

Les Métaux dissous en Seine à Paris

Monique Pepe¹, Amaury Gaillard¹ Loic Harrault¹, Alexis Groleau¹, Marc F. Benedetti^{1*}

1 : Laboratoire de Géochimie des Eaux. Université Paris Diderot - Institut de Physique du Globe de Paris Case 89. 4 place Jussieu. 75251 Paris Cedex 05.

*benedetti@ipgp.fr

Les Métaux dissous en Seine à Paris	1
1. Introduction.....	1
2. Objectifs de l'action.....	2
3. Méthodologie.....	2
3.1. Site d'étude quai Saint Bernard	2
3.2. Mesures in situ, prélèvements et analyses	2
3.3. Débits et périodes de prélèvement.	4
4. Résultats et discussion	4
4.1. Concentrations des différents éléments	4
4.2. Evolutions temporelles des concentrations.	5
4.3. Les concentrations à Andrésy	7
5. Spéciation et biodisponibilité.....	7
6. Conclusions et perspectives	9
7. Bibliographie	10

1. Introduction

De nombreuses quantités de métaux sont libérées dans la seine entre autres par les activités industrielles notamment 0,193 t/an d'arsenic, 0,016 t/an de Cadmium, 5,6 t/an de Chrome, 4 t/an de cuivre, 3,2 t/an de Nickel, 1t/an de plomb et 34,6t/an de zinc avec pour ce dernier des pics pouvant atteindre 70t/an (Thévenot et al, 2007). Les flux d'exportation de ces métaux à l'estuaire sont de 1,75 t/an de Cadmium, 87 t/an de Chrome, 84 t/an de cuivre, 87,5 t/an de plomb et 315 t/an de zinc pour la fraction particulaire et de 0,44 t/an de Cadmium, 17 t/an de Chrome, 25 t/an de cuivre, 9 t/an de plomb et 135 t/an de zinc pour la fraction dissoute (Thévenot et al, 2007). Ce rapide bilan montre que pour certains éléments toxiques comme As et Ni les flux dissous ne sont pas connus. Il souligne aussi la part déterminante des activités anthropiques dans le cycle biogéochimique de ces éléments dans la rivière.

Bien que la majorité des flux d'exportation de la rivière soit sous forme particulaire, il existe pour certains éléments comme le zinc, le cuivre et le cadmium une fraction non négligeable qui peut transiter dans la fraction dite dissoute. La connaissance du devenir de ces éléments qui sont pour la majorité potentiellement toxiques est donc déterminante pour une bonne gestion et la préservation de l'écosystème Seine. Par ailleurs les processus qui contrôlent la concentration des éléments traces et leur variabilité, sont encore généralement mal connus. Trois facteurs font l'objet d'un consensus dans la littérature à ce jour (Elbaz-Poulichet et al, 2006) : une modification du chemin de l'eau (facteur hydrologique), des échanges entre fraction dissoute et particulaire voire sédiment de fond ou de berge (facteur chimique) et apports dus aux activités humaines sur le bassin versant des hydrosystèmes considérés (facteur source). Pour les facteurs chimiques, la fréquence de l'observation et de l'échantillonnage est déterminante pour bien évaluer leur impact sur les flux d'éléments et leur spéciation qui est aussi importante pour leur biodisponibilité (Slaveykova et al., 2005).

Pour la Seine, les données antérieures sont peu nombreuses et souvent acquises avec un échantillonnage au mieux mensuel voire plus espacé dans le temps. Les travaux de Chiffolleau et al. (1999) montrent une évolution conjointe avec le débit de Ni, Cu, Z, Pb et Cd au voisinage de l'estuaire de la Seine. Plus en amont, Elbaz-Poulichet et al. (2006) montrent que les concentrations dissoutes du Mn, Cu, Mo, Cd et Pb ne sont pas corrélées aux débits lors de prélèvements mensuels. Les concentrations en Mn, Cu et Cd augmentent rapidement en été alors que Mo diminue. Elbaz-Poulichet

et al. (2006) proposent un effet redox provoquant la libération en solution du Mn et le piégeage du Mo par précipitation. Les métaux associés aux oxydes de fer et de manganèse seraient alors libérés en solution. Sur la base de cette rapide analyse des données existantes nous proposons donc de faire une évaluation plus fine des flux de ces éléments pour mieux identifier les échelles de temps représentatives et les facteurs de contrôle de la concentration et de la biodisponibilité.

2. Objectifs de l'action

Pour la fraction dissoute, nous pensons que les valeurs reportées plus haut calculées sur la base de prélèvements mensuels doivent être enrichies de la façon suivante :

1^{er} Objectif : quantification des flux des éléments cités plus haut sur les sites tests choisis dans le cadre de ce projet avec une fréquence plus importante (3 échantillons par semaine sur une période d'un an sur deux sites), nous pourrions ainsi mieux définir les flux d'exportation dissous connus et déterminer ceux qui inconnus.

2^{ième} objectif : comme pour les MES nous pensons que pour la fraction dissoute il est essentiel de connaître la spéciation de ces différents métaux. En effet, cette donnée est déterminante pour mieux évaluer les impacts de ces toxiques potentiels sur l'écosystème Seine. La concentration seule n'est plus reconnue comme le paramètre unique permettant d'évaluer la dangerosité de ces éléments pour un milieu aquatique. Par ailleurs, cette spéciation doit être abordée sous ces deux aspects différents et complémentaires. Il s'agit d'abord de déterminer une spéciation à l'équilibre soit la détermination de la concentration en ion libre (par exemple Zn^{2+} , Cd^{2+} ...). Dans un deuxième temps, il est nécessaire de déterminer la ou les fractions labiles des complexes de ces métaux pour mieux en appréhender la biodisponibilité (ce document Tusseau-Vuillemin et al.). Le rôle de la matière organique naturelle serait ici déterminant pour un grand nombre d'entre eux.

