

Les métaux dissous, la matière organique et les carbonates en Seine : Variabilité temporelle et spatiale près de Paris

Monique Pepe¹, Amaury Gaillard¹, Marie-Amélie Pétré¹, 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 7052. 13 rue Thomas Mann. 75205 Paris Cedex 13.

*benedetti@ipgp.fr

1	Introduction.....	1
2	Variations temporelles du pH et système CO ₂ carbonate dans la seine à Paris.....	2
2.1	Méthodologie.....	2
2.2	Résultats des chroniques temporelles de mesures.....	2
2.2.1	Relations Débits conductivité.....	3
2.2.2	Relations Calcium Alcalinité vs débits.....	4
2.2.3	Variations des concentrations en azote inorganique.....	5
2.2.4	Variations de pH, d'oxygène dissous, et de saturation en CO ₂	5
2.2.5	Contrôle de EpCO ₂ par le pH.....	6
2.2.6	Contrôle de l'indice de saturation vis-à-vis de la calcite par le pH.....	7
2.2.7	Comparaison entre deux méthodes de calculs des paramètres du système CO ₂ carbonate.....	9
2.2.8	Mesurer le pH en Seine plutôt que le modéliser.....	9
3	Évolution temporelle des concentrations totales en métaux.....	10
4	Modélisation de la spéciation des métaux à partir des données de la Seine à Paris.....	11
4.1	Spéciation des métaux.....	11
4.2	Le zinc.....	11
4.3	Les autres métaux.....	12
4.4	Biodisponibilité.....	12
5	Bibliographie.....	13

1 Introduction

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). Notre contribution dans cette seconde année vise à observer la variabilité temporelle et spatiale du pH et de la concentration des métaux de la Seine selon une échelle de temps cohérente avec les processus physico-chimiques qui gouvernent cette variabilité. L'identification de ces processus devait nous permettre de proposer un modèle géochimique du pH de la Seine, afin de pouvoir intégrer la variable pH dans les modèles de qualité développés par le Piren Seine. Pour cette action, nous avons identifié plusieurs objectifs nécessaires pour répondre aux attentes.

- Acquisition par le laboratoire de séries de mesures complètes des paramètres relatifs à la qualité physico-chimique de la Seine et à la composition de l'eau.

- Acquisition de série de mesures en continu pour un nombre de paramètres réduits mais pertinents pour la chimie du pH.

Cette action s'inscrit aussi dans le thème « métaux » du programme Piren Seine, car le pH de l'eau est une des variables déterminantes de la spéciation métallique dissoute, ainsi que de la biodisponibilité associée. Aussi cette action pH est elle menée en parallèle au suivi des métaux dissous a été réalisé sur la Seine à Paris et sur la Seine à Andrésy en collaboration avec les équipes de prélèvement du SIAAP.

Pour la fraction dissoute, nous pensons que les valeurs reportées dans la littérature sur la base de prélèvements mensuels doivent être enrichis de la façon suivante:

1^{er} Objectif : quantification des flux des éléments cités plus haut sur un test choisi dans le cadre de ce projet avec une fréquence plus importante (3 échantillons par semaine), nous pourrions ainsi mieux définir les flux d'exportation dissous connus et déterminer ceux qui inconnus pour la Seine à Paris.

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 Gourlay et al.). Le rôle de la matière organique naturelle serait ici déterminant pour un grand nombre d'entre eux.

2 Variations temporelles du pH et système CO₂ carbonate dans la Seine à Paris

2.1 Méthodologie

Les prélèvements et mesures ont été réalisés dans Paris au niveau du quai saint Bernard, selon le même protocole expérimental que celui décrit dans le précédent rapport (Groleau et al, 2008). La série de données discutée s'étend du 16 octobre 2007 au mois de juin 2008. Les prélèvements et mesures ont été faits plus de 93 fois avec en moyenne trois sorties par semaine. Cette résolution temporelle a été choisie afin de pouvoir observer des variations saisonnières des processus étudiés mais aussi en fonction des disponibilités des membres de l'équipe du LGE ainsi que des capacités d'analyse du laboratoire. Cette série de données concerne le même ensemble d'échantillons que la chronique de métaux dissous.

