnementale définie dans le cadre de la DCE (2000/60/EC). C'est la « concentration d'un polluant ou d'un groupe de polluants dans l'eau, les sédiments ou le biote qui ne doit pas être dépassée, afin de protéger la santé humaine et l'environnement ». (substances.ineris.fr)

Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS): Les Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS) sont des EIP applicables aux molécules hydrophiles telles que les contaminants organiques. (projetamperes.cemagref.fr)

Préleveurs automatiques : c'est un outil qui aspire l'eau à analyser pour remplir un ou plusieurs flacons et analyser ensuite la qualité de l'eau en laboratoire sur un échantillon moyen ou sur les échantillons individuels selon les objectifs visés (valeur moyenne ou pollutogramme). (graie.org)

Programme de mesures : Associés aux SDAGE, ce sont les actions opérationnelles à réaliser pour atteindre les objectifs des SDAGE au niveau de chaque bassin (gesteau.fr).

Réseau de contrôle de surveillance (RCS): Il est destiné à évaluer l'état général des eaux et à suivre les changements à long terme de l'état des eaux suite à des changements d'origines naturelle ou anthropique. Il est constitué de sites pérennes répartis sur l'ensemble du territoire.

Schéma directeur d'aménagement et de gestion des eaux (SDAGE): Ce sont les "plans de gestion" des eaux encadrés par la DCE. C'est un plan de gestion fixé sur 6 ans pour atteindre le bon état écologique et chimique des eaux. Le SDAGE actuel couvre la période 2016 – 2021. C'est le comité de bassin, une assemblée composée d'une représentation large des acteurs de l'eau, qui pilote l'élaboration du SDAGE du bassin (gesteau.fr).

Somme des unités toxiques (sTU) : c'est un indice qui permet d'estimer la toxicité de chaque groupe de pesticide (herbicides, fongicides, insecticides) dans un mélange. Cette toxicité est estimée pour les espèces modèles *Daphnia magna*, pour les invertébrés et diverses algues vertes pour les microorganismes ([Brosed, 2016](#)).

Spéciation : Spéciation désigne la forme chimique et structurale sous laquelle se trouve un élément métallique (dictionnaire-environnement.com)

Ubiquiste : Les ubiquistes sont des substances à caractère persistant et sont bioaccumulables (eau-rhin-meuse.fr)

Unité toxique maximale (mTU): c'est un indice qui permet d'estimer la toxicité du pesticide le plus toxique dans un mélange. L'estimation est basée sur les mêmes espèces modèles que pour le sTU ([Brosed, 2016](#)).

1. Introduction

1.1. Les Agences de l'eau

En France, la gestion de l'eau est fondée sur quatre grandes lois (Annexe 1). La loi sur l'eau de 1964 (loi n° 64 - 1245) a notamment créé les « Agences de l'eau » pour lutter contre la pollution et préserver les milieux aquatiques. La gestion de l'eau en France est définie non pas par des limites administratives (région ou département) mais par les limites hydrographiques des principaux fleuves (Rhône, Garonne, Seine, Loire etc.). Six Agences de l'eau divisent le territoire de la métropole en grands bassins distincts (Figure 1 A)). Les Agences sont des établissements publics administratifs sous la double tutelle du Ministère chargé de la Transition Ecologique et Solidaire et du Ministère des finances. Elles perçoivent des redevances auprès de tous les usagers de l'eau suivant les principes de « pollueur-payeur » et de « utilisateur-payeur » (« l'eau paye l'eau »). Ces redevances vont ensuite permettre de financer des projets qui contribuent à la reconquête du « bon état des eaux » sous la forme d'aides financières apportées aux collectivités, aux acteurs économiques (industriels, agriculteurs...) et aux associations (Les agences de l'eau, s.d.).

Au niveau européen, la politique de gestion de l'eau est encadrée par la Directive Cadre Européenne sur l'eau (DCE) (Directive n° 2000/60/CE). La DCE a pour but d'harmoniser la gestion de l'eau à l'échelle européenne et engage chaque Etat membre dans un objectif de protection et de reconquête de la qualité des eaux et des milieux aquatiques à l'horizon 2015 (pouvant être repoussé à 2021 voire 2027) (Blard-Zakar & Debuf , 2021). En France, ce sont les SDAGE et les PDM associés qui définissent les objectifs et les mesures à prendre pour atteindre le bon état chimique et écologique des eaux (Annexe 2).

1.2 L'Agence de l'eau Adour-Garonne

L'Agence de l'eau Adour-Garonne s'occupe de la gestion de l'eau dans le grand sud-ouest de la France. Sa circonscription géographique s'étend sur 118 000 km², ce qui correspond à 1/5 du territoire métropolitain avec 400 km de côtes, trois estuaires et des zones naturelles et forestières remarquables (Pyrénées, Massif-Central, Landes) (Agence de l'Eau Adour-Garonne, 2017). Le bassin comprend 117 000 km de réseau hydrographique répartis sur les sous-bassins versants de l'Adour, de la Garonne, de la Dordogne, du Tarn, du Lot, de la Charente ainsi que sur les cours d'eau côtiers charentais et aquitains (Agence de l'Eau Adour-Garonne, 2017). Ce territoire accueille 7,5 millions d'habitants et il est fortement marqué par

une évolution des pratiques agricoles avec une augmentation des grandes cultures et une diminution de l'élevage. En parallèle, le tissu industriel historique (chimie lourde, industrie du cuir, du textile et du papier, métallurgie...) s'est fortement réduit tandis que les industries de pointe (électronique et aéronautique) se sont développées (Agence de l'Eau Adour-Garonne, 2017). L'Agence possède 3 délégations (Figure 1 B)) réparties sur 5 sites en charge des interventions locales et elle rassemble un effectif total de 250 agents (« L'organigramme de l'agence », s.d.).

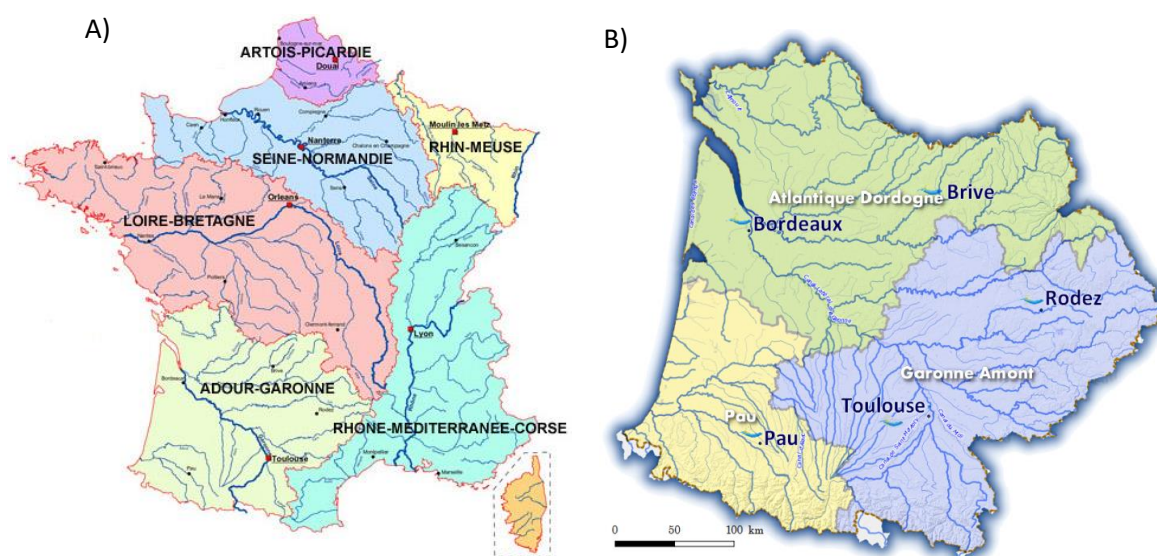


Figure 1 : A) Les sept grands bassins de la France métropole (Guide de l'eau s.d.). B) Territoires des délégations de l'Agence de l'Eau Adour-Garonne (Geo Data - Data Gouv, s.d.).

Initiée en 1970, la surveillance de la qualité des milieux aquatiques s'est accrue au cours des années 2000 en lien avec l'application de la DCE qui a marqué un tournant décisif dans la stratégie de surveillance (nouveaux milieux investigués, mise en place du réseau de contrôle de surveillance, essor du suivi des indicateurs biologiques). La surveillance de la qualité et l'évaluation de l'état des eaux au sein de l'Agence de l'eau Adour-Garonne est assurée par la Mission Surveillance et Réseau (MSR). Cette équipe a pour objectif principal d'organiser et de déployer la stratégie de surveillance nécessaire pour répondre aux exigences réglementaires (DCE, directive nitrates). En d'autres mots, cette équipe surveille la qualité des milieux aquatiques (cours d'eau, lacs, estuaires, littoral et eaux souterraines), valorise les données qui en sont issues et pilote des études pour approfondir les connaissances sur ces milieux et les différentes pressions qui s'y exercent. C'est au sein de cette équipe que j'ai réalisé mon stage.

Durant mon stage, je me suis focalisée sur une étude pilotée par la MSR concernant le suivi des concentrations en arsenic, principalement dans les eaux superficielles, sur la haute vallée de l'Ariège. Comme le montre la Figure 2 ci-dessous l'étude a débuté 4 mois avant mon arrivée en stage à l'Agence.

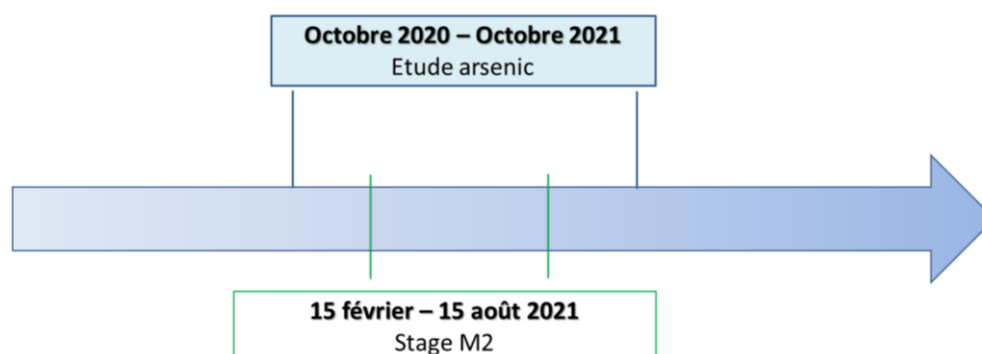


Figure 2 : Frise chronologique représentant la durée de l'étude de suivi de l'arsenic en Haute Ariège et la durée de mon stage.

Le contexte de cette étude trouve son origine dans un signalement auprès de la commission nationale de la déontologie et des alertes en matière de santé publique et d'environnement (CnDAspe). En effet, cette commission a reçu le 07 avril 2020 un signalement indiquant que des mesures effectuées dans le secteur de la haute Ariège faisaient « état d'une augmentation importante et rapide depuis 10 ans de la teneur en certains métaux et singulièrement en arsenic, substance détectée dans ce canal alimentant le Carol » (le Préfet des Pyrénées Orientales, courriel, 24 juillet 2020). Dans ce cadre, les services de l'Etat et l'Agence ont proposé de mettre en œuvre une étude sur une année hydrologique complète afin d'objectiver et de quantifier les flux d'arsenic sur le secteur concerné. Cette étude à maitrise d'ouvrage Agence, implique l'Agence et la DREAL Occitanie pour toutes les étapes de terrain (prélèvements et mesures de débits) et le laboratoire Pereine-eau de l'Université de Limoges pour toute la partie analytique de laboratoire.

Le suivi de cette étude est assuré par un comité de pilotage (Copil) comprenant des représentants des organismes impliqués (Direction Départementale des Territoires (DDT 09), Syndicat Mixte d'Aménagement des Rivières du Val d'Ariège (Symar Val d'Ariège), Conseil Départemental de l'Ariège (CD 09), Fédération de pêche de l'Ariège (APPMA 09), Université de Limoges, DREAL Occitanie, AEAG). De plus, il convient de noter également que dans un souci de transparence totale, l'Agence s'est engagée auprès de la CnDAspe à partager et présenter l'ensemble des résultats obtenus avec tous les acteurs espagnols, andorrans et français concernés par cette problématique.

Le présent mémoire s'organise de la manière suivante :

- La présentation des enjeux, du contexte et de la zone d'étude et le contexte fera l'objet de la première partie,
- la méthode et la stratégie d'échantillonnage déployée pour le suivi des concentrations seront décrites dans la deuxième partie,
- l'analyse et discussion des résultats disponibles feront respectivement l'objet d'une troisième et d'une quatrième partie,
- le cinquième volet de ce mémoire sera consacré à une réflexion sur les avantages et les limites d'une surveillance DCE compatible pour le suivi des pollutions métalliques,
- enfin ce rapport se terminera par une conclusion, incluant mon retour d'expérience de ce stage.

1.1. Le contexte, les enjeux et le secteur d'étude concerné

Dans les années 60, EDF a édifié un barrage sur le cours d'eau du Carol au niveau du lac du Lanoux (Pyrénées Orientales). Depuis cette date, l'eau du Carol est transférée depuis le lac du Lanoux dans la rivière Ariège (changement de bassin versant) et est turbinée pour produire de l'électricité (Figure 3). Les eaux ainsi transférées sont compensées au m³ près par une dérivation partielle des eaux de l'Ariège vers le Carol via le canal souterrain de Verdier en aval du village de Porté-Puymorens. C'est donc un double transfert inter-bassins versants (Carol-Sègre et Ariège) à bilan quantitatif théoriquement nul (puisque le prélèvement du Lanoux est compensé au m³ près). C'est aussi un transfert inter-bassins administratifs, entre les agences de l'eau Adour-Garonne et Rhône-Méditerranée et Corse (RM&C).

Depuis les années 2000, des soupçons d'apports toxiques (métaux et ammonium) sont émis du côté du département des Pyrénées Orientales vis-à-vis des arrivées d'eau du Canal de Verdier qui dérive les eaux de la rivière Ariège issues du Pas de la Case en Andorre vers le Carol. En fait, cette suspicion locale remonte bien plus tôt, à la création du canal dans les années 1960. Diverses études avaient montré que la qualité de l'eau venant du canal était plus dégradée que celle du Carol. Depuis les améliorations mises en œuvre au niveau de la station d'épuration du Pas de la Case en 1979, la situation vis-à-vis des matières organiques est beaucoup plus satisfaisante.

En 2018 et 2019, le Conseil Départemental des Pyrénées Orientales a diligenté deux analyses de métaux sur des mousses aquatiques (bryophytes). Les résultats interprétés avec

les grilles du SEQ-eau ont mis en évidence des teneurs variables et notables en arsenic (entre 18 et 49 mg/g de matière sèche, cf. Annexe 4). Ce sont ces résultats d'analyses qui ont fait l'objet du signalement et qui ont conduit la cNDAspe à saisir et alerter le directeur de la DREAL tout en lui demandant quelles suites il comptait donner à ces observations.

Considérant que le constat de la situation décrite ci-avant était fragile (2 mesures et sur 2 périodes hydrologiques différentes), il a semblé opportun à la DREAL et à l'AEAG de mener une étude afin d'objectiver les résultats obtenus tout en tentant de faire la part des choses. D'une part, entre les apports naturels liés au fond géochimique riche en arsenic (BRGM, 2012), d'autre part d'une pollution potentielle pouvant provenir de la station d'épuration du Pas de la Case et enfin des apports venant de l'ancienne mine de fer de Puymorens. Il convient de signaler que le Carol s'écoule vers l'Espagne et que l'enjeu eau potable majeur se trouve à Puigcerda, très en aval de l'arrivée du canal de Verdier dans le Carol. De plus, des enjeux ponctuels locaux identifiés par l'ARS des Pyrénées-Orientales (par exemple au captage de la douane andorrane, sans lien apparent avec les anciennes mines mais soupçonné d'être contaminé en arsenic) ou identifiés par la DDTM pour 11 dérivations d'irrigations agricoles, et d'abreuvement aussi, entre la sortie du canal de Verdier et l'Espagne (le Préfet des Pyrénées Orientales, courriel, 24 juillet 2020).