3^{ième} objectif : la détermination de la variation des « forçages » majeurs de cette spéciation comme le pH et la matière organique dissoute est aussi essentielle. Une attention toute particulière sera portée au pH qui conditionne la majeure partie des interactions entre ces métaux et les ligands en solution mais aussi les phases minérales des matières en suspension.

4^{ième} objectif : l'ensemble de ces données acquises sur une année complète avec un pas d'échantillonnage serré devra en partie être utilisé pour une modélisation géochimique permettant de décrire la spéciation et ses évolutions en fonctions de la variation des paramètres majeurs la contrôlant (pH, COD, majeurs pour la compétition).

3. Méthodologie

3.1. Site d'étude quai Saint Bernard

L'ensemble des données présentées dans ce document concerne principalement les échantillons prélevés tous les deux jours au niveau du quai Saint Bernard en face du campus de Jussieu (Figure 1). Une série d'échantillons a aussi été acquise en collaboration avec les équipes du SIAAP au site d'Andrésey. Ces données encore trop parcellaires ne seront que succinctement présentées dans ce document. Sur chaque site, le même protocole est appliqué. Celui-ci a été optimisé par le laboratoire avant sa validation et sa diffusion à nos collaborateurs du SIAAP.

3.2. Mesures in situ, prélèvements et analyses

Les prélèvements se font Quai Saint Bernard 3 fois par semaine, voire plus s'il y a eu un événement particulier (pluie, bateaux...). L'eau est prélevée avec une canne à 0,5 m de profondeur environ.

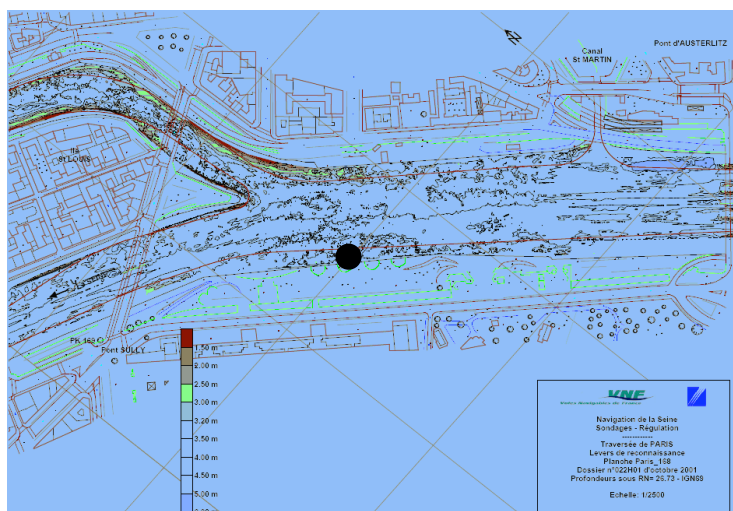


Figure 1: Carte bathymétrique de la Seine au quai saint Bernard établie par VNF, M. C. Caufmant, Mme Grazian-Courbon.

Le matériel utilisé est le suivant : seringues 60ml MSH, filtres Sartorius Minisart 0.2µm (membrane en polyethersulfone) flacons Nalgène en polypropylène haute densité (HDPE) tubes Falcon 14 ml à usage unique. Des séries de ces tubes ont été analysées et quelques rares tubes (en moyenne ~ 1 sur 20) sont plus ou moins contaminés en zinc. Afin de palier à cette contamination aléatoire les tests ont montré qu'il était indispensable de faire : 2 blancs au lieu d'un et 3 prélèvements de Seine au lieu de 2. Sur le terrain, on préparera d'abord, 2 blancs dans les mêmes conditions que le prélèvement des 3 échantillons. La filtration est faite sur place. De retour au labo (ou sur le terrain), 3 gouttes d'acide nitrique seront ajoutées à chaque tube (blancs et échantillons). Puis les échantillons seront conservés à 4°C jusqu'à l'analyse. L'acide utilisé est de l'acide Suprapur Merck à 65%. Les tests effectués sur l'acide montre qu'il n'apporte pas de contamination significative.

En plus de ces prélèvements, des échantillons pour la détermination des concentrations en anions et cations majeurs et en éléments nutritifs sont prélevés avec le même dispositif de filtration. Pour pouvoir déterminer la spéciation par calcul géochimique, la concentration en carbone organique dissous (COD) est aussi mesurée sur un échantillon filtré de la même façon que décrit précédemment. Un blanc de filtre est également réalisé lors de chaque prélèvement. Ces échantillons sont acidifiés à l'aide de H₃PO₄ et maintenus à l'abri de la lumière à 4°C avant analyse.

Les concentrations des métaux traces sont déterminées par ICP-MS. C'est un instrument d'analyse multi élémentaire à haute sensibilité. L'appareil utilisé est un ICP MS X7 Series II de Thermo Electron. Il est à calibration externe. Tous les éléments sont mélangés dans la gamme d'étalonnage. Toutefois, pour éviter une toujours possible contamination, la gamme d'étalonnage du zinc a été faite séparément, dans des tubes spécialement lavés. Toutes ces préparations sont faites en salle blanche. Lors de l'analyse, un standard interne d'Indium est ajouté pour prendre en compte une possible dérive de l'appareil et les effets de matrice influencent la quantification (Tableau 1). Après étalonnage, les résultats sont validés par l'analyse d'un standard international le SLRS 4 (Saint Laurent River Standard). Il correspond à une eau de composition proche de celle que nous analysons (Figure 2).