2.2 Résultats des chroniques temporelles de mesures

La Figure 1 permet d'observer les caractéristiques générales de la masse d'eau observée dans un cycle hydrologique marqué par des périodes de basses eaux (octobre-décembre, 100 à 200 m³/s) et des épisodes de crues assez marqués. Trois crues ont ainsi pu être documentées, en décembre (700 m³/s le 13/12), en février (728 m³/s le 20/02) et fin mars (906 m³/s). Les mesures de conductivité montrent des variations non régulières allant de 427 μ S/cm à 587 μ S/cm soit des fluctuations de 32% de la concentration des espèces chargées dissoutes entre octobre 2007 et mai 2008.

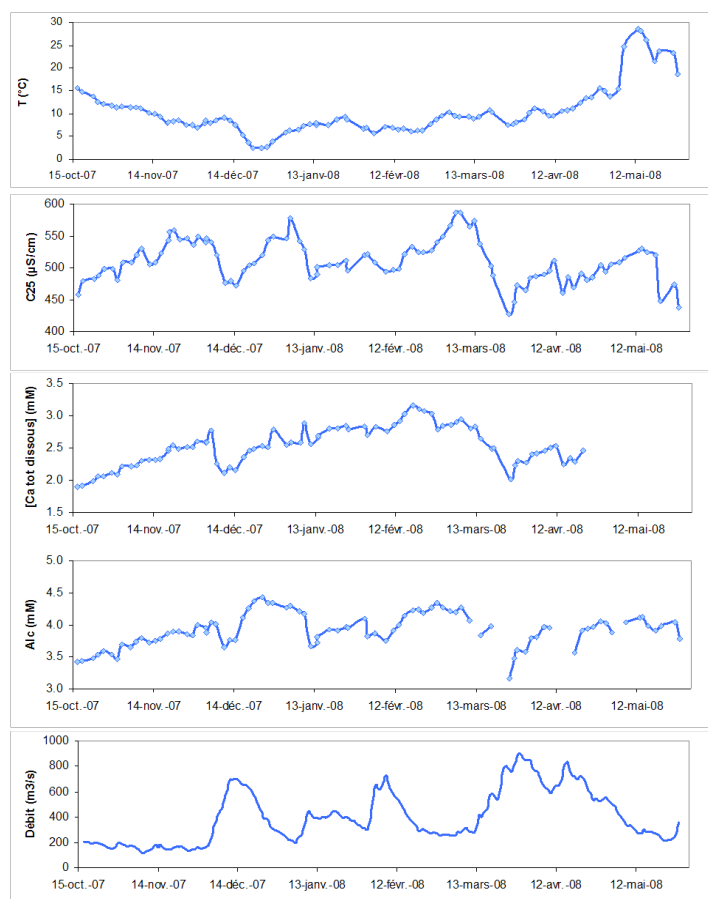


Figure 1: Evolution temporelle de T, C25, [Ca]_T, Alc mesurés au quai saint Bernard et du débit au pont d'Austerlitz.

2.2.1 Relations débit-conductivité

En superposant les chroniques de débit et de conductivité spécifique, il apparaît que les 3 chutes de conductivité observées respectivement au mois de décembre, de janvier et de mars ont lieu en même temps que les épisodes de crues alors que leur variations semblent totalement indépendantes lors de la période de faible débit. La régression entre ces deux paramètres est effectuée pour la période dite 'de crue' allant de début décembre 2007 à la fin mai 2008 ainsi que pour l'épisode d'augmentation de débit le plus marqué, appelé 'crue de décembre'(Figure 2).

La relation linéaire entre le débit et la conductivité spécifique est hautement significative pour les deux périodes étudiées. La corrélation qu'il existe entre la diminution de C25 et l'augmentation du débit est plus importante lors de la crue marquée de décembre ($r^2=0,92$) que pendant toute la période de crue ($r^2=0,7$). Cela indique que la concentration des éléments chargés dissous responsables de la conductivité de la Seine est très corrélée aux variations de débit. Les fortes augmentations de débit entraînent jusqu'à une perte 83 $\mu\text{S}/\text{cm}$ de la C₂₅ sur une dizaine de jours. Les éléments chargés contribuant à la C₂₅ subissent donc un effet dilution lors des augmentations de débit.