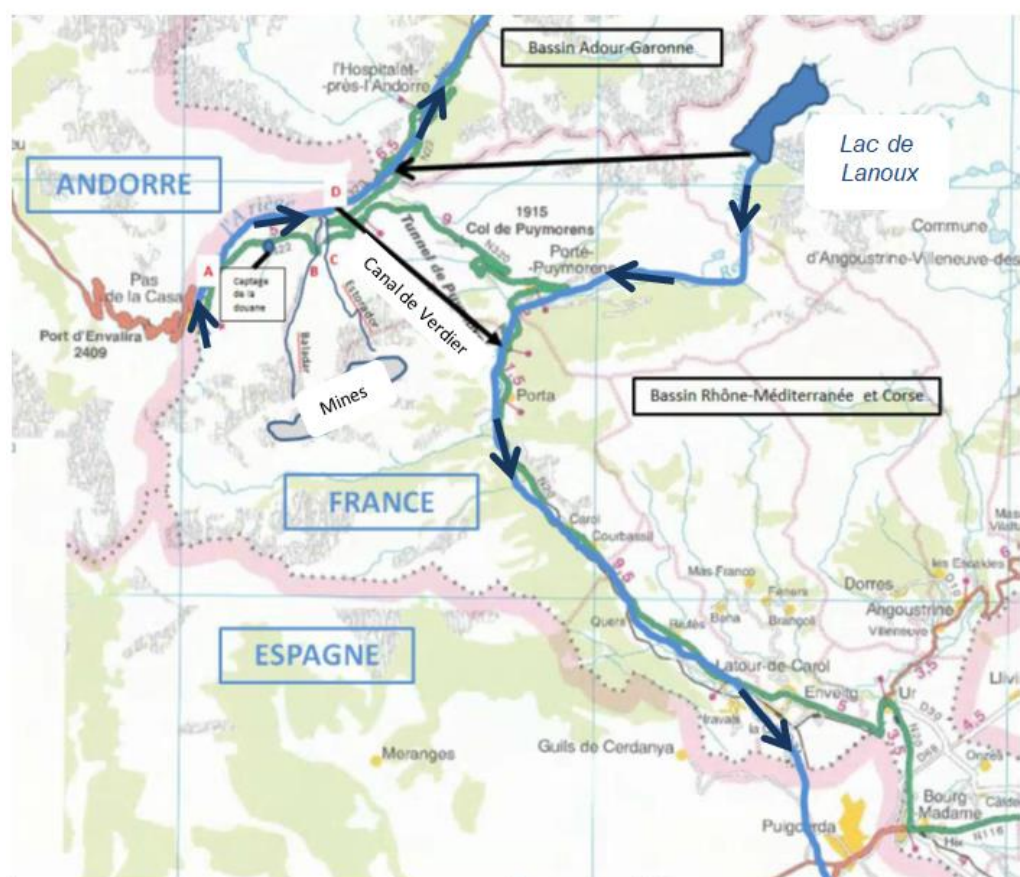


Figure 3 : Schéma de la zone d'étude avec les cours d'eau et les canaux (le sens d'écoulement des cours d'eau et des canaux est indiqué à l'aide des flèches bleues et noires), les frontières de l'Espagne, la France et l'Andorre sont indiquées ainsi que les anciennes mines de Puymorens, les deux bassins administratifs (AG et RM&C) et le lac de Lanoux.

Pour bien comprendre et cerner les objectifs et les hypothèses de l'étude, il est important de préciser la chimie de l'arsenic. L'arsenic est un métalloïde ubiquiste qui existe dans l'environnement sous deux états red-ox : en milieu d'aérobic (oxydant) il sera sous forme d'As^V et il aura de fortes interactions avec des phases porteuses comme les oxyhydroxydes de fer (Fe^{III}). En conséquence, l'As^V sera immobilisé au niveau des dépôts d'oxyhydroxydes dans les sédiments. Au contraire, en milieu anoxique (réducteur), les oxyhydroxydes vont se dissoudre libérant l'As fixé et celui-ci va se réduire en As^{III}. L'As^{III} est la forme labile et donc potentiellement biodisponible de l'arsenic. Les concentrations en As labile dépendent fortement des conditions environnementales incluant la conductivité et le pH, l'oxygène dissous dans l'eau, la température et les concentrations en Fe (Kumari *et al.*, 2016). Ceci se traduit par une fluctuation importante des concentrations en une période de temps relativement courte (cf. Figure 19 en Annexe 3 « Contamination réelle »). De plus, des variations saisonnières influant sur la température et le niveau de l'eau pourraient avoir des effets importants sur les concentrations et la spéciation de l'As dû à des changements dans la quantité et la répartition du biota intégrateur d'As (Kumari *et al.*, 2016).

Dans cette étude, ce sont les fluctuations des concentrations et la spéciation de l'As qui ont déterminé la stratégie d'échantillonnage. En effet, pour quantifier l'As labile et pour prendre en compte sa variabilité dans le temps, l'échantillonnage ponctuel classique est inadapté (4 à 12 prélèvements annuels en fonction du réseau de suivi). D'où le besoin de réaliser un suivi mixte qui combine un échantillonnage à pas de temps resserré du type *ex situ* (ponctuel) et une méthode d'échantillonnage passive du type *in situ* (échantillonneurs intégratifs passifs ou DGT). Le déploiement des DGT sur les sites de l'étude permet d'estimer une concentration moyenne sur la période d'exposition (cf. Figure 19 en Annexe 3), ce qui est particulièrement intéressant pour le suivi des métaux dont les concentrations fluctuent de façon importante dans le temps, comme cela peut être le cas de l'As.

Afin d'expliquer l'augmentation des concentrations en arsenic mises en avant par les résultats des mesures effectuées par le CD 66, les hypothèses suivantes ont été émises par le laboratoire Pereine-eau en lien avec l'AEAG :

- Il y aurait un effet "fonte des neiges" avec un relargage accentué des métaux et métalloïdes dans l'eau sur cette période (d'après le laboratoire Pereine-eau qui a

observé ce phénomène en Limousin, le même phénomène a lieu avec l'aluminium avec un pic au printemps)

- L'As est remobilisé en conditions anoxiques par son comportement redox, avec une possible intervention de microorganismes, ce qui peut entraîner de fortes variations des teneurs en As dans l'eau au cours de l'année hydrologique
- Le Fe étant une phase porteuse de l'As, les deux éléments fluctuent de façon similaire au cours du temps (d'après le laboratoire Pereine-eau lors d'une étude en cours d'eau de tête de BV sur l'ex-Limousin au contexte géologique similaire),
- De plus, les anciennes mines de Fe de Puymorens pourraient être susceptibles de contribuer aux apports en As dans l'eau, se trouvant à proximité du Baladrar qui alimente l'Ariège en rive droite (Figure 3)
- Le canal de Verdier capte les eaux de l'Ariège et traverse la montagne du côté du tunnel du Puymorens. Ses parois ne sont pas étanches donc en absence de dérivation de l'Ariège, les eaux de drainage du massif atteignent le canal et y circulent. Ces eaux, susceptibles d'être chargées en As (étant donné le fond géochimique) peuvent apporter une quantité non négligeable d'As dans l'eau circulant dans le canal, pouvant ainsi expliquer l'augmentation des concentrations détectées à la sortie du canal
- Le dosage sur des bryophytes ne serait pas adapté pour le suivi de la contamination de l'arsenic.

2. Matériels et méthodes

Les matériels et méthodes utilisés ont été définis par le laboratoire Pereine-eau en lien avec l'AEAG. Ainsi, dans le but de vérifier les hypothèses, les stations de suivi et le type de suivi (uniquement ponctuel ou mixte avec ponctuel + DGT) ont été identifiées (cf. Figure 4 pour la localisation des stations et le type de suivi). Les stations sont les suivantes :

- sur l'Ariège les stations Amont STEU et Aval STEU, elles se trouvent au niveau du Pas de la Case et sont limitrophes avec la Principauté d'Andorre et permettent d'encadrer la STEU,
- La station Carol, elle se trouve sur le Carol en amont de la sortie du canal et permet de contrôler ce qui circule avant la confluence avec le canal,
- Le captage de la douane (eaux souterraines) est aussi contrôlé bien que l'eau captée ne soit pas destinée à la consommation humaine,

- Les stations Baladrar, Estorador et Exergue permettent d'encadrer les anciennes mines de fer de Puymorens,
- Les stations Entrée canal (sur l'Ariège en amont de la dérivation du canal) et Sortie canal encadrent le canal de Verdier.

Les stations sont suivies sur une année hydrologique (octobre 2020 – octobre 2021) pour prendre en compte l'éventuelle saisonnalité des concentrations en As. Le plan d'échantillonnage permettra d'objectiver s'il existe une contamination à l'As et de tracer l'origine et la circulation de l'As sur le secteur de l'étude.

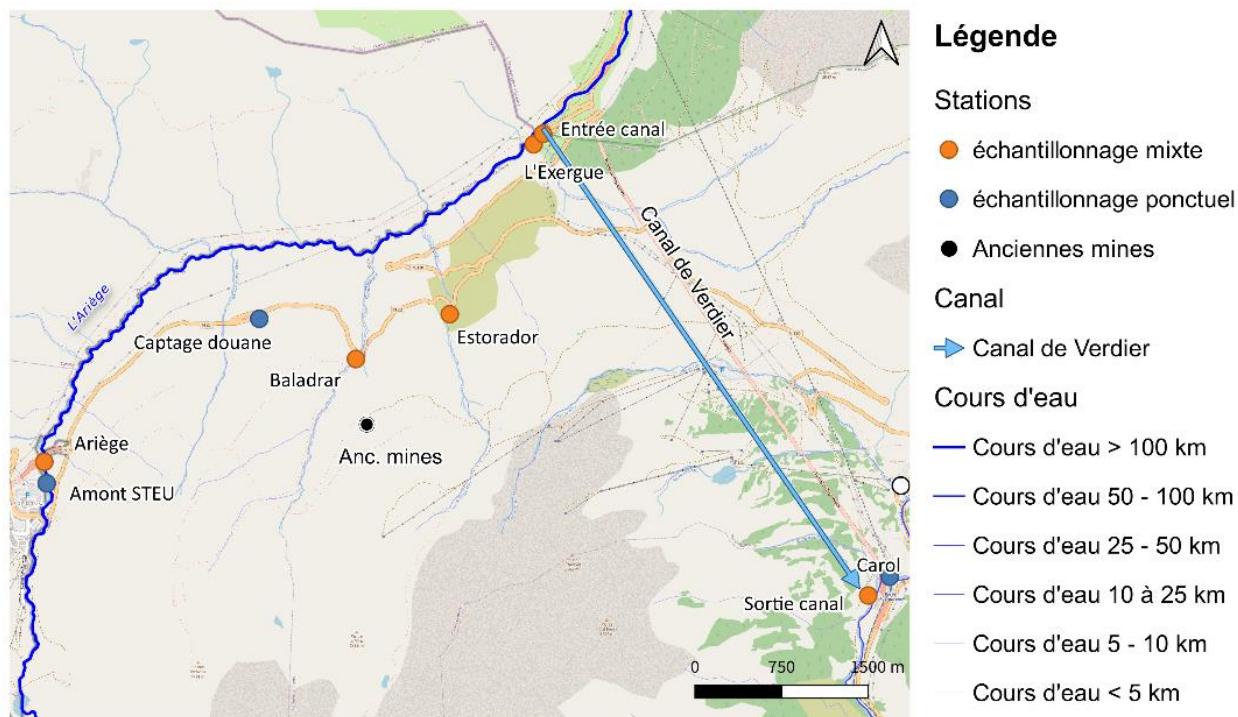


Figure 4: Localisation des stations de suivi mixte (ponctuel et passif) et de suivi uniquement ponctuel, des anciennes mines de fer et du canal de Verdier.

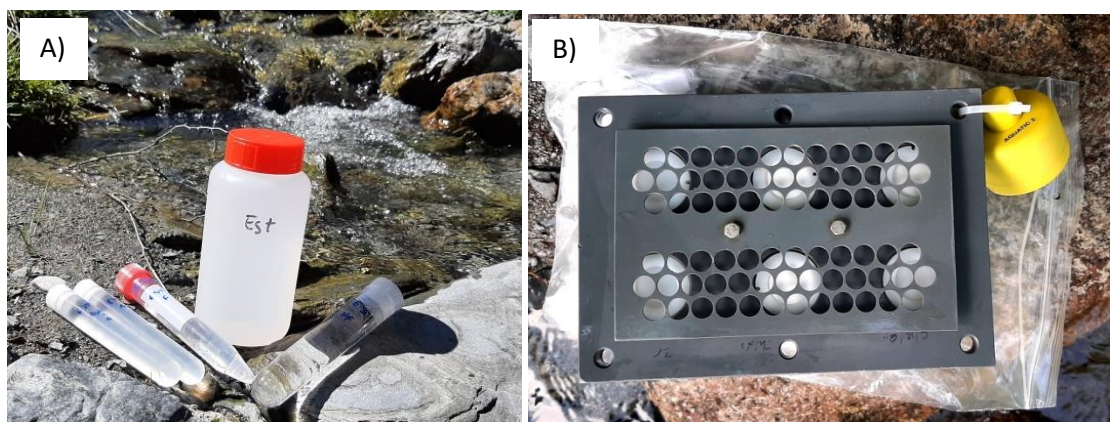


Figure 5: A) Méthode *ex situ* : flacons de prélèvement ponctuel d'eau sur l'Estorador le 26 mai 2021. B) Méthode *in situ* : dispositif DGT sur la station Ariège le 22 juillet 2021.

Au cours du suivi, des campagnes terrain à pas de temps resserré (bimensuelles) sont réalisées par l'AEAG pour les prélèvements d'échantillons d'eau (Figure 5 A)) et la pose et dépose des DGT (Figure 5 B)). Sur le terrain, les paramètres comme la température de l'air et de l'eau, le pH, la conductivité, l'oxygène dissous et la saturation d'oxygène sont mesurés. Des « blancs » témoins sont réalisés pour le prélèvement ponctuel et pour les DGT sur toutes les stations (sur une station différente par campagne).

Par ailleurs, une campagne de prélèvement de bryophytes a été réalisée par des agents de la DREAL en avril 2021 et les bryophytes ont été analysés par le laboratoire Pereine-eau dans le but de comparer les résultats du dosage ponctuel à celui des bryophytes et d'apporter des réponses sur son pouvoir intégratif. Ensuite, l'analyse des DGT et des échantillons d'eau est réalisée par le laboratoire de recherche Pereine-eau (Université de Limoges). Ainsi, les données sont compilées et traitées par le laboratoire. Dans ce mémoire, l'analyse de données portera sur une partie de ces mêmes données afin d'apporter des informations supplémentaires à celles du laboratoire Pereine-eau.

Les données traitées dans ce rapport concernent les concentrations en Fe et la spéciation de l'As (As^{III} , As^{V} et As total) dosées d'octobre 2020 à mai 2021 sur chaque station et pour chaque campagne avec les deux méthodes d'échantillonnage (ponctuel et mixte). De plus, les mesures terrain (pH, température, conductivité, etc...) sont intégrées dans l'analyse pour faire le lien avec les conditions environnementales (le script de l'analyse de données est disponible en Annexe 8).

Pour interpréter les résultats, on dispose de deux seuils :

- AEP : 10 $\mu\text{g/L}$ (Agence Régionale de la Santé, 2019)
- DCE : NQE = 0.83 $\mu\text{g/L}$ (en concentration moyenne annuelle) (Guide technique relatif à l'évaluation de l'état des eaux de surface continentales, 2019)

Puisque la problématique de cette étude concerne l'eau potable, le seuil retenu pour ce mémoire est celui de 10 $\mu\text{g/L}$. Les concentrations en As total dosées sont ainsi représentées avec des boîtes à moustaches et des diagrammes en bâtons puis comparées au seuil réglementaire pour l'AEP (10 $\mu\text{g/L}$). Une comparaison des concentrations en As total à l'entrée et à la sortie canal avec et sans dérivation de l'Ariège est menée à l'aide des boîtes à moustaches.