Tableau 1 : Limites de détection (l.d.) obtenues (calcul sur 20 passages)

	Mn	Ni	Cu	Zn	Mo	Cd	Pb
l.d. (µg/L ⁻¹)	0,003	0,006	0,009	0,027	0,003	0,001	0,003

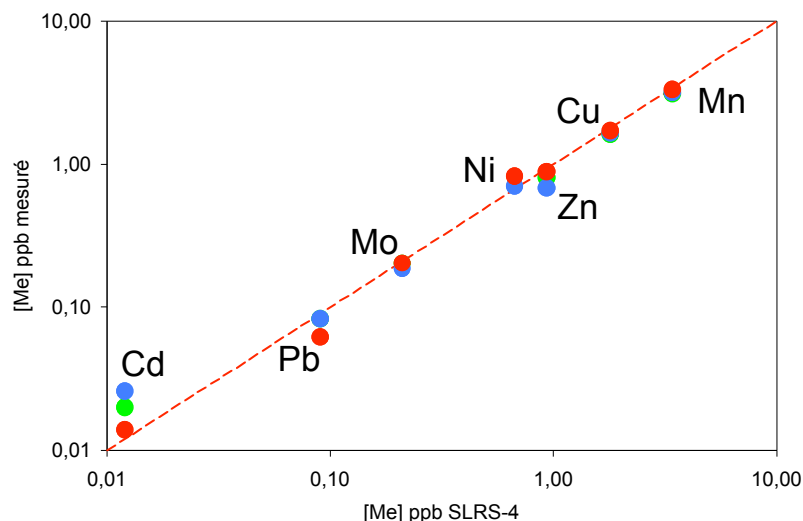


Figure 2: Concentrations des éléments cibles déterminées lors de l'analyse des échantillons d'eau de Seine en fonction de la valeur recommandée.

Le COD a été déterminé à l'aide d'un TOC-V CSH/CSN de marque SHIMADZU. Le mode de mesure est de type NPOC autrement dit l'échantillon acidifié est dégazé avant analyse pour une mesure directe de la concentration en carbone organique dissous. Le calcium et la magnésium dissous ont été mesurés par spectrométrie d'absorption atomique flamme (Solaar, JASolution). Le standard SLRS 4 est aussi utilisé pour certifier les valeurs trouvées pour ces ions majeurs en solution.

3.3. Débits et période de prélèvement.

Les données de débit sont rapidement présentées à titre informatif, elles ont été fournies par Diren IdF. Pour première période de prélèvement au printemps (28 mars au 1er juin 2007), le débit de la Seine diminue de 500 m³/s à 200 m³/s au cours de ces deux mois (Figure 5). Les enregistrements des débits de la Seine au Pont d'Austerlitz pour la seconde période de prélèvement permettent de visualiser une baisse du débit de mi-octobre jusqu'à la fin novembre 2007 (de 210 m³/s jusqu'à 135 m³/s). Au début du mois de décembre, le débit passe de 150 m³/s le 1/12/07, à 720 m³/s le 12/12/07 et diminue progressivement sous le seuil des 300 m³/s le 27/12.

4. Résultats et discussion

Compte tenu du caractère préliminaire de la série en cours d'acquisition, nous discuterons les résultats acquis à ce jour de la façon suivante. Une comparaison des résultats acquis avec ceux d'années antérieures dans le cadre du PIREN-Seine. Une présentation de la variation des concentrations en fonctions des débits sera faite et discutée en relation avec les données déjà acquises par d'autres, si possible des explications au comportement des différents éléments seront proposées. Enfin une première tentative de modélisation de la spéciation sera faite sur la série temporelle de l'automne ou l'ensemble des paramètres nécessaires à cette modélisation à l'aide de l'approche NICA-Donnan (Benedetti et al., 1996 ; Kinniburgh et al., 1999) est disponible.

4.1. Concentrations des différents éléments

Les valeurs des concentrations mesurées lors de cette campagne de prélèvement sont toutes en dessous des valeurs proposées dans la circulaire définissant les « normes de qualité environnementale provisoires (NQE_p) » des 41 substances impliquées dans l'évaluation de l'état chimique des masses d'eau ainsi que des substances pertinentes du programme national de réduction des substances dangereuses dans l'eau (Circulaire 2007/23 DE / MAGE / BLPDI 07 / n° 23 Date : le 7 mai 2007). Les valeurs reportées dans le tableau 2 sont toutes comparables aux valeurs publiées par Elbaz-Poulichet et al. (2006). Sur la période considérée, les variations les plus importantes sont observées pour Mn, Zn

et Pb ou les concentrations varient sur plus d'un ordre de grandeur (x10). Pour les éléments majeurs, les variations sont beaucoup plus faibles. Les concentrations en COD sont du même ordre de grandeur que celles publiées par Tusseau-Vuillemin et al. (2007) et sont de l'ordre de quelques mg de COD par litre.

Tableau 2 : Valeurs minimales et maximales des concentrations en éléments majeurs et traces, COD, pH et Débit sur la période considérée (f.g. fond géochimique).