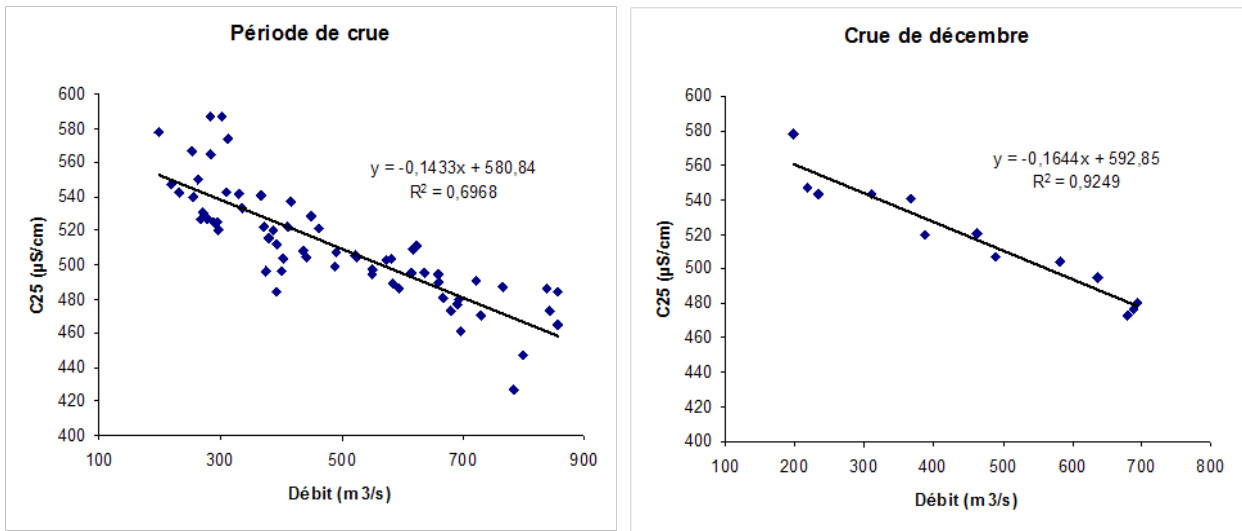


Figure 2: relation débit-conductivité en période de crue au quai Saint Bernard

2.2.2 Relations Calcium Alcalinité vs débits

Les régressions faites entre l'alcalinité et le débit et la concentration en calcium total dissous et le débit durant la période de crue et celle de décembre sont présentées Figure 3.

Durant l'ensemble de la période de crue, les corrélations linéaires montrant que l'alcalinité et la concentration en calcium dissous diminuent avec le débit sont significatives.

La conductivité subit des variations significatives lors des augmentations de débit (Figure 1). La même tendance est observée pour [Ca] dissous mais dans des proportions plus faibles. Cette tendance n'est pas significative pour l'alcalinité alors que les ions hydrogénocarbonate, principaux ions contribuant à l'alcalinité, sont une des espèces dont la concentration est la plus haute dans les rivières continentales (Neal et al., 2000).

La faible corrélation observée pour le moment de la conductivité avec l'alcalinité et [Ca]dissous ne permet pas de faire des estimations de ces deux dernières variables à partir de la première. D'autres études utilisent cette relation empirique pour un suivi en continu des paramètres ne pouvant être déterminées à une résolution temporelle aussi fine par les méthodes classiques d'analyse (Neal et al., 2002).