De plus, une analyse en composantes principales normée (ACPn) est conduite dans l'optique de mettre en évidence des variations temporelles et spatiales de la qualité de l'eau sur les différentes stations. La température de l'eau et l'oxygène sont mis en relation avec les fluctuations de l'arsenic dans l'eau sur les stations Entrée Canal et Sortie Canal. Parmi les paramètres « terrain », le paramètre « température de l'eau » a été choisi pour vérifier la corrélation révélée par le cercle de corrélations de l'ACPn et par la matrice de corrélations. Le paramètre « oxygène dissous » a été choisi pour vérifier la corrélation négative révélée par la matrice de corrélations et pour vérifier l'hypothèse d'anoxie.

En outre, les relations entre les variables ont été étudiées dans le but d'apporter des éléments de réponse et de vérifier si les conditions environnementales ont un effet sur les concentrations et si oui, quels sont les paramètres qui ont un rôle prépondérant. Le cercle de corrélations de l'ACPn met en évidence les possibles relations entre les variables étudiées et une deuxième approche de ces relations est donnée avec une matrice de corrélations qui utilise le test non paramétrique de Spearman (car distribution non normale pour la plupart des variables étudiées). L'allure des relations est représentée avec des nuages de points et discutée plus loin. De plus, les concentrations moyennes sont reportées sur une carte afin de visualiser des possibles gradients amont-aval. Enfin, les résultats du dosage sur les bryophytes (campagne avril 2021) sont comparés aux résultats du dosage ponctuel et son pouvoir intégratif est discuté.

3. Résultats

Dans un premier temps, une analyse exploratoire des données met en évidence de faibles concentrations en As circulant dans la plupart des stations, qui restent inférieures au seuil de 10 µg/L à l'exception de la station Sortie Canal (Figure 6). Les concentrations en As total à l'entrée et à la sortie du canal sont représentées en Figure 7 sur deux scénarios possibles : avec et sans dérivation de l'Ariège. La comparaison de ces deux graphiques révèle une augmentation importante des concentrations qui dépassent le seuil réglementaire à la sortie du canal lorsqu'il n'y a pas de dérivation de l'Ariège. Au contraire, les concentrations à l'entrée du canal se maintiennent relativement stables (Figure 8) et inférieures au seuil (Figure 7). Lorsqu'il y a dérivation de l'Ariège les concentrations à la fois de l'entrée et de la sortie canal restent inférieures au seuil (Figure 7).

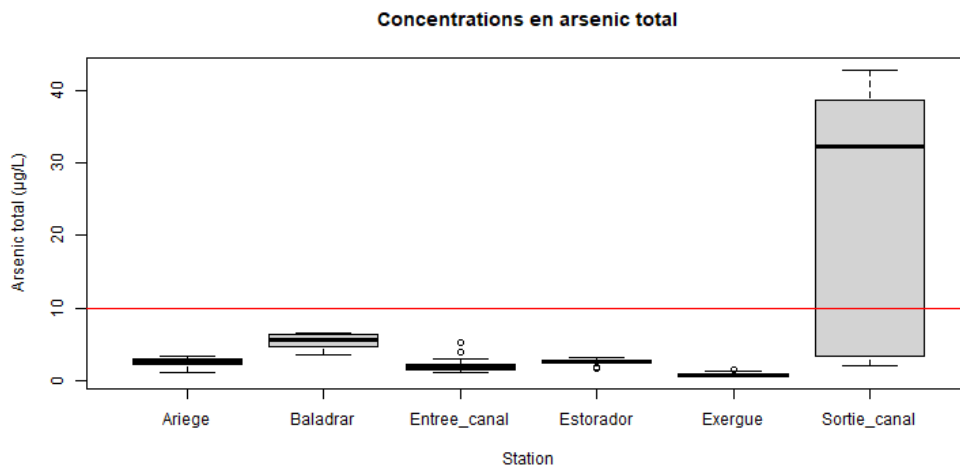


Figure 6 : Concentrations en arsenic total (en $\mu\text{g/L}$) sur les différentes stations. La ligne en rouge représente le seuil réglementaire pour l'AEP (10 $\mu\text{g/L}$).

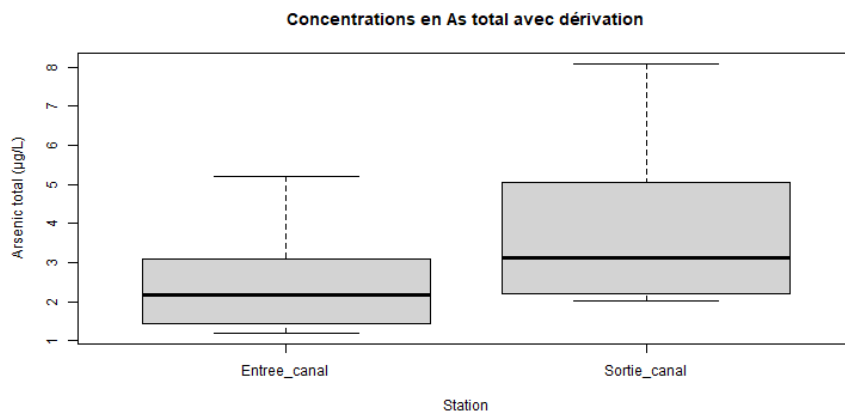
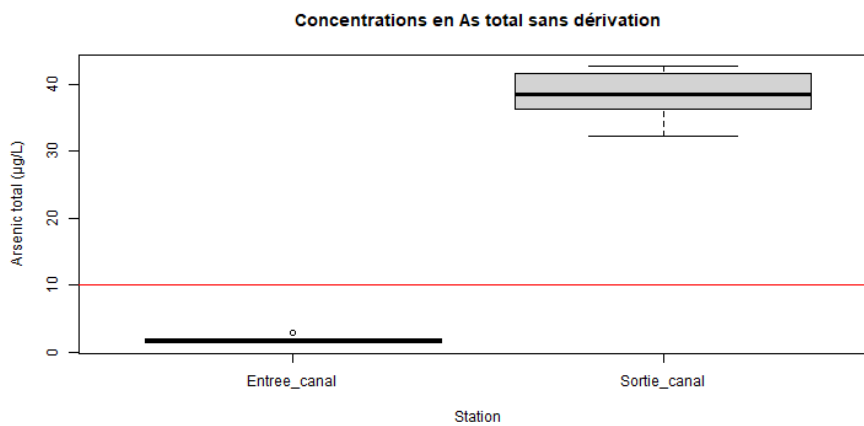


Figure 7 : Concentrations en arsenic total (en $\mu\text{g/L}$) sur les stations Entrée Canal et Sortie Canal sans dérivation des eaux de l'Ariège (en haut) et avec dérivation (en bas). La ligne en rouge représente le seuil réglementaire pour l'AEP (10 $\mu\text{g/L}$).

Ensuite, l'évolution des concentrations en As total et des paramètres de température de l'eau et d'oxygène dissous sur les stations entrée canal et sortie canal est représentée sur les Figure 8 et Figure 9. On aperçoit une légère diminution de l'oxygène dissous à la sortie du

canal pendant la période sans dérivation de l'Ariège (Figure 9). Au contraire, une augmentation de la température peut être remarquée pendant cette même période à la sortie du canal. En parallèle, aucune tendance particulière pour ces deux paramètres n'est constatée à l'entrée du canal (Figure 9).

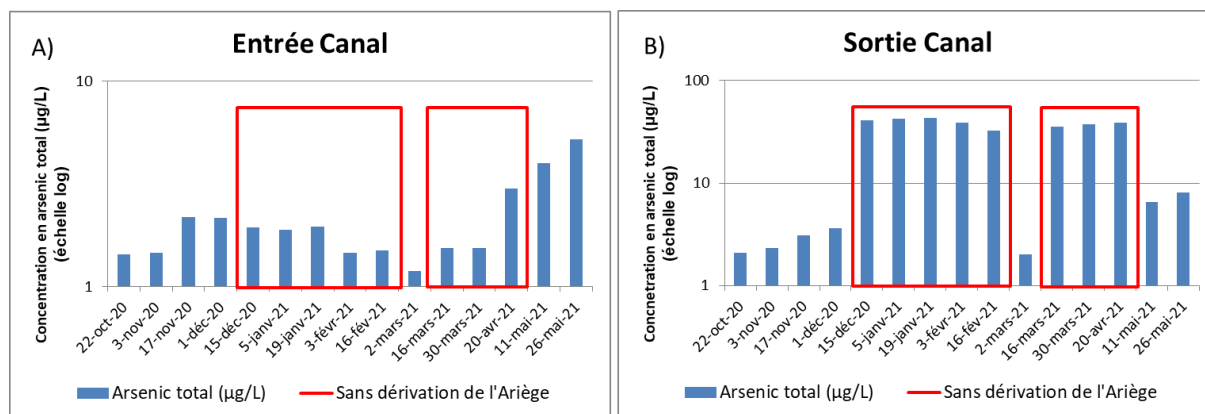


Figure 8 : Concentrations en arsenic total (en µg/L) sur les stations Entrée Canal (A) et Sortie Canal (B). La période sans dérivation des eaux de l'Ariège est encadrée en rouge.

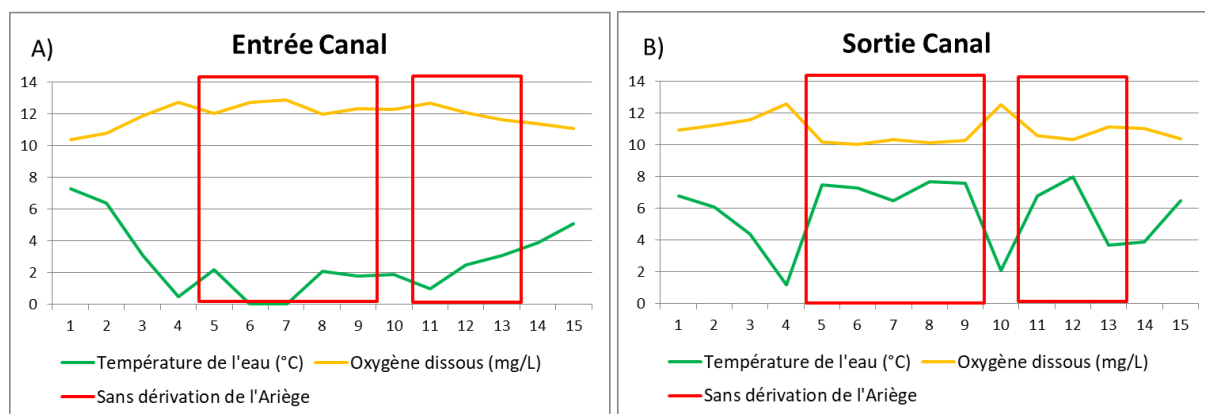


Figure 9 : Evolution de la température de l'eau (°C) et de l'oxygène dissous (mg/L) sur les stations Entrée Canal (A) et Sortie Canal (B). La période sans dérivation des eaux de l'Ariège est encadrée en rouge.

Pour continuer avec les variations spatiales, l'ACPn met en évidence une tendance similaire de la qualité de l'eau dans les différentes stations (Figure 10 A)) et confirme que la station Sortie Canal est celle qui se démarque le plus vis-à-vis des concentrations en arsenic, qui se situent sur la même direction que l'ellipsoïde de la Sortie Canal sur le cercle de corrélations (Figure 11). On constate par ailleurs que l'ellipsoïde du Baladrar se démarque subtilement des autres stations, en lien avec des concentrations en arsenic légèrement plus élevées que sur les autres stations (hors Sortie Canal).

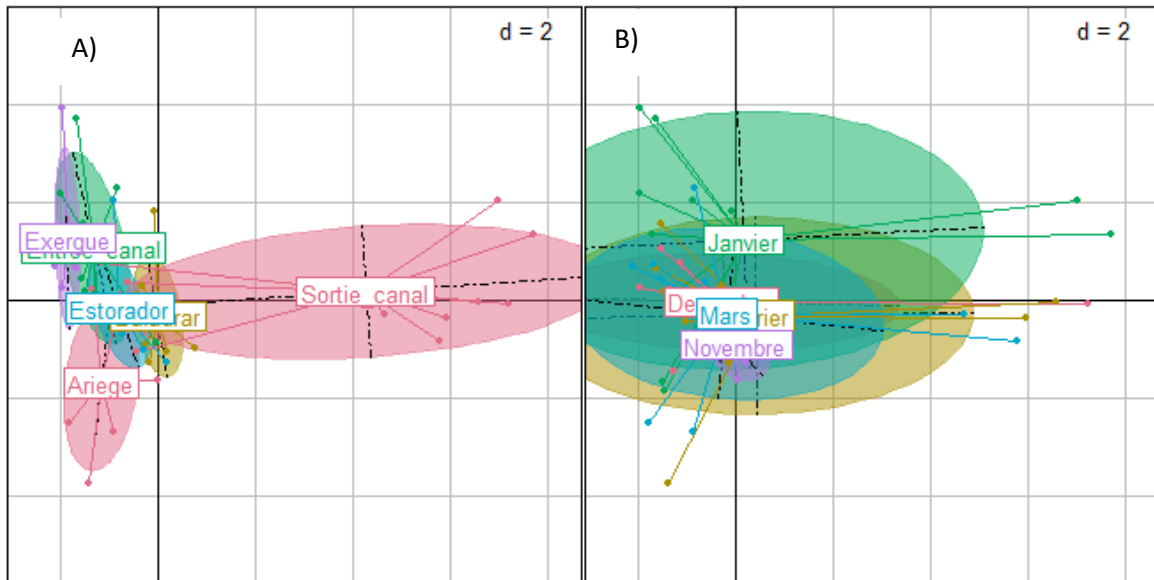


Figure 10 : ACPn des concentrations en arsenic et en fer ainsi que des paramètres « terrain » (cf. cercle de corrélations avec les variables sur la Figure 11). L'axe horizontal représente 58% de l'information totale. L'axe vertical représente 18%. A) Diagramme de dispersion des points entre les différentes stations. B) Diagramme de dispersion des points selon les mois au cours de la période octobre 2020 – mai 2021.

Concernant les variations temporelles, l'ACPn révèle une tendance similaire de la qualité de l'eau au long de l'étude, à l'exception du mois de janvier qui se démarque par rapport aux autres.

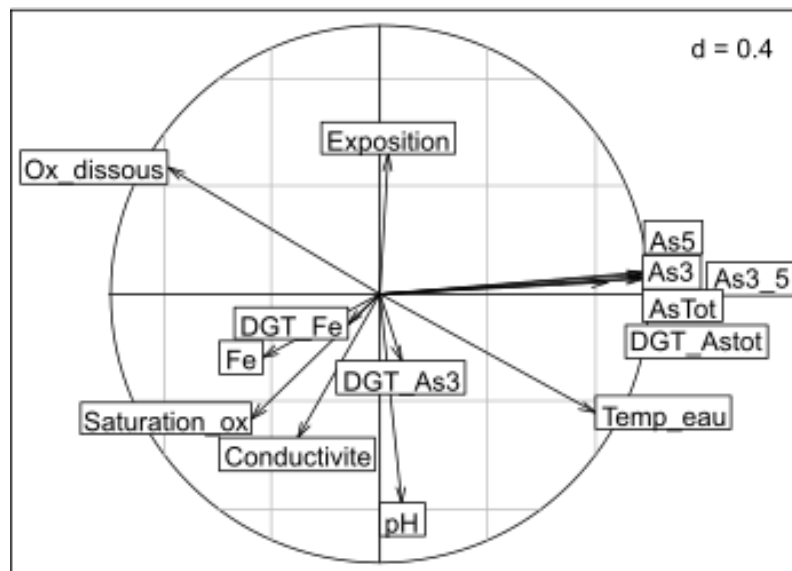


Figure 11 : Cercle des corrélations montrant la projection des différents paramètres de l'ACPn dans le plan factoriel (l'image a été modifiée avec le logiciel Inkscape pour dégager les étiquettes superposées).