	COD (mgL ⁻¹)	pH	Débites (m ³ s ⁻¹)	Mg (μmolL ⁻¹)	Ca (μmolL ⁻¹)	Na (μmolL ⁻¹)	K (μmolL ⁻¹)
Max.	4,09	8,2	705	234	2770	590	970
Min.	1,79	7,72	116	137	1900	292	568

	Mn (μg ⁻¹)	Ni (μg ⁻¹)	Cu (μg ⁻¹)	Zn (μg ⁻¹)	Mo (μg ⁻¹)	Cd (ngL ⁻¹)	Pb (ngL ⁻¹)
Max.	12,78	2,83	2,08	11,39	0,873	24	212
Min.	0,97	1,78	0,94	0,96	0,252	0,3	6
NQEp	-	20	f.g. + 1,4	f.g. + 7,8	f.g. + 6,7	5000	7200
SEQ-Bio			15			1300	250000

4.2. Evolutions temporelles des concentrations.

Les évolutions des concentrations en fonction du débit du fleuve sont données pour Mn et le COD dans la figure 3. La concentration du manganèse décroît avec l'augmentation du débit. Une loi-puissance du type $[Mn] = 1520D^{-1,04}$ décrit relativement bien cette évolution ($r^2 = 0,76$). Ce résultat est similaire à celui trouvé pour les majeurs dans la Seine par des auteurs précédents pour les ions majeurs (Roy et al., 1999) ou le B (Chetelat et Gaillardet, 2005). Les concentrations de Mg, K et Na suivent une décroissance avec le débit avec une loi-puissance de nature différente de celle du Mn (non présentée ici). Par contre la concentration du calcium évolue peut avec le débit. Ce comportement signifie que contrairement aux autres majeurs d'autres processus que la dilution du signal du fond géochimique ou d'autre source du bassin versant contrôlent la concentration de Ca. Une discussion plus approfondie sur les raisons de l'évolution des concentrations des éléments du système Ca-CO₂ peut être trouvée dans une autre partie de cet ouvrage (ce volume Groleau et al.).

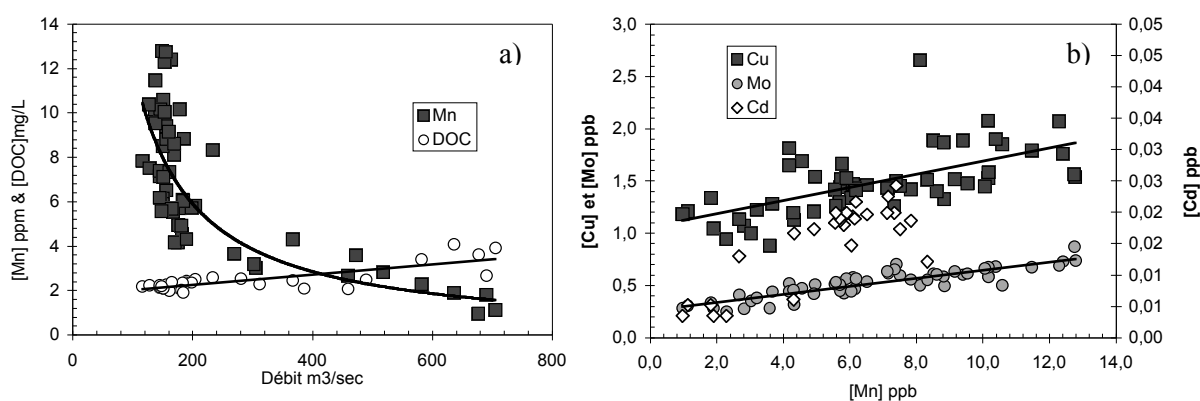


Figure 3: Evolution des concentrations de Mn et COD en fonction du débit . relation entre les concentrations de Cd, Cu et Mo et celle de Mn.

La figure 3b montre que les concentrations, des éléments Cu, Mo et du Cd dans une moindre mesure, sont fortement corrélées à la concentration du manganèse. Cela signifie donc que comme Mn leur concentration est fortement contrôlée par le processus de dilution de sources correspondant au fond géochimique plus d'autres apports sur le bassin versant. Ce résultat est différent de celui de

Elbaz-Poulichet et al. (2006) qui pour la période 2003-2004 lors de prélèvements mensuels concluent que les concentrations de Mn, Cu, Mo et Cd ne sont pas corrélés au débit. Cette différence souligne l'importance de la fréquence de l'échantillonnage pour bien comprendre les causes des variations des concentrations.

La figure 3a montre par contre que la concentration en COD n'est pas contrôlée par la dilution puisqu'elle augmente linéairement avec le débit. La durée de la série temporelle en cours est encore trop courte pour que nous puissions affirmer avec certitude connaître l'origine et la raison de cette évolution concomitante du débit et du carbone organique dissous. Plusieurs hypothèses sont possibles : un lessivage accru de la matière organique des sols en amont dans le bassin avec l'augmentation de la pluviosité, une production interne dans la rivière en amont, un apport local urbain au voisinage du site de prélèvement. Des données complémentaires sur le cycle du carbone et la nature du COD mesuré dans les échantillons lors de crues sont nécessaires pour éliminer certaines de ces hypothèses. Quelle que soit la raison de la variation de la concentration, l'importance de celle-ci (facteur 2) aura clairement un effet sur le devenir et la spéciation des métaux trace dans le fleuve.

La figure 4 montre que l'évolution des concentrations du plomb et du zinc est plus complexe.