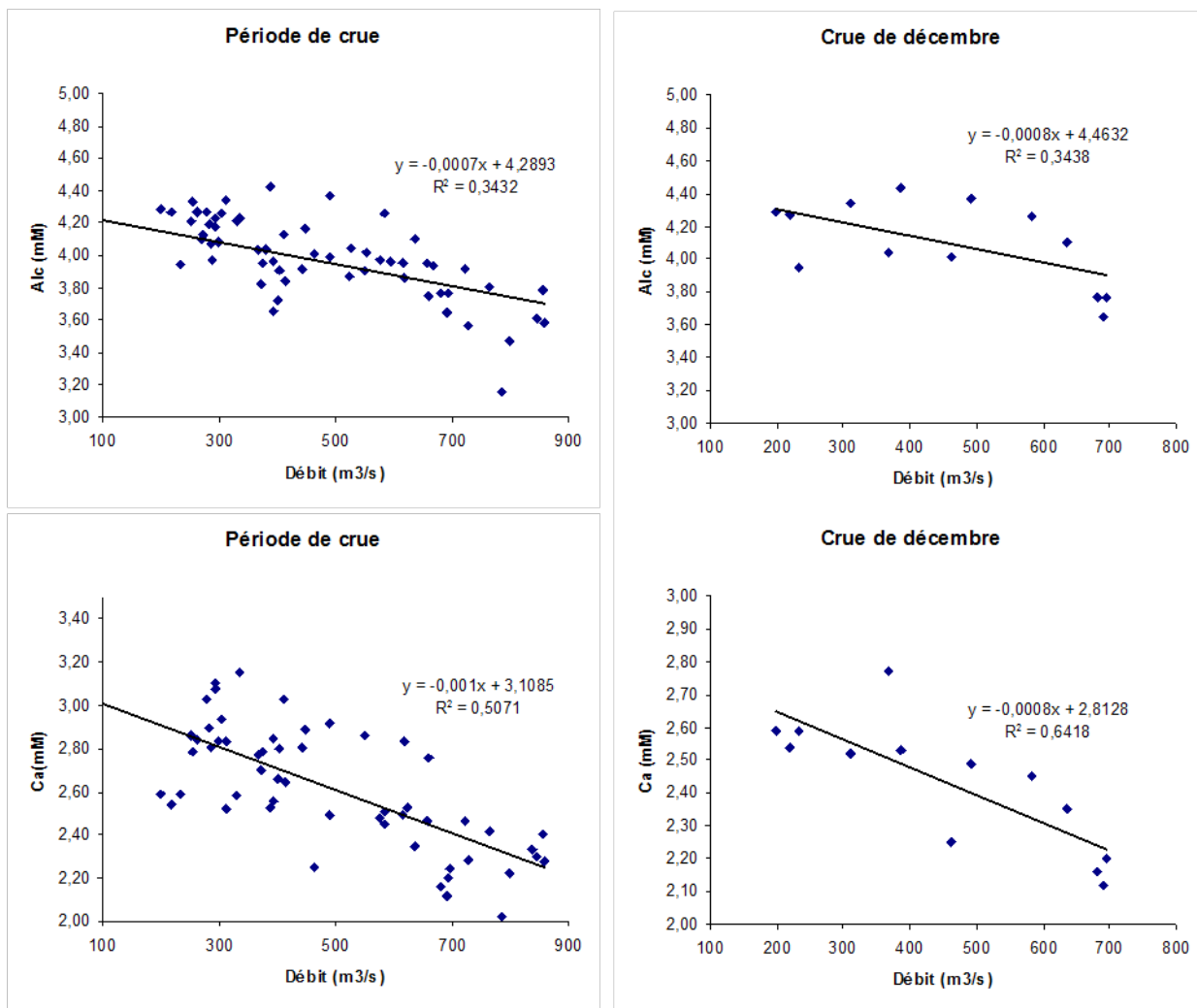


Figure 3 : Relation alcalinité - débit et Calcium total - débit en période de crue au quai Saint Bernard

2.2.3 Variations des concentrations en azote inorganique

La concentration en azote ammoniacal analysée dans les échantillons allant du 16 octobre 2007 au 5 mai 2008 ne dépasse jamais la micromole pour l'ammoniaque NH_3 , 14 μM pour les ions ammonium NH_4^+ et 2 μM pour les nitrites NO_2^- . Comparée aux valeurs d'alcalinité et de concentration en calcium dissous qui viennent d'être présentées, la concentration en ammoniaque de la Seine est inférieure d'un facteur 1000. L'hypothèse que nous ferons de négliger cette concentration sur l'expression de l'alcalinité est donc vérifiée. La concentration moyenne des nitrates (= 400 μM) est en revanche inférieure de moins d'un facteur 10 par rapport à l'alcalinité et la concentration en calcium dissous, sa contribution à la conductivité de la Seine n'est donc pas négligeable.

2.2.4 Variations de pH, d'oxygène dissous, et de saturation en CO_2

Le pH mesuré en Seine varie de 7,7 à 8,2 unité sur l'ensemble de la période de mesure et les variations observées sont souvent inférieures à 0,1 unité (Figure 4). D'après nos résultats concernant la précision des électrodes utilisées l'erreur sur la valeur absolue du pH est de 0,18 unité, et les variations relatives inférieures à 0,05 unité ou 0,6% ne sont pas significatives (Harrault, 2008).