Concernant les corrélations entre les variables étudiées, d'après le cercle de corrélations seule la température de l'eau semble être positivement corrélée aux concentrations en arsenic total (Figure 11). On retrouve cette corrélation sur la matrice de

corrélations (Figure 12). De plus, on constate sur le cercle (Figure 11) et sur la matrice (Figure 12) des corrélations négatives significatives entre le Fe et l'As total et entre l'oxygène dissous et l'As total. Les figures 13 et 14 illustrent l'allure de ces corrélations et révèlent une dichotomie qui sera discutée par la suite.

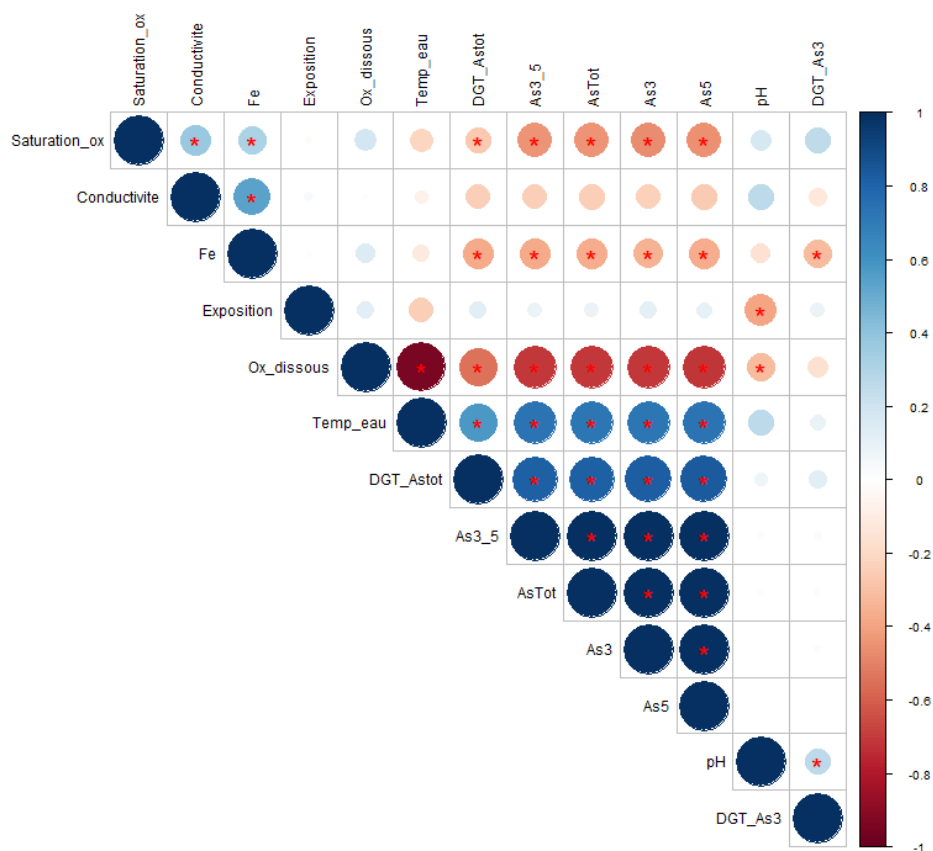


Figure 12 : Matrice de corrélation des variables relatives aux concentrations en arsenic, aux concentrations en fer et aux paramètres « terrain ». Plus le cercle est grand et foncé, plus le coefficient de corrélation (ρ) est fort, le bleu correspondant aux corrélations positives, le rouge aux négatives. Les corrélations significatives sont marquées d'une étoile rouge.

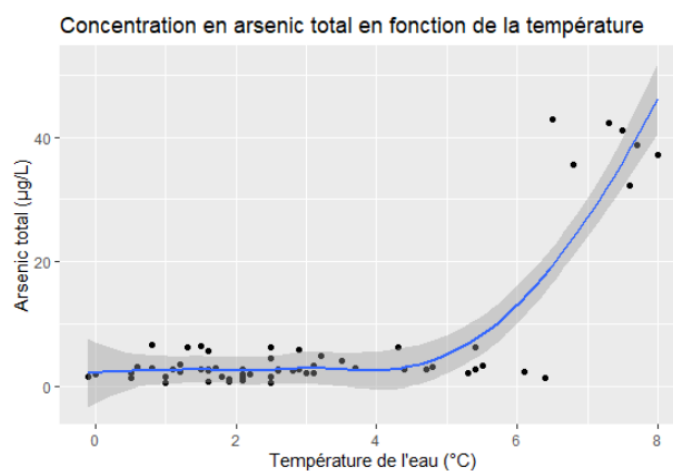


Figure 13 : Représentation de la concentration en arsenic total ($\mu\text{g/L}$) en fonction de la température de l'eau ($^{\circ}\text{C}$). La courbe bleue représente une régression *loess* (la *Locally Estimated Scatterplot Smoothing* ou régression

locale est une méthode non paramétrique qui combine plusieurs modèles de régression multiple et qui ajuste localement la courbe (Stats direct, s.d)).

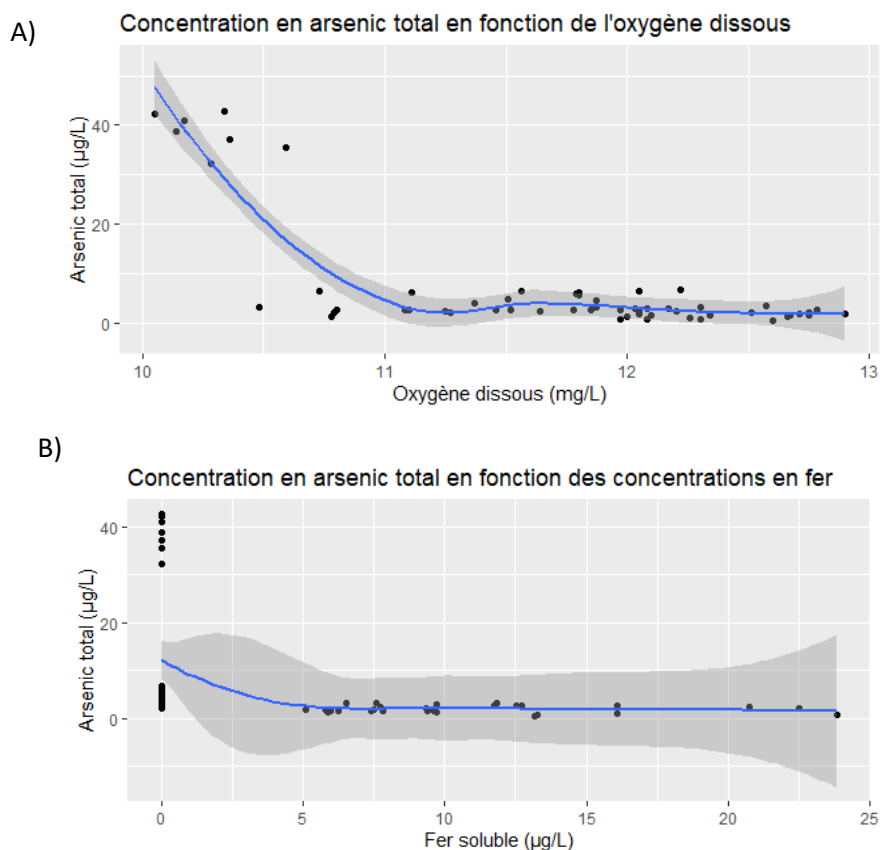


Figure 14 : Représentation de la concentration en arsenic total (µg/L) en fonction de l'oxygène dissous (mg/L) (A) et en fonction des concentrations en fer (µg/L) (B). La courbe bleue représente une régression *loess* (idem Figure 13).

Une comparaison des concentrations en As total et en As^{III} sur le Baladrar met en relief que, de façon générale, l'évolution des concentrations labiles dosées via les DGT reste fidèle aux concentrations solubles dosées via le ponctuel (Figure 15). Ensuite, la spéciation de l'As est représentée sur la Figure 16. Il est à noter qu'une proportion majoritaire en As^V circule sur le Baladrar et l'Ariège au Pas de la Case. Sur cette même figure, on ne constate pas d'augmentation importante d'arsenic durant la période de fonte des neiges (encerclée en bleu).

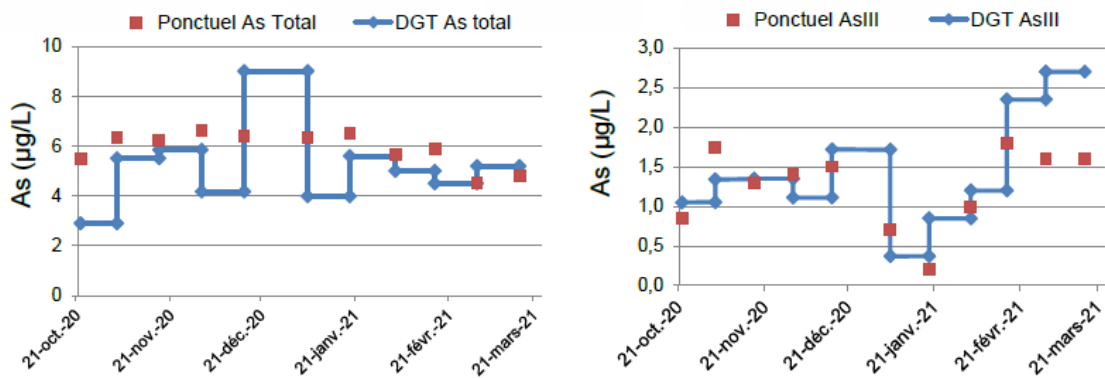


Figure 15 : Concentrations en arsenic total ($\mu\text{g/L}$) quantifiées par échantillonnage ponctuel (en rouge) et par échantillonnage passif (en bleu) entre octobre 2020 et mars 2021. (© laboratoire Peirene-eau)

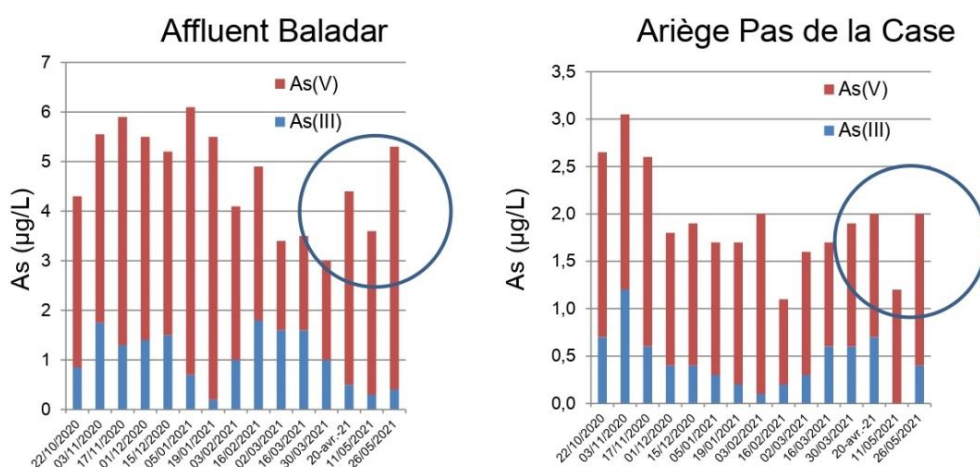


Figure 16 : Spéciation de l'arsenic sur les stations Baladar et Ariège (aval STEU). Concentrations en arsenic V (en rouge) et en arsenic III (en bleu) en $\mu\text{g/L}$. Le cercle en bleu correspond à la période de fonte des neiges. (© laboratoire Peirene-eau)

La Figure 17 synthétise les concentrations moyennes en As dosées sur l'eau (encadrées en noir) et celles dosées sur les mousses aquatiques (encadrées en vert). D'une part, on constate pour le dosage ponctuel un gradient amont-aval avec une diminution des concentrations moyennes en As sur l'Ariège d'amont en aval qui varie de $5,7 \pm 0,9 \mu\text{g/L}$ à $0,9 \pm 0,3 \mu\text{g/L}$ tout en restant inférieures au seuil de $10 \mu\text{g/L}$. D'autre part, il est à noter que le déclassement par l'élément As sur les bryophytes est très important, notamment sur la partie amont du cours d'eau, au niveau du Pas de la Case avec des valeurs moyennes atteignant jusqu'à $125 \pm 6 \text{ mg/kg}$ et $108 \pm 16 \text{ mg/kg}$, malgré les faibles concentrations détectées par le dosage ponctuel.

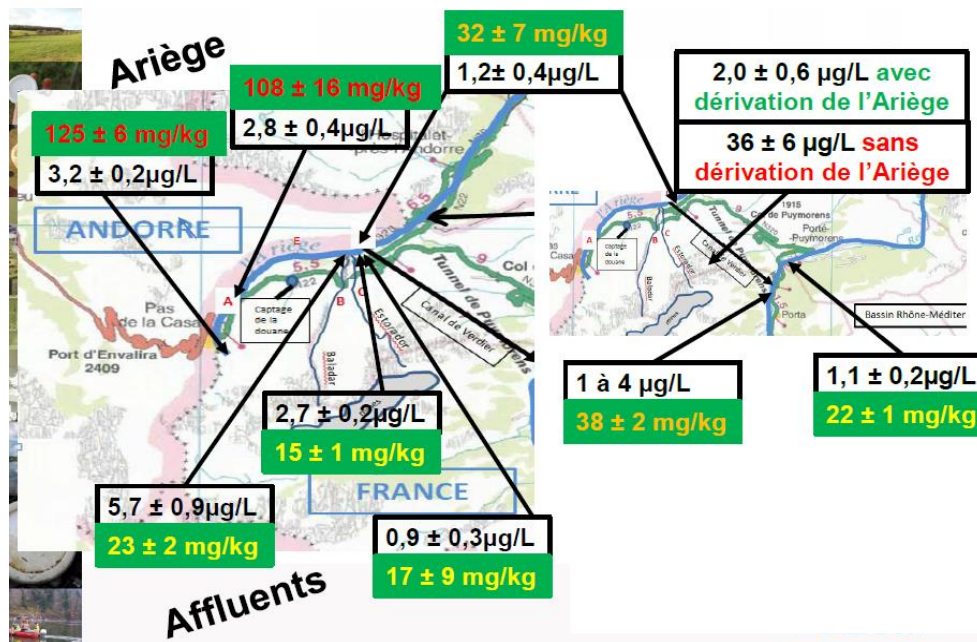


Figure 17 : Répartition sur les différentes stations des concentrations moyennes en arsenic total quantifiées par échantillonnage ponctuel (encadrées en noir) et dosées sur les mousses aquatiques (encadrées en vert, le code couleur correspond aux grilles SEQ-eau pour les micropolluants minéraux sur les bryophytes). Les concentrations moyennes en arsenic total (échantillonnage ponctuel) à la sortie du Canal avec et sans dérivation de l'Ariège sont représentées (respectivement en vert et en rouge). (© laboratoire Peirene-eau)

4. Discussion

4.1. Discussion des premiers résultats

D'abord, on constate la variabilité des concentrations sur la station Sortie Canal qui est à mettre en relation avec la dérivation ou pas de l'Ariège (Figure 6 et Figure 7). En effet, lorsque le canal est « mis à sec » entre décembre et février et entre mars et avril on remarque une augmentation importante des concentrations en As total à la sortie du canal (Figure 8 B)). Ces résultats, en lien avec le contexte de fond géochimique en arsenic de la zone (BRGM 2012, Annexe 5), valident l'hypothèse selon laquelle les eaux de drainage du massif qui circulent dans le canal sont chargées en arsenic, expliquant l'augmentation des concentrations détectées par le CD 66 à la sortie du canal. Un historique de l'ouverture et de la fermeture du canal permettra par la suite de faire le lien avec les résultats du CD 66 en 2018 et 2019 et de confirmer donc l'hypothèse. Par ailleurs, une visite au Canal de Verdier a permis de traverser le canal (mis à sec) en janvier 2021 et lors de cette visite des échantillons des eaux de drainage ont été prélevés. Les résultats de l'analyse mettent en évidence des teneurs qui varient entre $<1 \mu\text{g/L}$ et $38 \mu\text{g/L}$ (Annexe 6) et confirment l'origine des teneurs en arsenic détectées à la sortie du canal.