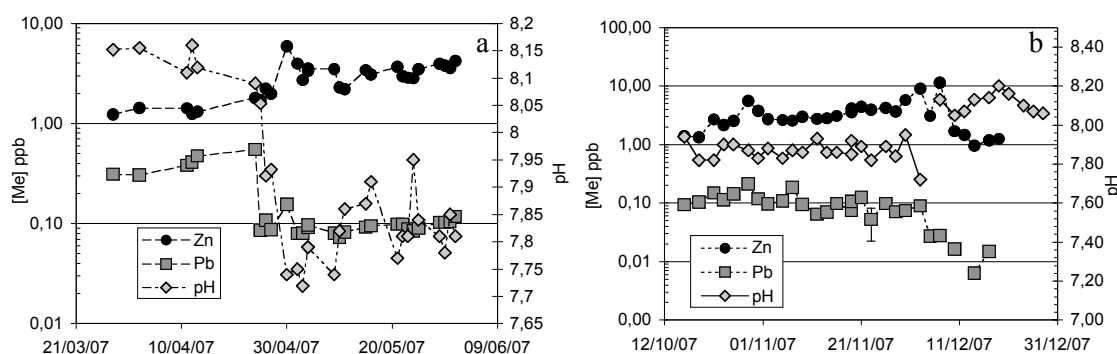


Figure 4: Evolution du pH des concentrations de Zn et Pb en fonction du temps lors des deux périodes de prélèvement. $[Me] = [Zn] = [Pb]$

Lors de la première période de prélèvement au printemps aucune relation entre débit et concentration n'est observée pour ces deux éléments. Les changements de concentration observés à cette époque pourraient être le fait d'une modification rapide et relativement importante du pH (-0,4 unité). Elle conduirait à une augmentation de la concentration en zinc en solution et à une diminution de la concentration en plomb (Figure 4a). Cette évolution opposée du zinc et du plomb pourrait être aussi simplement due à l'apport de solution ayant des concentrations en plomb et zinc différentes de la Seine. En effet, cette chute du pH et variation de concentration surviennent après une première pluie suivant une longue période de temps sec sur la région. Un lessivage d'une source urbaine ou autre enrichie en zinc et appauvrie en plomb pourrait aussi expliquer cette évolution opposée.

A l'automne, le comportement du zinc et du plomb semble rejoindre celui des autres éléments trace (voire Mn, Mo...). En effet, si l'on fait exception des deux points les plus concentrés en zinc (9 et 11,39 μgL^{-1} Figure 4b), les concentrations en zinc diminuent lorsque le débit augmente. Il en est exactement de même pour le plomb. Le pH ou la nature des apports ne semblent pas contrôler le comportement de ces deux éléments en automne.

Les évolutions des concentrations en Ni sont présentées conjointement à celles des débits dans la figure 5. Au printemps (Figure 5a) le nickel a un comportement opposé à celui du Mn, Mo et Cu par exemple puisque sa concentration diminue avec la décroissance du débit. Donc pour cette période, la dilution des sources de cet élément n'assure pas le contrôle de sa concentration. A l'automne, nous observons un comportement différent puisque la concentration du nickel ne semble pas évoluer bien que le débit augmente fortement (figure 5b). Le comportement du nickel pour cette période est donc similaire à celui du Calcium qui ne varie pas avec le débit. Ces résultats opposés pour deux période de

prélèvement soulignent encore l'importance de la fréquence de l'échantillonnage pour comprendre et décrypter les raisons des variations des concentrations des éléments trace.

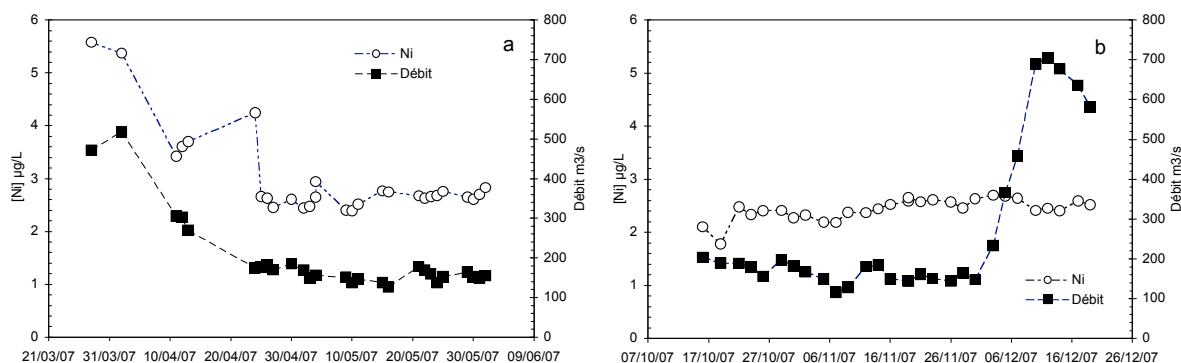


Figure 5: Evolution des concentrations de Ni et du débit aux deux époques de prélèvement.

4.3. Les concentrations à Andrésy

Les résultats préliminaires acquis à ce jour sont présentés dans la figure 6. Ils montrent pour la période d'automne que les concentrations du Cuivre sont similaires pour les deux sites (Figure 6a) et ne semblent donc pas être influencées par la traversée de Paris et d'éventuels rejets de la station d'épuration d'Achères. Le bon accord entre les valeurs de la concentration du Cuivre sur les deux sites souligne la qualité du prélèvement fait par le SIAAP et la robustesse du protocole de prélèvement décrit dans la partie méthodologie. Pour le Zinc, une différence significative est observée (Figure 6b). Les concentrations mesurées sont plus élevées à Andrésy pour la même période montrant ainsi l'influence de la traversée de Paris ou de rejets entre les deux points de prélèvement. Les blancs de Zinc mesurés sur les deux sites sont similaires et donc les différences sont bien le fait d'apport entre les deux points de prélèvement et non le fait d'artefact de prélèvement.