Les taux de saturation en oxygène mesurés sont compris entre 95 et 115% avec une valeur moyenne de $103,5 \pm 10\%$ (Figure 4). Du 16 octobre au 4 février, la saturation reste supérieure à 100% tout en connaissant des fluctuations de 5% ainsi qu'un maximum à 115 % le 5 novembre et une période très proche de la saturation du 10 au 19 décembre, après quoi elle passe régulièrement sous la saturation en oscillant entre 108 et 96 %. La sursaturation permanente observée jusqu'en janvier indique une production nette de O_2 dissous par

la Seine. Cette tendance s'inverse plusieurs semaines, notamment au mois d'avril où la sous saturation semble refléter la prédominance de la respiration aérobie sur la production primaire. Ces variations restent toutefois inférieures par rapport à d'autres études présentant des oscillations entre 80 et 175% de saturation en oxygène en été (Neal et al, 1997), signe d'une intense activité photosynthétique.

Le pH et l'oxygène dissous semblent évoluer indépendamment l'un de l'autre durant la période d'étude, de plus, l'augmentation du débit lors des périodes de crue ne semblent pas avoir une incidence sur ces deux paramètres.

L'indice de saturation du dioxyde de carbone est également en permanence sursaturé, variant de 1,8 à 10 (Figure 4). Le fait que l'eau de la Seine soit toujours sursaturée vis-à-vis du dioxyde de carbone indique qu'elle est une source de CO₂ pour l'atmosphère plutôt qu'un puits. Tout comme le pH, la période précédant le mois de décembre se caractérise par de faibles variations oscillant entre 5,4 et 7 qui est suivie par un pic à 10. Après quoi la pression partielle en dioxyde de carbone varie entre 1,8 et 7 fois la pression atmosphérique de façon irrégulière sans réelle tendance. Deux chutes sont tout de même observées le 11 avril et le 5 mai caractérisées par des indices de saturation de 1,8 et 2,7 respectivement. A l'instar du pH et de O₂ dissous, les variations de EpCO₂ sont indépendantes des variations de débit.

Sur l'ensemble de la période d'étude, l'oxygène dissous, l'indice de saturation du dioxyde de carbone et le pH ne présentent pas de variations saisonnières attribuables au processus de photosynthèse/respiration, excepté au mois de mars 2008. Durant ce mois, une augmentation simultanée du pH et de O₂ dissous est accompagnée par une diminution de EpCO₂ comme cela l'avait été observé durant les mois d'avril et de mai 2007 par l'équipe du LGE (Groleau et al, rapport PIREN-Seine 2008), indiquant une prédominance de la production primaire sur la respiration.

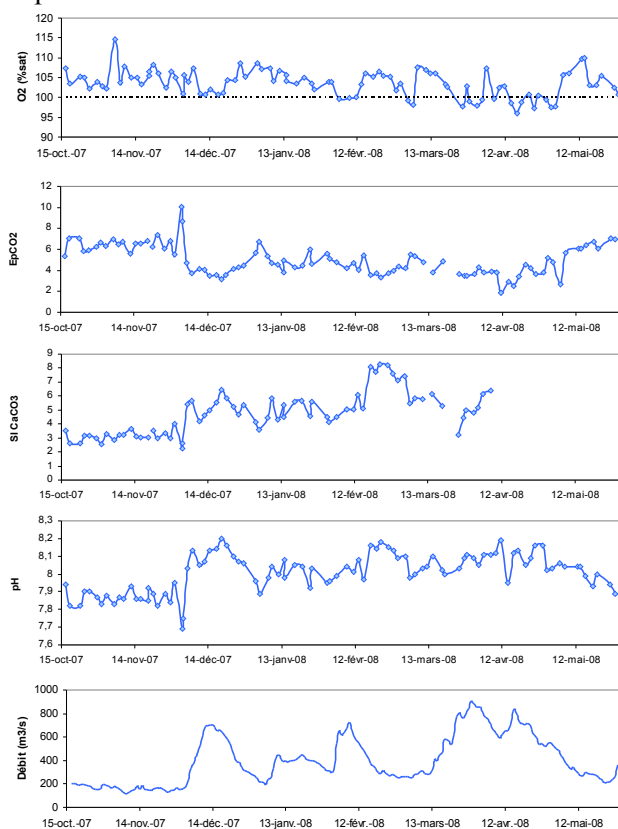


Figure 4 : Variations de l'O₂ dissous, de EpCO₂, SI_{calcite}, pH et débits au quai Saint Bernard