Ensuite, les résultats des variations spatiales de la qualité de l'eau laissent penser que les anciennes mines de Fe contribuent aux apports en As dans l'eau, expliquant les teneurs plus élevées sur le Baladrar (qui demeurent toujours en dessous du seuil réglementaire). Toutefois, une analyse des résultats une fois que l'étude sera aboutie (en octobre 2021) permettra de conclure sur l'apport des anciennes mines de Puymorens.

Par rapport aux variations temporelles, les points extrêmes du mois de janvier qui ressortent de l'ellipsoïde peuvent être associés (en lien avec le cercle de corrélations en Figure 11) à des pics de concentrations en arsenic à la sortie du canal et des teneurs légèrement plus élevées en oxygène dissous au niveau de l'Exergue et de l'Entrée Canal. En outre, aucune tendance liée à la période de fonte des neiges n'est observée sur le diagramme de dispersion de la Figure 10 B) ni sur le diagramme en bâtons de la Figure 16 et les concentrations en arsenic restent relativement stables sur la période analysée et sur toutes les stations (hors Sortie Canal).

La corrélation positive observée sur le cercle de corrélations (Figure 11) entre la température de l'eau et les concentrations en arsenic total est à prendre avec précaution. C'est en explorant cette corrélation (Figure 13) qu'on peut voir que ce lien est indirect. Les concentrations en arsenic qui fluctuent entre 30 et 45 µg/L observées sur le nuage de points (Figure 13) correspondent aux concentrations détectées à la sortie du canal lorsqu'il n'y a pas de dérivation de l'Ariège. Durant cette même période, une augmentation de la température de l'eau a lieu car uniquement les eaux de drainage du massif circulent dans le canal et logiquement ces eaux sont à une température plus élevée que l'eau provenant de l'Ariège. Cette corrélation est donc négligeable.

Un zoom sur la corrélation entre le Fe et l'As met en évidence une dichotomie. D'une part, des concentrations élevées en arsenic sont détectées tandis que les concentrations en Fe soluble sont faibles voir nulles. D'autre part, lorsque le Fe est détecté les concentrations en arsenic fluctuent entre 0 et 5 µg/L (Figure 14 B)), sachant que les fluctuations inférieures à 1 µg/L sont associées au bruit d'analyse (G.Guibaud laboratoire Peirene-eau, communication personnelle, 18 juin 2021). La corrélation détectée entre l'As total et le Fe est donc probablement due à des artefacts statistiques et les deux éléments ne fluctuent pas en parallèle. Ce constat permet de rejeter l'hypothèse selon laquelle le Fe et l'As varient ensemble.

De même, une dichotomie est constatée dans le cas de la corrélation entre l'oxygène dissous et l'arsenic total. En effet l'oxygène dissous dans l'eau diminue lorsque le canal est mis à sec (Figure 8 B)), ce qui est logique car seules les eaux de drainage du massif pauvres en oxygène y circulent. Il est à remarquer que cette diminution est faible, d'environ 3 mg/L (Figure 8 B)). Cependant, il se peut qu'il y ait une ré-oxygénation des eaux à la sortie du canal (par remuement). Il serait alors intéressant de mesurer l'oxygène dissous avant le remuement des eaux pour vérifier si les conditions sont bien d'aérobie ou anoxygènes. Puis, pour les autres stations on est généralement dans un milieu bien oxygéné en sur-saturation (~105%) donc en milieu oxydant. Donc de manière générale, l'hypothèse selon laquelle des conditions d'anoxie entraîneraient la remobilisation de l'As peut être rejetée.

Ensuite, la forme de l'arsenic majoritairement détectée sur les stations est l'As^V (Figure 16), ce qui est cohérent avec le fait qu'on se trouve en milieu oxydant en sur-saturation d'oxygène. Ainsi, les teneurs en arsenic biodisponibles (solubles et sous forme d'As^{III}) restent faibles. Une comparaison des concentrations en As total et en As^{III} sur le Baladrar confirme ce constat et met en avant la complémentarité des deux méthodes d'échantillonnage (Figure 15). Les données générées par la suite de l'étude permettront de confirmer cette complémentarité. Une discussion sur la complémentarité des méthodes d'échantillonnage est abordée en 4.2.

En somme, les résultats actuels permettent de valider l'hypothèse selon laquelle les eaux de drainage du massif chargées en arsenic issu du fond géochimique atteignent le canal et contribuent aux apports en arsenic dans le Carol. Cette hypothèse explique l'augmentation « rapide et importante » des teneurs en arsenic détectée sur les bryophytes à la sortie du canal de Verdier en 2019 par le CD 66. Toutefois, il est à retenir que les concentrations en arsenic détectées en Ariège restent relativement faibles en comparaison avec des zones au contexte géochimique similaire. Par exemple, bien que dans un contexte hydrologique différent, dans des zones humides en ex-Limousin des pics en As ont été détectés, atteignant 250 µg/L (Plateau de Millevaches) et plus de 1000 µg/L (Monts d'Ambazac en contexte minier) (G.Guibaud laboratoire Peirene-eau, présentation, 18 juin 2021).

Par ailleurs, les résultats de l'analyse des mousses prélevées en avril 2021 remettent en question le pouvoir intégratif des mousses aquatiques ainsi que les résultats des mesures réalisées par le CD 66 entre 2018 et 2019. Ces résultats révèlent un déclassement vis-à-vis de l'arsenic très important malgré les faibles concentrations dosées sur l'eau (Figure 17). Il est important de noter que l'arsenic est chimiquement proche du phosphore (élément indispensable au vivant donc intégration dans les cycles cellulaires) ce qui pourrait entraîner

une sur-accumulation d'As dans les bryophytes. Puis, l'accumulation peut aussi varier en fonction de l'espèce et de l'âge (Ah-Peng & Rausch de Traubenberg, 2004). Le tout laisse penser que le dosage de l'As sur les bryophytes peut ne pas être représentatif des concentrations réelles circulant dans l'eau et que cette méthode de dosage n'est probablement pas adaptée dans le cas de l'As.

De plus, les grilles SEQ-eau pour l'As sur les bryophytes sont basées sur uniquement 2 études (Agences de l'eau, Ministère de l'Environnement & Université de Metz, 1998) (Figure 23 en Annexe 4) ce qui remet en question les seuils et les déclassements (actuellement ce système n'est plus utilisé dans l'évaluation de l'état écologique d'un cours d'eau dans le cadre de la DCE). Puis, il est à remarquer l'importance de la période d'échantillonnage qui joue un rôle important dans la quantification de l'arsenic sur les bryophytes (Agences de l'eau, Ministère de l'Environnement & Université de Metz, 1998). Hors, les mesures réalisées par le CD 66 ont eu lieu sur deux périodes hydrologiques différentes (août 2018 et mai 2019), c'est pourquoi la présente étude couvre une année hydrologique complète (oct. 2020 – oct. 2021). C'est aussi pourquoi un deuxième prélèvement de bryophytes sera réalisé en fin août-septembre 2021 pour faire le parallèle avec les mesures réalisées par le CD 66.

Comme les teneurs en As mesurées sur les bryophytes déclassent toutes les stations et qu'elles sont très importantes sur la partie amont de l'Ariège au niveau du Pas de la Case (Figure 17), le Copil a décidé de déployer en juillet 2021 et sur toutes les stations un bioessai normalisé sur des gammares (*Gammarus fossarum*) (AFNOR norme XP T 90 – 721 : Qualité de l'eau – Encagement *in situ* de gammares). Ce bioessai a été déployé par le bureau d'études Biomae en partenariat avec l'AEAG. Les résultats devraient permettre d'apporter des éléments de réponse sur la bioaccumulation de l'arsenic dans le biote (gammares). Les données seront comparées par Biomae à un référentiel national co-construit avec l'INRAE basé sur 1100 expérimentations (environ 400 stations) en France métropolitaine.

Le Copil, a également décidé d'organiser une visite technique à la STEU andorrane du Pas de la Case afin de mieux comprendre le fonctionnement de cette station car de l'ammonium a été détecté en aval immédiat de la STEU (Annexe 7) alors que la charge en entrée à épurer est faible (faible fréquentation touristique en lien avec la crise sanitaire). Ces teneurs en ammonium confirment celles obtenues par le gouvernement andorran (par le Département de l'environnement et du développement durable) (Govern d'Andorra – Departament de Medi Ambient i Sostenibilitat, 2020). Toutefois, ces teneurs en ammonium sont à relativiser. En effet compte tenu du contexte (pente, aération), il semble que l'autoépuration soit très importante puisqu'au niveau de la dérivation du Canal de Verdier

(environ 6 km à l'aval) les concentrations sont très faibles voire nulles. De plus, les résultats hydrobiologiques de la DREAL Occitanie obtenus en amont de la dérivation du canal de Verdier traduisent tous (macroinvertébrés, diatomées, macrophytes) une eau d'excellente qualité au regard des grilles de qualité de la DCE (L. Barbe DREAL Occitanie, communication personnelle, 18 juin 2021).

Les données de débit acquises par la DREAL Occitanie permettront de calculer les bilans de flux d'As et d'estimer la contribution relative moyenne :

- du Canal de Verdier et de la dérivation de l'Ariège aux concentrations d'As circulant sur l'année étudiée au niveau du Carol,
- des affluents (Baladrar, Estorador et Exergue) aux flux circulant dans l'Ariège en amont de la dérivation du canal de Verdier et de préciser la contribution des anciennes mines de Puymorens.

L'analyse des concentrations en As dans les sédiments (un prélèvement tous les 2,5 mois) renseignera sur le potentiel stockage de l'arsenic dans cette matrice et son potentiel relargage en conditions d'anoxie. Enfin, la poursuite du suivi de la physico-chimie et des métaux/métalloïdes (DGT et ponctuel) jusqu'en octobre 2021 complètera les conclusions partielles émises.

Enfin, les conditions environnementales favorables de la zone de l'étude ont assuré le bon fonctionnement des DGT (malgré les limites que peuvent présenter les échantillonneurs passifs DGT, revues en 4.2). Il en résulte une quantification représentative et complémentaire à ce qui est détectable à travers la méthode classique d'échantillonnage ponctuel (Figure 15). Les avantages et les inconvénients de cette méthode d'échantillonnage seront discutés dans ce qui suit puis une réflexion sur la possibilité d'élargir ce type de suivi au niveau du bassin pour une surveillance DCE compatible sera abordée.

4.2. Discussion sur le suivi de la qualité de l'eau

En France, dans le cadre des réseaux de suivi, vis-à-vis des métaux, la technique la plus largement utilisée est le prélèvement ponctuel ou méthode *ex situ*. Cette technique d'échantillonnage actif repose sur le prélèvement d'un volume d'eau à un instant « t » et à un endroit défini. Les représentativités temporelle et spatiale de l'échantillon sont conditionnées par le choix de la fréquence d'échantillonnage et du lieu de prélèvement (Bernard, 2019). Actuellement, dans le cadre des réseaux de mesures on réalise des prélèvements ponctuels à pas de temps lâche (c'est-à-dire 4 à 12 prélèvements par an en fonction du réseau de suivi).

L'inconvénient principal de cette technique est donc qu'elle peut cacher les variations des concentrations au cours du temps, notamment pour les éléments dont les concentrations sont très variables en fonction des conditions environnementales (remobilisation avec la fonte des neiges, température, hydrologie, pluviométrie). L'alternative pour améliorer la représentativité temporelle pourrait être les préleveurs automatiques. Cependant, cette technique présente également des inconvénients techniques, tels que le besoin d'une source d'énergie pour son fonctionnement, une maintenance parfois contraignante, la conservation des échantillons (enceinte réfrigérée) et l'augmentation des coûts analytiques due au grand nombre d'échantillons (Bernard, 2019).

Moins généralisé, l'échantillonnage passif est une méthode *in situ* qui permet de suivre les concentrations des métaux dans l'eau. Cette méthode est utilisée habituellement en chimie de l'environnement (Alfaro-De la Torre, 2000; Diviš *et al.* 2005; Li *et al.*, 2018) mais peu appliquée actuellement dans le cadre des réseaux de surveillance. Dans le cas des métaux, le suivi *in situ* se fait avec les DGT : des dispositifs déposés dans le cours d'eau pendant un certain temps (en fonction des concentrations théoriques qui circulent) et constitués d'un gel diffusif et d'une résine qui accumule les formes labiles des métaux dans l'eau (cf. Figure 18 en Annexe 3). Ainsi, les métaux vont diffuser de manière passive à travers le gel et vont se fixer sur la résine. L'analyse de cette résine au laboratoire va donner une concentration puis un modèle basé sur la première loi de diffusion de Fick (cf. Figure 20 B) en Annexe 3) permettra d'estimer une concentration moyenne dans le temps (Li *et al.* 2018). Cette méthode est donc particulièrement intéressante pour le suivi des métaux dont les concentrations fluctuent de façon importante dans le temps, comme c'est le cas de l'arsenic.

Actuellement, dans le cadre de la DCE, le modèle BLM (Biotic Ligand Model) n'est pas applicable à l'arsenic et aucune correction concernant sa biodisponibilité ne peut être appliquée (INERIS, 2012). Il est préconisé de réaliser, pour les masses d'eau déclassées, des contrôles qui intègrent la détermination de la spéciation (comme dans l'étude arsenic avec l'As III et l'As V). Avec la méthode *ex situ*, des artefacts de changement de spéciation durant le transport et le stockage des échantillons peuvent avoir lieu et notamment pour les éléments sensibles à l'oxydo-réduction (comme l'As) (Ernstberger *et al.*, 2002). Au contraire, avec la méthode *in situ* (DGT), les éléments restent stabilisés sur la résine. La méthode *in situ* (DGT) permet donc de quantifier la fraction biodisponible (labile) d'un métal, ce qui se traduit par une meilleure estimation de son impact environnemental.

Par ailleurs, les inconvénients qu'on peut associer aux DGT sont notamment liés aux conditions environnementales. Des problèmes liés à la formation d'une couche limite d'eau

(couche d'eau stagnante dont l'épaisseur dépend des conditions d'écoulement du milieu et qui peut impacter la quantification de l'élément entraînant une sous-estimation) peuvent être évités si l'on se retrouve en milieu bien agité (Guibal, 2018 ; AQUAREF, 2008). De plus, des problèmes de diffusion latérale peuvent survenir, ce qui se traduit par une diffusion aux abords de la fenêtre d'exposition (Pommier, 2020) et par une augmentation de 20% du flux d'élément (Warnken *et al.*, 2006) donc une sur-estimation. Or ces deux phénomènes n'apparaissent que pour des vitesses $< 2 \text{ cm.s}^{-1}$ et sont souvent négligés dans la plupart de études car les DGT sont généralement déployés dans des milieux où les vitesses d'écoulement sont suffisantes. Ensuite, la formation de biofilm (problèmes de colmatage, augmentation de l'épaisseur de diffusion et sorption des éléments sur le biofilm) (Pommier, 2020), la composition du milieu (force ionique/ minéralisation de l'eau) et la présence et le type de membrane filtrante peuvent altérer la quantification. Ces derniers biais de quantification peuvent être corrigés par des coefficients de diffusion mesurés en laboratoire dans diverses conditions (Bernard, 2019). Puis, la contamination des échantillonneurs lors de leur manipulation peut modifier leur sensibilité et limiter le domaine d'applicabilité de l'outil pour des systèmes faiblement contaminés (Bernard, 2019). Ceci peut se corriger à travers le calcul d'une LQ « rivière » et une LQ « fabrication », permettant de quantifier la contamination liée à leur manipulation sur le terrain et liée au montage/démontage des DGT (comme réalisé dans l'étude arsenic avec les « blancs » témoins) (Bernard, 2019).