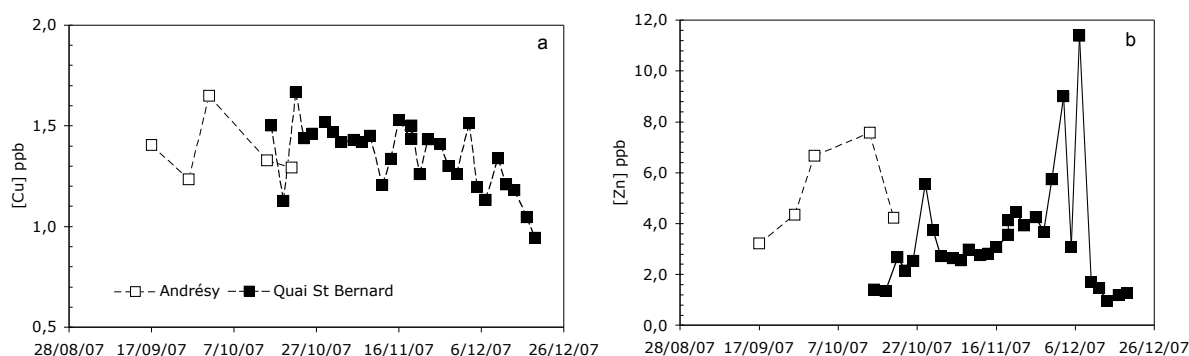


Figure 6: Comparaison de l'évolution des concentrations de Cu et Zn à l'automne au Quai Saint Bernard et à Andrésy.

5. Spéciation et biodisponibilité

La connaissance de l'évolution de la spéciation des métaux trace est nécessaire pour comprendre et caractériser les effets de la variation des variables de forçage comme le pH et la concentration en matière organique dissoute. Elle est aussi indispensable pour mieux évaluer la biodisponibilité des éléments potentiellement toxiques. Nous avons donc calculé pour les métaux trace (Zn, Ni, Cd, Cu et Pb) l'évolution de leur spéciation pour la période d'automne où les paramètres pH, concentration en matière organique et en cations majeurs sont connus. Les calculs ont été réalisés à

l'aide du code géochimique ECOSAT. La modélisation des interactions métaux matière organique s'appuie sur le modèle NICA-Donnan (Benedetti et al., 1996 ; Kinniburgh et al., 1999). Les hypothèses de calcul faites pour ces éléments sont les suivantes : la concentration en COD est convertie en concentration de matière organique en la multipliant par un facteur 2. On considère que seulement 66% de la matière organique est réactive (Tipping E., 2002). Par ailleurs nous avons considéré que l'ensemble de la matière organique était de type fulvique. Pour cette modélisation, les paramètres génériques obtenus pour les acides fulviques ont été utilisés (Milne et al. 2003).