Malgré les possibles inconvénients présentés ci-dessus, plusieurs études montrent la robustesse de l'échantillonnage des DGT pour le suivi des contaminations métalliques (Bernard, 2019 ; Davison & Zhang, 2012 ; Gimpel *et al.* 2001 ; Pommier, 2020 ; Rougerie *et al.*, 2021 ; Warnken *et al.*, 2006 ; Zhang & Davison, 1995). De plus, le déploiement des DGT pour le suivi des ETM sur le BV du Trec et de l'Auvézère entre 2021 et 2014 a déjà été appliqué dans une étude co-financée par l'AEAG et développée par l'IRSTEA 33, le laboratoire Pereine-eau et mise en œuvre par Gaëlle Poulhier (Bernard, 2019). Les techniques d'échantillonnage passif employées dans cette étude ont montré leur apport pour identifier le type de pressions, pour prendre en compte la saisonnalité et évaluer de manière fiable les tendances interannuelles et pour augmenter le nombre de substances quantifiées ainsi que des fréquences de quantification par rapport à l'analyse classique d'échantillons ponctuels (Bernard, 2019).

Un avantage à souligner dans l'utilisation des EIP pour la surveillance chimique des eaux c'est qu'ils permettent d'abaisser la limite de quantification (LQ). Ceci se traduit par la détection de davantage de molécules et par des incertitudes diminuées sur les concentrations

moyennes annuelles (MA) (Mathon *et al.*, 2021). Dans l'étude de suivi de l'arsenic en Haute Ariège, pour l'As total les DGT utilisés ont une LQ de 0,12 µg/L, inférieure au 30% de la NQE (0,83 µg/L) (critère établi par la Directive 2009/90/CE) et suivent donc les exigences de la DCE en termes de LQ.

Ainsi, l'application des échantillonneurs passifs dans la surveillance localisée de pesticides et d'ETM s'avère comme un moyen pour pallier certaines limitations liées à l'échantillonnage ponctuel. En effet, le suivi de l'As en Haute Ariège démontre à une échelle locale que les DGT apportent des informations complémentaires, permettant d'évaluer de façon plus robuste les niveaux de contamination dans le bassin versant de l'Ariège et confirmant que l'utilisation à large échelle de cet outil en combinaison avec l'échantillonnage ponctuel contribuerait véritablement à améliorer et optimiser les plans d'échantillonnage actuellement mis en œuvre vis-à-vis des contaminations métalliques dans le cadre du RCS.

D'autres types de substances peuvent être suivies par un deuxième type d'EIP, le POCIS. Cet outil a été appliqué dans l'étude mise en œuvre par Poulhier pour le suivi de la contamination en pesticides (Bernard, 2019). Ainsi, Poulhier en 2015 démontre l'intégration de POCIS dans le cadre des programmes de suivi réglementaire (DCE) en complément des prélèvements ponctuels sur le bassin versant de l'Auvézère. De même, Bernard en 2019 non seulement démontre l'applicabilité des POCIS en complément des prélèvements ponctuels à large échelle sur 51 stations du bassin Adour-Garonne, mais met aussi en évidence une amélioration significative de la surveillance vis-à-vis des pesticides dans le cadre des réseaux de surveillance.

Ainsi, l'application des EIP dans les réseaux de surveillance est un sujet abordé depuis quelques années puisque la Directive 2013/39/UE du parlement européen et du conseil du 12 août 2013 explicite que « De nouvelles méthodes de surveillance, telles que l'échantillonnage passif et d'autres outils, semblent prometteuses et il convient dès lors de les développer. ». Par exemple, Miège *et al.* proposent en 2015 une liste d'actions à mener afin de rendre les EIP plus acceptables, comme par exemple développer des projets où le *biomonitoring* et les EIP sont appliqués en parallèle, réaliser des comparaisons inter-laboratoires ou encore établir les critères de suivi basés sur les EIP en lien avec les NQE existantes. Plus tard, Captiven (développeur de métrologie environnementale) organise un séminaire en 2016 dans lequel sont présentées les stratégies des actions à mener pour une applicabilité des EIP dans la surveillance des eaux. Récemment, Mathon *et al.* (2021) évaluent la pertinence des EIP pour améliorer la surveillance réglementaire de la qualité chimique des milieux aquatiques et concluent que « l'évaluation de l'état chimique (comparaison des MA avec les normes de

qualité environnementale (NQE)) à partir des MA déterminées par EIP est en cohérence avec celle déterminée à partir d'un échantillonnage ponctuel. Elle permet même dans certains cas de mieux qualifier un état alors que l'échantillonnage ponctuel ne le permet pas ».

En parallèle, d'autres outils de surveillance innovants se développent, comme par exemple la biosurveillance développée par View Point avec la station ToxMate™ qui contrôle la qualité de l'eau en sortie de STEU en temps réel, en intégrant 3 espèces d'invertébrés bio-indicateurs qui réagissent aux substances toxiques déclenchant une alerte instantanée dans le système. Par exemple, Cagnard *et al.* (2021) ont testé trois types de bioessais ou biocapteurs sur la STEU de Saint-Fons (Rhône) et ont mis en évidence la pertinence de ces outils pour le suivi des pollutions diffuses là où les analyses chimiques manquent de sensibilité. De plus, Cagnard *et al.* (2021) soulignent le fait que « la surveillance analytique et instrumentale actuelle des stations d'épuration ne permet pas d'évaluer les impacts biologiques dus aux micropolluants, sur la vie aquatique ». De même, Biomae développe des bioessais ou biosondes avec des gammares (*G.fossarum*) comme bio-indicateurs des effets écotoxiques des micropolluants. Les biosondes sont aussi intéressantes car non seulement elles sont complémentaires aux analyses chimiques mais elles sont aussi plus sensibles aux effets cocktails de polluants. Ainsi, il est possible de comparer les résultats *in situ* des biosondes à par exemple des indices comme le sTU et le mTU basés sur des valeurs théoriques (EC50) et qui permettent d'estimer les effets synergiques, antagonistes ou additifs et la toxicité d'un cocktail de polluants (pesticides) (Brosed *et al.*, 2016). Par ailleurs, des outils numériques sont aussi développés, comme l'algorithme développé par Cheifetz *et al.* en 2017 qui sélectionne les meilleures localisations pour des capteurs multiparamètres, ce qui permet de rationaliser et d'optimiser le déploiement de ces capteurs. Enfin, l'utilisation des isotopes (ou hydrologie isotopique) pour caractériser l'origine des polluants est déjà utilisée dans une multitude de pays pour gérer leurs ressources en eau (L'agence internationale de l'énergie atomique, 2019).

5. Conclusion

5.1. Conclusions et perspectives

D'après l'analyse des résultats disponibles, les concentrations en arsenic détectées sur la période étudiée ne sont pas préoccupantes étant données les faibles concentrations mesurées sachant que l'on se trouve dans une zone avec une géologie de socle riche en arsenic. Les concentrations dans l'eau restent généralement en dessous de la limite de qualité EDCH de 10 µg/L et en dessous des seuils écotoxicologiques NOEC/CE10 en eau douce (INERIS, 2004).

L'hypothèse retenue qui explique l'augmentation des concentrations en arsenic détectée par le CD 66 à la sortie du canal est celle des eaux de drainage du massif qui se rechargent en arsenic issu du fond géochimique et qui circulent de manière non diluée lorsque l'Ariège n'est pas dérivée.

En outre, les résultats laissent penser que le dosage de l'arsenic sur les mousses aquatiques n'est pas adapté pour le suivi des teneurs en arsenic dans l'eau et que le constat qui a déclenché l'alerte de la cnDAspe était fondé sur des résultats peu représentatifs des concentrations en arsenic qui circulent réellement dans la zone. La deuxième campagne de prélèvement de mousses aquatiques qui aura lieu en septembre 2021 apportera des informations supplémentaires sur le pouvoir intégratif des mousses aquatiques. La poursuite de l'étude avec les données débitométriques, l'analyse des sédiments et le bioessai avec les gammars (*G.fossarum*) apporteront des informations supplémentaires qui permettront de mieux caractériser la contamination en arsenic et son impact environnemental sur la tête du BV de l'Ariège. Le Copil de fin d'étude permettra de mettre en commun tous les résultats et conclusions de l'étude, puis d'organiser la communication des résultats aux acteurs concernés (français, espagnols et andorrans). Il sera aussi décidé comment poursuivre la surveillance sur la zone de l'étude, en notant que depuis le début de l'étude la station Entrée Canal a intégré le RCS (dans le cadre de la DCE) de l'AEAG.

Par ailleurs, la stratégie d'échantillonnage qui combine échantillonneurs passifs intégratifs (DGT) avec l'échantillonnage ponctuel s'avère plus robuste pour le suivi des ETM dans l'eau. En France, leur utilisation dans les réseaux de surveillance réglementaires est restreinte du fait de la méconnaissance de certaines caractéristiques et processus liés à son application complexe. De même, le coût du déploiement de ces outils de surveillance est aussi un facteur qui limite leur démocratisation sur l'ensemble du bassin. L'essor des travaux de recherche des dernières décennies permettra de documenter et de consolider la pertinence des échantillonneurs passifs intégratifs DCE compatibles.

5.2. Retour d'expérience

À travers ce stage, j'ai pu travailler à l'Agence de l'Eau Adour-Garonne (service MSR) dans la surveillance des milieux aquatiques et la gestion de la ressource en eau. Ce stage, très polyvalent, m'a donné une vision globale et pluridisciplinaire d'une étude de surveillance de la qualité d'un cours d'eau. Cette étude se décompose en plusieurs axes de travail.

Un des différents axes sur lesquels j'ai travaillé a été celui de co-organiser et de participer aux campagnes terrain bimensuelles en Haute Ariège pour réaliser les prélèvements d'échantillons d'eau et la pose et dépose de DGT. Dans une des campagnes, j'ai pu participer

à une campagne de prélèvement de mousses aquatiques réalisée par des agents de la DREAL Occitanie (je remercie Luc Barbe pour ses connaissances en hydrobiologie et Christine Fabry pour sa connaissance pointue en botanique). J'ai par ailleurs aussi pu observer la réalisation de jaugeages au moulinet menée par des agents de la DREAL Occitanie pour la détermination des débits. En outre, j'ai eu l'opportunité de co-organiser et de participer aux campagnes de pose et dépose des biosondes de gammarens (*G.fossarum*) avec le bureau d'études Biomæ.

Un autre axe sur lequel j'ai travaillé a été celui de co-organiser et participer à la réunion intermédiaire du comité de pilotage (Copil) de l'étude. Ceci m'a permis de découvrir les différents acteurs qui peuvent être impliqués dans une telle étude (scientifiques mais aussi organismes publics locaux et nationaux, associations locales...). Ainsi j'ai pu découvrir comment est menée la gestion qualitative de la ressource en eau, qui s'articule et progresse à travers l'intégration de toute cette diversité d'acteurs qui ont des différentes sensibilités, besoins et approches. C'est cette transversalité qui permet de mieux orienter la gestion de l'eau pour la rendre d'une part plus adaptée aux besoins d'aujourd'hui et de demain et d'autre part mieux adaptée aux besoins locaux et par extension aux besoins globaux (car comme il est dit « penser global, agir local »).

J'ai aussi eu l'opportunité de connaître les acteurs impliqués dans la gestion de l'eau, de façon plus large, à travers des congrès digitaux sur la gestion de l'eau. Par exemple, le Carrefour des gestions locales de l'eau en mai 2021 ou le 35ème Congrès de l'association AMORCE en juillet 2021. En assistant aux congrès j'ai découvert les engrenages qui font avancer les gestionnaires qui travaillent pour la reconquête et le maintien du bon état des milieux aquatiques, les enjeux liés à la gestion du lendemain et notamment à la gestion quantitative de l'eau en lien avec le changement climatique et la pénurie en eau qui aura des impacts sur tous les secteurs socio-économiques.

Durant mon stage j'ai aussi eu l'opportunité de me rendre sur quelques jours au laboratoire Pereine-eau à l'Université de Limoges pour participer à l'analyse des échantillons d'eau et des DGT prélevés sur le terrain et pour mieux connaître les fondements des deux méthodes d'échantillonnage (je remercie Gilles Guibaud, Sophie Lissalde, Stéphane Simon, Patrice Fondanèche et tous les autres membres de l'équipe pour leur accueil et pour me convertir en chimiste de l'eau pendant ma visite).

Ensuite, l'accès aux données de l'agence (banque de données, SIG, documentation et autres) m'a permis de découvrir l'environnement informatique de l'agence et l'organisation de la bancarisation des données qui m'ont permis de réaliser mon analyse de données.

Au-delà de l'étude arsenic, j'ai pu participer à la journée de Comparaisons Inter Laboratoire de Terrain organisée par ARSATESE Adour Garonne pour la mise en commun des mesures terrain des laboratoires du bassin AG afin d'estimer la justesse et la fidélité des appareils de mesures utilisés ainsi que l'influence du préleveur et de la méthode de prélèvement. J'ai d'autre part pu participer à une session d'identification visuelle de biofilms à cyanobactéries en rivière à Sainte Enimie, proposée par le Syndicat Tarn-amont.

En outre, je remercie Guillaume Choisy, directeur général de l'Agence de l'Eau Adour-Garonne, de m'avoir accueilli à l'Agence pour mon stage de fin de master. Enfin, ce stage n'aurait pas été le même sans les membres du service MSR de l'AEAG que je tiens à remercier pour l'accueil et le soutien, à Jean-Pierre Rebillard pour le management, la confiance et le dynamisme ; à Laurent Palfner pour sa pédagogie; à Thibaut Féret, Lomig Leborgne, Philippe Thiébaud, Jessica Partaud, Guillaume Bourguetou, Amélie Cossais, Frédéric Sibien, Carmen Bilheran et Jonathan Canal pour l'accompagnement et pour les nombreux échanges et discussions formelles et informelles; et à Sandrine Pogodala pour toutes les démarches et gestions administratives.

En définitive, comme l'a dit Jacques Ganoulis (du Ministère de l'Environnement et de l'Energie de Grèce) lors du Carrefour des gestions locales de l'eau : « *la gestion de l'eau n'est pas un problème technique, c'est un problème socio-économique avec des conséquences sur tous les secteurs socio-écologiques* » et pour progresser « *il faudra garder le point de vue hydrocentrique dans la gestion de l'eau tout en modifiant le point de vue anthropocentrique* ».

6. Bibliographie

- [1] *Les agences de l'eau.* (s. d.). En Immersion. Consulté le 21 août 2021, à l'adresse <https://enimmersion-eau.fr/agences-de-leau/>
- [2] Agences de l'eau, Ministère de l'Environnement & Université de Metz. (1998). *Les bryophytes aquatiques comme outil de surveillance de la contamination des eaux courantes par les micropolluants métalliques : concept, méthodologie et interprétation des données.* <http://oaidoc.eau-loire-bretagne.fr/exl-doc/doc00006596.pdf>
- [3] Ah-Peng, C., & Rausch De Traubenberg, C. (2004). Bryophytes aquatiques bioaccumulateurs de polluants et indicateurs écophysologiques de stress : synthèse bibliographique. *Cryptogamie Bryologie*, 25(3), 205-248. <https://sciencepress.mnhn.fr/sites/default/files/articles/pdf/cryptogamie-bryologie2004v25f3a2.pdf>
- [4] AQUAREF. (2008). *Application de la DGT pour la quantification de métaux dissous dans l'eau.* <https://www.aquaref.fr/system/files/Fiche%20ME1%20-%20Echantillonneurs%20passifs%20DGT%20M%C3%A9taux.pdf>
- [5] Bernard, M. (2019). *Déploiement large échelle du POCIS pour l'évaluation de la contamination par les pesticides dans les eaux de surface : apports et complémentarité dans le cadre des réseaux de surveillance du bassin Adour-Garonne.* <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02609345v2>
- [6] Blard-Zakar, A., & Debuf, O. (2021). *BULLETIN N°4 : SYNTHÈSE 2019 DES ETATS DES LIEUX DES BASSINS.* Office Français de la Biodiversité.
- [7] BRGM, Saplaïroles, M., Monod, B., Mangin, A., Bujel, D., & Schmidt, A. (2012). *Actualisation de la synthèse hydrogéologique du département de l'Ariège.* <http://infoterre.brgm.fr/rapports/RP-60406-FR.pdf>
- [8] Brignon, J.-M., & Gouzy, A. (2008). *Arsenic et composés inorganiques : panorama des principaux émetteurs.* INERIS. <https://substances.ineris.fr/fr/>
- [9] Brosed, M. (2016). *Évaluation de l'intégrité fonctionnelle des écosystèmes lotiques du sud-ouest de la France.* <http://thesesups.ups-tlse.fr/3762/1/2016TOU30389.pdf>
- [10] Cagnard, O., Aloche, E., Nakache-Danglot, F., Decamps, A., Neuzeret, D., Geffard, O., Queau, H., Monier, J. M., & Sibourg, O. (2021). Tests de capteurs biologiques pour l'évaluation de l'écotoxicité d'eaux usées traitées. *Techniques Sciences Méthodes*, 6(6), 87-102. <https://doi.org/10.36904/tsm/202106087>
- [11] Cheifetz, N., Sandraz, A. C., Feliers, C., Gilbert, D., Piller, O., & Heim, V. (2017). Un algorithme glouton pour le positionnement de capteurs qualité sur un grand réseau de

- distribution d'eau. *Techniques Sciences Méthodes*, 11, 55-63.
<https://doi.org/10.1051/tsm/201711055>
- [12] Davison, W., & Zhang, H. (2012). Progress in understanding the use of diffusive gradients in thin films (DGT) – back to basics. *Environmental Chemistry*, 9(1), 1.
<https://doi.org/10.1071/en11084>
- [13] *Délégations de l'Agence de l'eau Adour-Garonne*. (s. d.). Geo Data - Data Gouv. Consulté le 21 août 2021, à l'adresse
<https://geo.data.gouv.fr/fr/datasets/4224cb87698442756607d950ec338958813bac93>
- [14] Diviš, P., Leermakers, M., Dočekalová, H., & Gao, Y. (2005). Mercury depth profiles in river and marine sediments measured by the diffusive gradients in thin films technique with two different specific resins. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 382(7), 1715–1719. <https://doi.org/10.1007/s00216-005-3360-8>
- [15] *Données | Le guide de l'eau*. (s. d.). Guide de l'eau. Consulté le 21 août 2021, à l'adresse
<https://www.guide-eau.com/donnees.php>
- [16] Ernstberger, H., Zhang, H., & Davison, W. (2002). Determination of chromium speciation in natural systems using DGT. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 373(8), 873-879.
<https://doi.org/10.1007/s00216-002-1370-3>
- [17] Gimpel, J., Zhang, H., Hutchinson, W., & Davison, W. (2001). Effect of solution composition, flow and deployment time on the measurement of trace metals by the diffusive gradient in thin films technique. *Analytica Chimica Acta*, 448(1-2), 93-103.
[https://doi.org/10.1016/s0003-2670\(01\)01323-x](https://doi.org/10.1016/s0003-2670(01)01323-x)
- [18] Govern d'Andorra - Departament de Medi Ambient i Sostenibilitat. (2020). *Balanç de la qualitat de les aigües superficials del principat d'Andorra (Any 2020)*.
https://www.mediambient.ad/images/stories/PDF/aigua/mapes/Qualitat_FQ_any_2020.pdf
- [19] Guibal, R. (2018). *Adaptation du DGT et fiabilisation du POCIS pour le suivi de pesticides et de résidus de médicaments dans les eaux de surface*. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02338415>
- [20] *Guide technique relatif à l'évaluation de l'état des eaux de surface continentales (cours d'eau, canaux, plans d'eau)*. (2019). Ministère de la Transition Ecologique et Solidaire.
- [21] INERIS. (2012). *Prise en compte de la biodisponibilité des métaux selon la DCE*.
<https://www.ineris.fr/sites/ineris.fr/files/contribution/Documents/DRC-12-126834-07511A%20-%20biodisponibilit%C3%A9%20des%20m%C3%A9taux.pdf>
- [22] *INERIS - arsenic*. (2004). INERIS substances.
<https://substances.ineris.fr/fr/substance/nom/arsenic>

- [23] Kumari, B., Kumar, V., Sinha, A. K., Ahsan, J., Ghosh, A. K., Wang, H., & DeBoeck, G. (2016). Toxicology of arsenic in fish and aquatic systems. *Environmental Chemistry Letters*, 15(1), 43-64. <https://doi.org/10.1007/s10311-016-0588-9>
- [24] L'agence internationale de l'énergie atomique. (2019). *L'eau*. <https://www.iaea.org/bulletin>
- [25] Li, C., Ding, S., Yang, L., Wang, Y., Ren, M., Chen, M., Fan, X., & Lichtfouse, E. (2018). Diffusive gradients in thin films: devices, materials and applications. *Environmental Chemistry Letters*, 17(2), 801–831. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-00839-9>
- [26] *LOESS Curve Fitting (Local Regression) - StatsDirect*. (s. d.). Stats Direct. Consulté le 21 août 2021, à l'adresse https://www.statsdirect.com/help/content/nonparametric_methods/loess.htm
- [27] *L'organigramme de l'Agence*. (s. d.). Eau Grand Sud-Ouest. Consulté le 21 août 2021, à l'adresse <https://www.eau-grandsudouest.fr/agence-eau/role-fonctionnement-agence/organigramme-agence>
- [28] Mathon, B., Dabrin, A., Allan, I., Lardy-Fontan, S., Togola, A., Ghestem, J. P., Tixier, C., Gonzalez, J. L., Alasonati, E., Ferreol, M., Dherret, L., Yari, A., Richard, L., Moreira, A., Eon, M., Delest, B., Pollono, C., Munsch, C., Noel-Chery, E., . . . Miege, C. (2021). Les échantillonneurs intégratifs passifs, des outils pertinents pour améliorer la surveillance réglementaire de la qualité chimique des milieux aquatiques ? *Techniques Sciences Méthodes*, 6(6), 57-71. <https://doi.org/10.36904/tsm/202106057>
- [29] Miège, C., Mazzella, N., Allan, I., Dulio, V., Smedes, F., Tixier, C., Vermeirssen, E., Brant, J., O'Toole, S., Budzinski, H., Ghestem, J. P., Staub, P. F., Lardy-Fontan, S., Gonzalez, J. L., Coquery, M., & Vrana, B. (2015). Position paper on passive sampling techniques for the monitoring of contaminants in the aquatic environment – Achievements to date and perspectives. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 8, 20-26. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2015.07.001>
- [30] *Les paramètres de la qualité de l'eau*. (2019). Agence régionale de santé Auvergne-Rhône-Alpes. <https://www.auvergne-rhone-alpes.ars.sante.fr/les-parametres-de-la-qualite-de-leau>
- [31] Pommier, A.-L. (2020). *Altérations de la diffusion et de la fixation des métaux/métalloïdes au sein d'un échantillonneur passif de type DGT, mécanismes et impacts sur les performances de quantification*. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-03066943>
- [32] Poulhier, G. (2015). *Etude de l'échantillonnage intégratif passif pour l'évaluation réglementaire de la qualité des milieux aquatiques : application à la contamination en*

pesticides et en éléments trace métalliques des bassins versants du Trec et de l'Auvézère.

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01144157/document>

- [33] *Qualité des rivières du bassin Adour-Garonne : 50 ans de surveillance et de progrès accomplis.* (2017). Agence de l'Eau Adour-Garonne.
- [34] Rougerie, J., Martins De Barros, R., Buzier, R., Devillers, D., Fondanèche, P., Lissalde, S., Leblanc, J., Saüt, M., Rebillard, J. P., Mazzella, N., & Guibaud, G. (2021). Diffusive gradients in thin films (DGT) : A suitable tool for metals/metalloids monitoring in continental waterbodies at the large network scale. *Science of The Total Environment*, 754, 142147. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142147>
- [35] Warnken, K. W., Zhang, H., & Davison, W. (2006). Accuracy of the Diffusive Gradients in Thin-Films Technique : Diffusive Boundary Layer and Effective Sampling Area Considerations. *Analytical Chemistry*, 78(11), 3780-3787. <https://doi.org/10.1021/ac060139d>
- [36] Zhang, H., & Davison, W. (1995). Performance Characteristics of Diffusion Gradients in Thin Films for the in Situ Measurement of Trace Metals in Aqueous Solution. *Analytical Chemistry*, 67(19), 3391-3400. <https://doi.org/10.1021/ac00115a005>

7. Annexes

Annexe 1

Législation sur l'eau

Les efforts pour préserver la qualité de l'eau commencent en 1898, lorsque l'État intervient pour la première fois en instaurant une première grande loi sur l'eau afin de veiller à ce que le développement industriel reste compatible avec des impératifs de salubrité et d'accès à cette ressource (notamment pour les agriculteurs) ([Vie-publique](#)). Plus tard, la loi sur l'eau de 1964 (loi n° 64 -1245) organise notamment la gestion de l'eau par grands bassins versants avec la création des « Agences de l'eau » ([Vie-publique](#)).

Ensuite c'est la loi sur l'eau de 1992 (loi n° 92-3) qui instaure notamment des « plans de gestion » de la ressource en eau avec les schémas directeurs d'aménagement et gestion des eaux (SDAGE) ([Vie-publique](#)). L'Union européenne s'inscrit dans la dynamique en proposant une harmonisation de la gestion de l'eau dans les pays européens à travers la DCE adoptée en 2000 ([Vie-publique](#)).

Finalement la loi de 2006, entre autres, rénove les outils qui permettent de répondre aux altérations de la ressource en eau générées par les impacts cumulés d'une multitude d'activités sur un secteur donné ([Eco-gouv](#)). La politique de gestion de l'eau en France est donc fondée sur quatre grandes lois et encadrée par la Directive-Cadre Européenne sur l'eau.

Annexe 2

Outils pour la gestion de l'eau

La mise en application de la DCE a débuté par l'élaboration d'un premier état des lieux (EDL) en 2009 dans chacun des bassins hydrographiques ([gesteau](#)). Ensuite, chaque comité de bassin a élaboré un SDAGE, un plan de gestion fixé sur 6 ans (2010-2015) pour atteindre le bon état écologique et chimique des eaux ([gesteau](#)). Le SDAGE actuel couvre la période 2016 – 2021 et le troisième et dernier cycle couvrira la période 2022 – 2027. Les programmes de mesures (PDM) associés sont les actions à réaliser pour atteindre les objectifs des SDAGE au niveau de chaque bassin.

Annexe 3

Les DGT

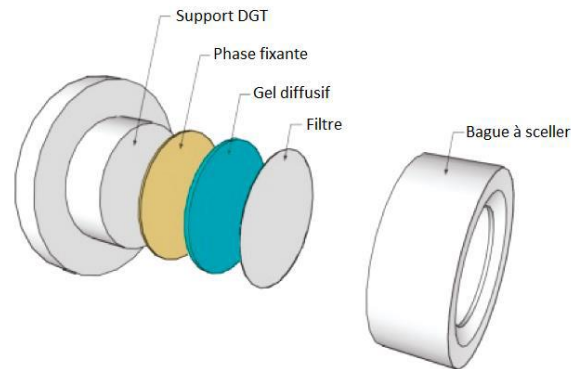


Figure 18 : Vue éclatée d'un DGT (©Peirene-eau)

Tableau 1 : Matériaux qui constituent la phase fixante d'un DGT et qui ciblent l'espèce chimique d'intérêt (©Peirene-eau).

	Cible
DGT chelex	Fe labile
DGT ZnO	As labile
DGT Silice_Thiol	As(III) labile

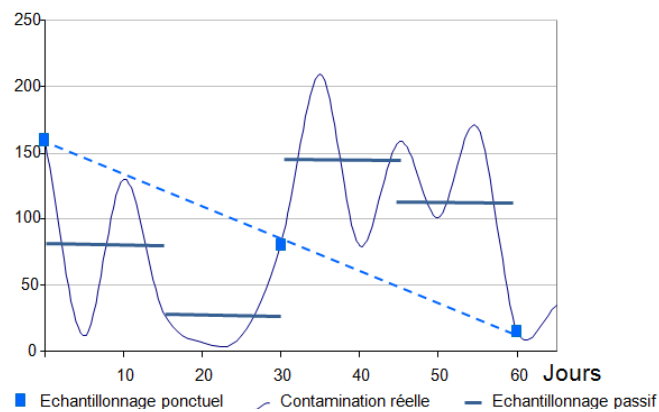


Figure 19 : Schéma exemplaire des fluctuations des concentrations en arsenic (courbe bleue) et exemple de quantification via un suivi mixte (échantillonnage ponctuel avec les carrés bleus et échantillonnage passif avec les traits horizontaux bleus) (©Peirene-eau).

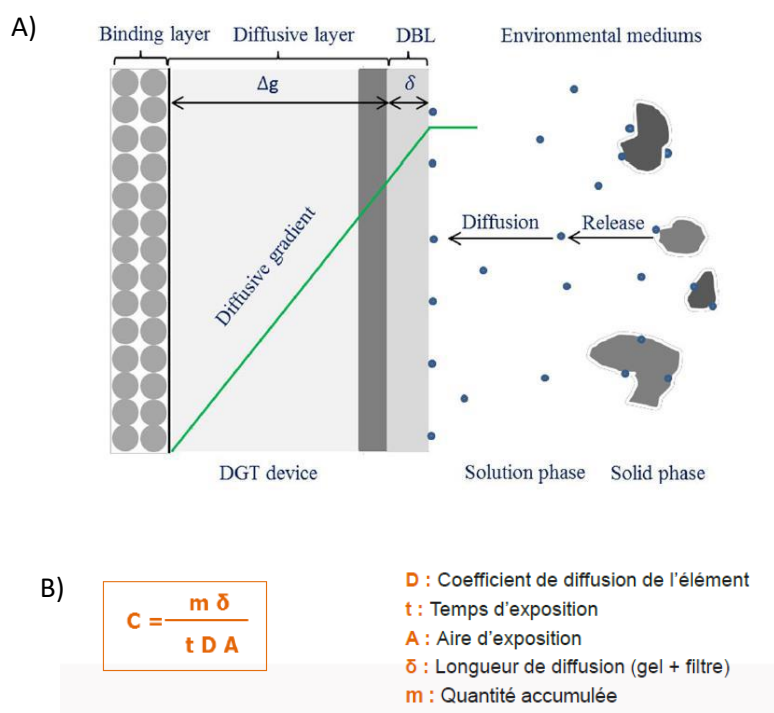


Figure 20 : A) Diffusive gradients in thin-film (DGT) device and mechanisms (Li *et al.*, 2018) B) Modèle à partir de la première loi de Fick permettant de calculer la concentration C dans le milieu d'exposition (©Peirene-eau).