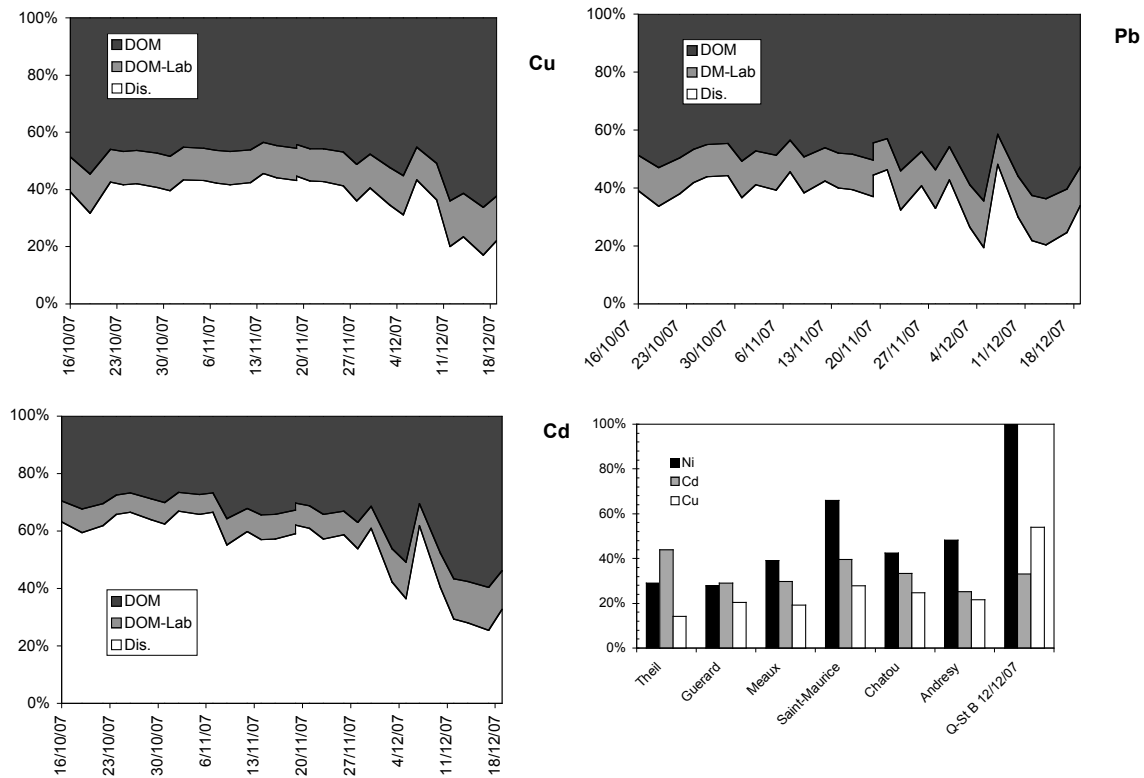


Figure 7: Spéciation de Cu, Pb et Cd pour la période d'automne au Quai Saint Bernard. Comparaison de la biodisponibilité calculée quai Saint Bernard le 12/12/07 avec celle mesurée par Tusseau-Vuillemin et al. (2007) pour Ni, Cd et Cu.

Dans la figure 7 sont reportés les résultats des calculs de spéciation. La proportion de métal labile a été estimée de la façon suivante : elle correspond à la somme de la fraction dissoute (Dis.) qui est la somme de tous les complexes inorganiques du métal considéré et de la fraction DOM-lab. Cette dernière correspond à 20% de la quantité de métal associé à la matière organique. Donc dans la Figure 7 la fraction biodisponible correspond à l'addition des valeurs correspondant au figuré blanc plus celles qui sont en gris clair. La valeur obtenue pour le 12/12/07 au quai saint Bernard a été reportée avec les valeurs de Tusseau-Vuillemin et al. (2007) (Figure 7). Nous avons choisi cette date car elle correspond à une valeur de carbone organique dissous similaire à celle rapportée par Tusseau-Vuillemin et al., (2007).

Les calculs montrent que pour Zn et Ni 100% du métal mesuré dans la fraction passant à travers le filtre de 0,2µm est présent sous forme d'ion en solution. Il n'y a qu'une fraction négligeable de ces métaux qui est associée à la matière organique. Les complexes de type $Me(OH)_n^m$ dominent leur spéciation en solution. Pour le Cu, Pb et le Cd, la spéciation est différente et une part importante de la concentration en solution de ces métaux est due à la formation de complexes avec la matière organique dissoute. En moyenne sur la période couverte par les prélèvements, les complexes organiques représentent 60% du Cu et Pb total en solution (fraction <0,2µm) alors qu'ils ne représentent que 40% du Cd en solution. La fraction la plus importante est calculée lors du pic de crue le 12/12/07 puisque lors de cet événement la concentration en COD double dans le fleuve au site de prélèvement.

Les résultats du calcul de spéciation sont similaires à ceux qui sont obtenus par Unsworth et al., (2006) pour les mêmes métaux dans la rivière Wyre et le lac Greifen. Les travaux de Unsworth et al., (2006) tendaient à montrer qu'il y avait un accord raisonnable entre les valeurs calculées de la spéciation et celles qui sont mesurées à l'aide de la Donnan membrane technique ou les approches utilisant les « perméation liquid membranes ». Toutefois comme dans les travaux de Unsworth et al., (2006) les valeurs de concentration en ion libre pour le nickel calculées par le modèle sont supérieures à celles qui sont mesurées sur le terrain. Par ailleurs, Van Laer et al. (2006) ont aussi montré en utilisant la technique de Donnan que les quantités de nickel associées à la matière organique dans des eaux de surface étaient systématiquement sous-estimées par le Model WHAM VI qui est actuellement calibré sur la même base de données que l'approche NICA-Donnan dans ECOSAT. Il y a donc pour cet élément un réel besoin de nouvelles mesures de la nature et la force de l'interaction avec des matières organiques modèles pour améliorer la performance des calculs de spéciation.

Ces travaux antérieurs comparant mesures sur le terrain et modélisation ne donnent pas d'indications sur la spéciation du zinc, mais compte tenu de la similarité de comportement du zinc et du nickel lors de la modélisation, il est possible qu'ici aussi les formes ion libre ou complexes inorganiques soient surestimées. Cet écart entre modèle et mesure expliquerait pourquoi la fraction labile de nickel calculée et présentée dans la Figure 7 est bien supérieure à celle mesurée par Tusseau-Vuillemin et al. (2007).

Pour le cadmium, il y a un très bon accord entre la biodisponibilité estimée par le calcul et la valeur moyenne trouvée sur le terrain lors des travaux antérieurs dans des conditions de pH et de concentration en COD similaire et cela bien que les sites de prélèvement ne soient pas totalement identiques. Ce résultat valide le choix de considérer que 20% de la fraction du Cd complexée par la matière organique dissoute contribue à la fraction biodisponible.

Pour le cuivre, nous obtenons une proportion biodisponible par le calcul d'environ 40% du total mesuré après filtration. Cette valeur est deux fois plus importante que la valeur trouvée par la mesure (20% du total mesuré après filtration Tusseau-Vuillemin et al., 2007). Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cet écart. La mesure de la biodisponibilité faite sur le terrain est une valeur intégrée dans le temps alors que la valeur calculée correspond à une mesure instantanée. Il faudrait pouvoir faire, pour le calcul, une moyenne des spéciations calculées pour des conditions de pH, débit et concentrations en COD similaires à la période de mesure. Les matières organiques contrôlant la spéciation du Cuivre mais aussi des autres ions en solutions pourraient avoir des propriétés de complexation différentes de celles de l'acide fulvique utilisé dans la modélisation. Un nouveau calcul en introduisant une proportion d'acide humique dans la matière organique dissoute pourrait être envisagé, mais des informations supplémentaires sont nécessaires pour motiver ces altérations du modèle de calcul.

6. Conclusions et perspectives

Les résultats présentés ici montrent tout d'abord la validité et robustesse du protocole de prélèvement établi pour cette étude de la biogéochimie des éléments trace dans la Seine. Nos résultats montrent aussi l'importance de la fréquence à laquelle l'échantillonnage est réalisé. En effet par rapport aux travaux antérieurs effectués sur les mêmes éléments, nous montrons que l'évolution des concentrations de la majorité des éléments trace est contrôlée par la dilution. Ce résultat est en opposition avec celui des travaux antérieurs. Il renforce notre conviction de la nécessité de prélèvements très rapprochés dans le temps. Cependant les facteurs hydrologiques ne sont pas les seuls éléments de forçage puisque nous avons montré que les concentrations en nickel, zinc et plomb variaient suivant la période de prélèvement pour d'autres raisons que la variation du débit. Les processus à l'œuvre lors de ces périodes sont encore indéterminés à ce jour. Le travail fait en parallèle sur les variations du pH et du système carbonate devrait nous aider à mieux définir les causes responsables des variations de la concentration des éléments trace dans les eaux de la Seine. Les premiers résultats acquis sur le site d'Andrésy soulignent aussi l'importance de faire des mesures et des prélèvements sur d'autres sites pour mieux généraliser et valider les processus envisagés pour expliquer les variations de la concentration des éléments mais aussi leur spéciation dans le fleuve à différentes époques de l'année.

Les premiers calculs de spéciation montrent la faible variabilité de celle-ci pour les métaux trace. Deux catégories de spéciation sont obtenues : la première ou l'ion libre ou les complexes inorganiques des métaux dominant la spéciation et la seconde ou l'association avec la matière organique dissoute est dominante et représente de 40 à 60 % du métal total mesuré sur la fraction filtrée ($f < 0,2 \mu\text{m}$). Les premières estimations de la biodisponibilité par le calcul sont en bon accord avec les données de la littérature pour le cadmium. Le cuivre biodisponible est lui largement surestimé, mais le mode de calcul peut être amélioré. Le nickel biodisponible est lui aussi largement surestimé. Ce résultat est comparable à ceux de nombreux travaux antérieurs sur d'autres systèmes aquatiques.

Les perspectives sont bien évidemment de poursuivre sur le site du Quai Saint Bernard le prélèvement tous les deux jours. Nous proposons d'étendre la mesure des paramètres de forçage de la spéciation comme la concentration en COD et la concentration en cations et anions majeurs à tous les sites pour améliorer la validité du calcul. Il nous semble indispensable d'obtenir des données complémentaires de complexation du nickel et du zinc. Ces mesures sont essentielles pour mieux évaluer la pertinence des calculs faits pour estimer la biodisponibilité des métaux aux différents points de prélèvement.

7. Bibliographie

- Benedetti, MF, vanRiemsdijk, WH, Koopal, LK. (1996) Humic substances considered as a heterogeneous Donnan gel phase. *Environ Sci Technol* 30 (6): 1805-1813.
- Chetelat B, Gaillardet J. (2005) Boron isotopes in the Seine River, France: a probe of anthropogenic contamination. *Environ Sci Technol* 39:2486-93.
- Chiffolleau JF, Auger D, Chartier E. (1999) Fluxes of selected trace metals in the Seine estuary to the eastern English Channel during the period August 1994 to July 1995. *Cont Shelf Res* 19:2063-82.
- Elbaz-Poulichet F, Seidel J-L, Casiot C, Tusseau-Vuillemin M-H. (2006) Short-term variability of dissolved trace element concentrations in the Marne and Seine Rivers near Paris. *Sci Total Environ*, 367(1):278-87.
- Kinniburgh, DG, van Riemsdijk, WH, Koopal, LK, et al. (1999) Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency. *Colloid Surface A*, 151 (1-2): 147-166.
- Milne CJ, Kinniburgh DG, Van Riemsdijk WH, Tipping E Generic NICA-Donnan model parameters for metal-ion binding by humic substances (2003) *Environ Sci Technol* 37 (5): 958-971.
- Slaveykova VI, Wilkinson KJ (2005) Predicting the bioavailability of metals and metal complexes: Critical review of the biotic ligand model *Environmental Chemistry* 2 (1): 9-24.
- Roy S, Gaillardet J, Allègre CJ. (1999) Geochemistry of dissolved and suspended loads of the Seine river, France: anthropogenic impact, carbonate and silicate weathering. *Geochim Cosmochim Acta* . 63:1277-92.
- Thevenot et al, (2007) Critical budget of metal sources and pathways in the Seine River basin (1994-2003) for Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn *Science of the Total Environment* 375 :180-203.
- Tipping, E. (2002) Cation Binding by Humic Substances. *Cambridge University Press*, Cambridge. Hardbound, 434 pp
- Tusseau-Vuillemin M.-H. et al. Dissolved and bioavailable contaminants in the Seine river basin (2007) *Science of the Total Environment* 375 : 244-256
- Unsworth et al., (2006) Model Predictions of Metal Speciation in Freshwaters Compared to Measurements by In Situ Techniques. *Environ. Sci. Technol.* 40, 1942-1949
- Van Laer L., Smolders E., Degryse F., Janssen C. and De Schamphelaere K.A.C.(2006) Speciation of nickel in surface waters measured with the Donnan membrane technique. *Analytica Chimica Acta*, 578,(2): 195-202.