Annexe 4

Analyses réalisées par le CD 66 sur des mousses aquatiques et grilles SEQ-eau

J 1 : Résultats des mesures de métaux lors de la campagne 2 et de la campagne de printemps 2018

Station	17	Amont	17 (Aval)
Code Agence	06002930	NC	06002930
Cours d'eau	Canal Verdié	Ariège	Canal Verdié
Localisation	Porta	L'Hospitalet-près-l'Andorre	Porta
Date	02/08/2018	15/05/2019	15/05/2019
Heure	12:15	11:00	11:50
Paramètres (µg/g de MS)			
Arsenic	18	49	47
Zinc	166	217	212
Sélénium	2	2	2
Plomb	9	27	24
Nickel	28	36	42
Mercuré	<0,5	<0,5	0,7
Cuivre	28	42	42
Chrome total	9	22	24
Cadmium dans les boues	1,01	0,75	0,56
Matière sèche à 525°C (%)	9,63	14,65	18,77

Figure 21 : Résultats des analyses du CD 66 sur des mousses aquatiques sur le Carol à l'aval de la confluence avec le canal de Verdié et sur l'Ariège à l'Hospitalet-près-l'Andorre entre 2018 et 2019. Le code couleurs correspond aux grilles SEQ-eau pour les micropolluants minéraux sur bryophytes (cf. figure ci-dessous).

MICROPOLLUANTS MINÉRAUX SUR BRYOPHYTES (unité : µg/g de poids sec)				
Arsenic (µg/g de poids sec)	4,5	9	27	54
Cadmium (µg/g de poids sec)	1,2	2,5	7	14
Chrome total (µg/g de poids sec)	11	22	65	130
Cuivre (µg/g de poids sec)	33	66	200	400
Mercure (µg/g de poids sec)	0,15	0,30	0,85	1,7
Nickel (µg/g de poids sec)	22	45	130	270

Figure 22 : Grilles du Système de l'évaluation de la qualité de l'eau des cours d'eau (SEQ-eau) en relation aux micropolluants minéraux sur bryophytes (en µg/g de poids sec).

Tableau 1-3 : Concentrations guides ou minimales en métaux (µg/g de poids sec) rencontrées dans les bryophytes aquatiques non soumises à une contamination.

As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Référence
	0.5	2.3	5.4		13.8	30.9	128	a Wehr et Whitton, 1983
	0.2		10.0			34.0	64	a Jones <i>et al.</i> , 1985
3.0	1.0	7.0	19.0	0.08	20.0	19.0	200	b Mouvet, 1986
	2.6	3.0	19.0	0.10	12.0	21.0	103	g André et Lascombe, 1987
19.0	6.0	17.0	44.0	0.30	90.0	86.0	585	c Bougon, 1990
	1.0	5.0	10.0	0.05	10.0	3.0	100	f Swedish Agency, 1991
	0.4	5.0	35.0			23.0	69	d Gonçalves <i>et al.</i> , 1992
	1.0	7.0	19.0		15.0	15.0	150	f Mersch, 1993
	1.0	4.0	36.0		8.0	13.0	217	c Gonçalves <i>et al.</i> , 1994
	0.5	2.0	10.0		3.0	3.0	100	f Johansson, 1995

a : Observations minimales *in situ*
b : Médiane de la distribution des valeurs d'un fichier de référence dont le coefficient de variation a été ramené à 60 % par élimination des valeurs élevées (n = 128)
c : Quantiles 90 % des lois de distribution ajustée des valeurs (n = 226)
d : Moyenne des valeurs des sites non contaminés (n = 13)
e : Moyenne géométrique soustrait de l'écart-type de la distribution log-normale des valeurs (n = 35)
f : non précisé.
g : moyennes sur 6 sites de références

Figure 23 : Etudes sur lesquelles sont basées les grilles SEQ-eau pour l'évaluation de la qualité de l'eau des cours d'eau en relation aux micropolluants minéraux sur bryophytes (entouré en bleu pour l'arsenic) (Agences de l'eau, Ministère de l'Environnement & Université de Metz, 1998).

Annexe 5

Une géologie de socle riche en arsenic

Représentation des stations de suivi de l'étude arsenic, des anciennes mines de fer, du canal de Verdier, des entités hydrogéologiques (référentiel BDLISA V2) et de la pédologie andorraine

Légende

Stations suivi étude

- Eau superficielle
- Eau souterraine
- Anciennes mines

Canal de Verdier

Cours d'eau

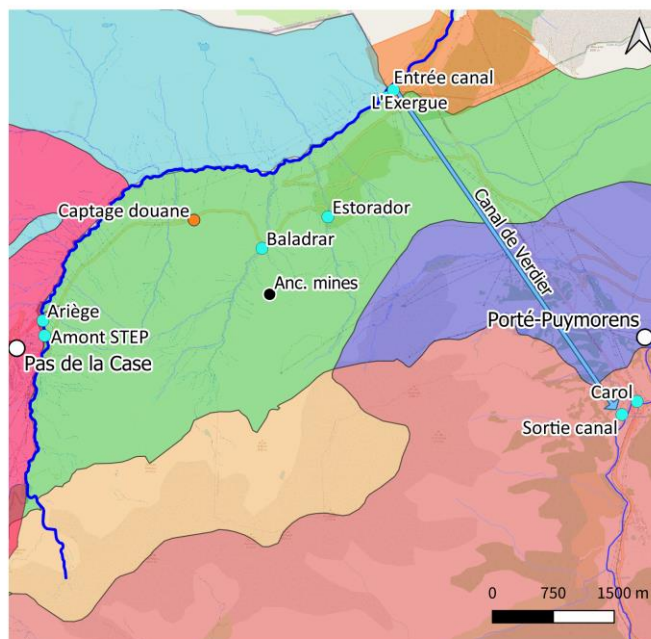
- Cours d'eau > 100 km
- Cours d'eau 25 - 50 km

Pédologie andorraine

- Lithosol siliceux
- Ranker siliceux

Entités hydrogéologiques de niveau 3

- Granites des massifs du Carlit et de Puymorens dans le bassin versant de l'Ariège
- Granites des massifs du Carlit et de Puymorens dans le bassin versant du Sègre
- Schistes de la Cerdagne dans le bassin versant du Sègre
- Schistes du bassin versant de l'Ariège
- Schistes, pélites, siltites et ampélites du Dévonien moyen au Cambro-Ordovicien du massif de l'Hospitalet



Iris Pérez Salvà
Stage Agence de
l'eau Adour-Garonne
Date: 09/03/2021

Figure 24 : Représentation des stations de suivi de l'étude arsenic, des anciennes mines de Puymorens, du canal de Verdier, des entités hydrogéologiques (référentiel BDLISA V2) et de la pédologie andorraine.

« Dans la partie superficielle de l'écorce terrestre, la concentration moyenne en arsenic est évaluée à 2 mg.kg-1. Localement, la concentration naturelle peut atteindre 100 mg.kg-1 voire 200 mg.kg-1 dans des dépôts calcaires ou phosphatés ou dans des schistes. » (Brignon & Gouzy, 2008).

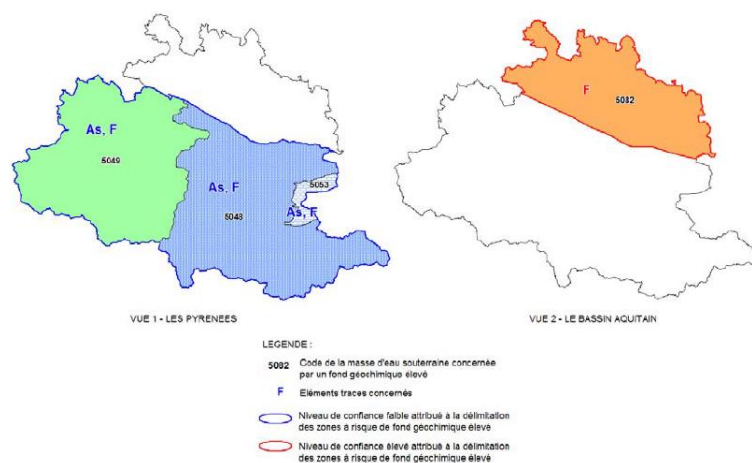


Figure 25 : Délimitation des zones à risque de fond géochimique élevé en éléments trace pour le département de l'Ariège (BRGM, 2012).

Annexe 6

Les eaux de drainage du massif

Tableau 2 : Résultats de l'analyse des eaux de drainage lors de la visite au canal de Verdier en janvier 2021 (©Peirene-eau).

Eau de drainage lors de l'inspection du canal (Janv. 2021)	
Distance (m)	As Tot ($\mu\text{g/L}$)
150	< 1
300	30
2400	22
3325	38
4200	38
4900	33

Annexe 7

Autres résultats : l'ammonium

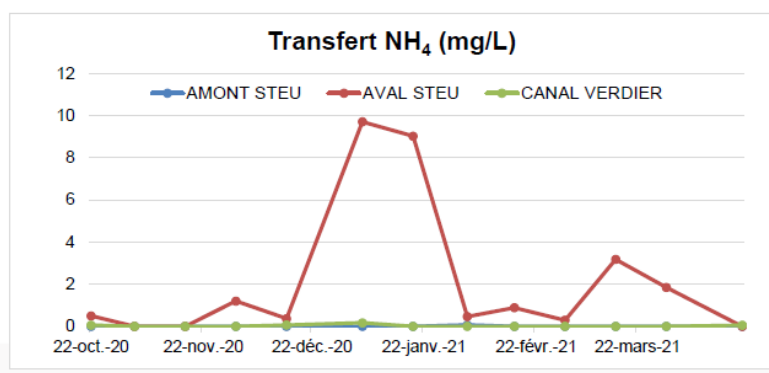


Figure 26 : Représentation des concentrations en ammonium (NH_4 mg/L) sur les stations Amont STEU, Ariège (aval sTEU) et à l'entrée du Canal de Verdier entre octobre 2020 et mars 2021 (©Peirene-eau).

Annexe 8

Script exploité sur le logiciel R studio pour l'analyse de données

```
library(ade4) #pour l'ACP
```

```
library(adegraphics) #pour les plots
```

```
library(colorspace) #pour la palette couleur des plots
```

```
library(ggplot2)#pour les graphs nuage de points et courbe de tendance
```

```
library(tidyverse) #pour selectionner les colonnes et créer un 2ème data frame
```

```
library(Hmisc) #correlations: pour la fonction rcorr
```

```
library(corrplot) #package pour la représentation graphique des matrices de corrélation
```

```
library(labdsv)
```

```
library(vegan)
```

```
library(permute)
```

```
arsenic<-read.table("Bilan_As_3.csv",dec=",";sep=";",header=T) #sans données Fe pour réduire perte de lignes avec le na.omit
```

```
arsenic<-na.omit(arsenic) #pour enlever les NA
```

```
# 1. Exploration des données -----
```

```
summary(arsenic)
```

```
#As3 ponctuel
```

```
filetag <- "boxplot_As3_station.png" #créer un fichier image
```

```
png(filetag, height = 376, width = 741) #taille image
```

```
boxplot(arsenic$As3~arsenic$station,xlab = "Station",ylab="Arsenic III") #graph
```

```
dev.off() #sauvegarder
```

```
#As total ponctuel
```

```
filetag2 <- "boxplot_Astot_station.png"
```

```
png(filetag2, height = 376, width = 740)
```

```
boxplot(arsenic$AsTot~arsenic$station,xlab = "Station",ylab="Arsenic total (µg/L)",main="Concentrations en arsenic total")
```

```
abline(h=10, col="red") #seuil AEP de 10 µg/L
```

```
dev.off()
```

```
#As3 DGT
```

```
filetag3 <- "boxplot_DGTAs3_station.png"
```

```
png(filetag2, height = 376, width = 740)
```

```
boxplot(arsenic$DGT_As3~arsenic$station,xlab = "Station",ylab="DGT Arsenic III")
```

```
dev.off()
```

```
#Avec et sans dérivation de l'Ariège
```

```
deriv<-read.table("Bilan_As_4.csv",dec="," ,sep=";",header=T)
```

```
ouvert<-subset(deriv,derivation=="oui")
```

```
ferme<-subset(deriv,derivation=="non")
```

```
filetag4 <- "boxplot_Astot_ouvert.png"
```

```
png(filetag4, height = 376, width = 740)
```

```
boxplot(ouvert$AsTot~ouvert$station,xlab = "Station",ylab="Arsenic total  
(µg/L)",main="Concentrations en As total avec dérivation")
```

```
abline(h=10, col="red") #seuil SEQ-eau
```

```
dev.off()
```

```
filetag5 <- "boxplot_Astot_ferme.png" #créer un fichier image
```

```
png(filetag5, height = 376, width = 740) #taille image
```

```
boxplot(ferme$AsTot~ferme$station,xlab = "Station",ylab="Arsenic total  
(µg/L)",main="Concentrations en As total sans dérivation")
```

```
abline(h=10, col="red") #seuil SEQ-eau
```

```
dev.off()
```

```
#2. ACP ----
```

```
fer<-read.table("Bilan_As_Fe_2.csv",dec="," ,sep=";",header=T)
```

```
fer<-na.omit(fer)
```

```
summary(fer)
```

```
acp4<-dudi.pca(fer[,3:16],center=TRUE,scale=TRUE,nf=12) #nf= nb colonnes + 1
```

```
acp4$eig
```

```
(acp4$eig[1]/11+acp4$eig[2]/11)*100 #% de l'info résumée par les deux axes retenus
```

```
# 2.1 Cercle de corrélations -----
```

```
par(mfrow=c(1,1))
```

```
cercle4<-s.corcircle(acp4$co[,c(1,2)])
```

```
# 2.2 Graphs -----
```

```
s.label(acp4$li[,c(1,2)],clab=0.7)
```

```
s.label(acp1$co[,c(1,2)],clab=0.9)
```

```
scatter(acp4) #bilan des graphs de l'ACP
```

```
# Classé par stations -----
```

```
hcl_palettes(plot = TRUE) #pour voir la palette de couleurs
```

```
coul<- qualitative_hcl(5, palette = "Dark 3") #choix de la palette, "qualitative" nom du groupe
```

```
stations<-factor(fer$station) # pour transformer la variable en facteur
```

```
g7<-s.class(acp4$li[,c(1,2)], fac = stations,
```

```
col = coul, pellites.col = coul)
```

```
# Classé par mois -----
```

```
coul2<- qualitative_hcl(5, palette = "Dark 3") #choix de la palette de couleurs
```

```
mois<-factor(fer$mois) #pour transformer la variable en facteur
```

```
g8<-s.class(acp4$li[,c(1,2)], fac = mois, col= coul2,
```

```
pellites.col = coul2)
```

```
G3 <- ADEgS(c(g7, g8)) #pour regrouper les deux graphs
```


#3 Corrélations ----

```
corr_Fe<-rcorr(as.matrix(fer[,3:15], type="spearman",exact=FALSE))
```

#3.1 Matrice de corrélation ----

```
filetag2 <- "corrplot_fer.png" #créer un fichier image
png(filetag2, height = 800, width = 800) #taille image
corrplot(corr_Fe$r, type="upper", order="hclust", tl.col="black",
         p.mat = corr_Fe$P, mar = c(1, 1, 1, 1),insig = "label_sig",
         sig.level = c(.05), pch.cex=2, pch.col = "red")
dev.off()
```

#3.2 Allure des tendances ----

```
Astot_Oxdis<-ggplot(fer[,3:15], aes(x=Ox_dissous, y=AsTot)) +
  geom_point()+geom_smooth()+ ggtitle ("Concentration en arsenic total en fonction de l'oxygène
dissous")
print(Astot_Oxdis+ labs(y="Arsenic total (µg/L)",x="Oxygène dissous (mg/L)"))
```

```
Fe_Astot<-ggplot(fer[,3:15], aes(x=Fe, y=AsTot)) +
  geom_point()+geom_smooth()+ ggtitle ("Concentration en arsenic total en fonction des
concentrations en fer")
print(Fe_Astot+ labs(y="Arsenic total (µg/L)",x="Fer soluble (µg/L)"))
```

```
ggplot(fer[,3:15], aes(x=Fe, y=DGT_Astot)) +
  geom_point()+geom_smooth()
```

```
ggplot(fer[,3:15], aes(x=Fe, y=As3_5)) +  
  geom_point()+geom_smooth()
```

#7. Bryophytes ----

```
bryo<-read.table("Bryo.csv",dec="," ,sep=";",header=T)
```

```
summary(bryo)
```

```
boxplot(bryo$As~bryo$Station,xlab = "Station",ylab="Arsenic")
```