2.2.5 Contrôle de EpCO₂ par le pH.

Les variations de la pression partielle en dioxyde de carbone de l'eau de la Seine semblent liées à celles du pH particulièrement du 30 novembre 2007 au 4 janvier 2008. Ce lien s'explique par la relation entre EpCO₂

et le pH. En exprimant la concentration du dioxyde de carbone dissous [$H_2CO_3^*$] en fonction de celle des ions hydrogénocarbonates [HCO_3^-] et de leur constante d'acidité associée Ka_1 ainsi qu'en considérant l'égalité $Alc=[HCO_3^-]$, on exprime $EpCO_2$ tel que :

Équation 1

$$EpCO_2 = \frac{\gamma_1 \cdot Alc \cdot 10^{-pH}}{Ka_1 \cdot K_H \cdot p(CO_2)_{atm}}$$

On peut en déduire la relation suivante reliant de façon linéaire le logarithme décimal de $EpCO_2$ au pH:

Équation 2

$$\log(EpCO_2) = \log k' - pH$$

Avec

Équation 3

$$k' = \frac{\gamma_1 \cdot Alc}{Ka_1 \cdot K_H \cdot p(CO_2)_{atm}}$$

Pour le mois de décembre, marqué par d'importantes variations de pH, nous montrons que la relation linéaire (Équation 2) est vérifiée (Figure 5). La corrélation linéaire entre $\log(EpCO_2)$ et le pH pour la période du 30 novembre 2007 au 4 janvier 2008 est hautement significative. 99% des variations de $\log(EpCO_2)$ sont dues à celles du pH suivant la relation :

Équation 4

$$\log(EpCO_2) = 8,6608 - 0,9956 \times pH$$

La pente de cette régression est en parfait accord avec la relation linéaire.

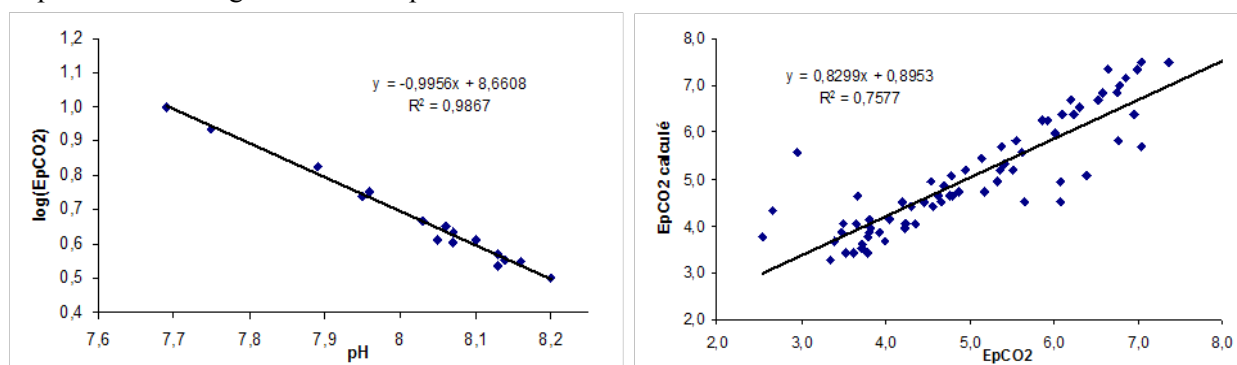


Figure 5 : Régressions entre : (i) le pH mesuré in situ et le logarithme décimal de $EpCO_2$ pour la période allant du 30 novembre 2007 au 4 janvier 2008, (ii) $EpCO_2$ de la Seine et $EpCO_2$ calculé à partir de la relation linéaire entre $\log(EpCO_2)$ et pH

Afin de tester la pertinence de la relation décrite par l'Équation 4 sur toute la période d'étude, la régression entre $EpCO_2$ et $EpCO_2$ calculé à partir de l'Équation 4 a été testée. Cette relation linéaire est hautement significative traduit le fait que 76% des variations de $EpCO_2$ peuvent être estimées à partir d'une relation empirique reliant $\log(EpCO_2)$ et le pH.

Ces résultats illustrent l'importance du pH sur les variations de la pression partielle en dioxyde de carbone dans l'eau de la Seine. A l'inverse la mesure précise et directe de la pression partielle en dioxyde de carbone devrait permettre une estimation du pH. Toutefois cette mesure est beaucoup plus difficile que la mesure du pH.

2.2.6 Contrôle de l'indice de saturation vis-à-vis de la calcite par le pH

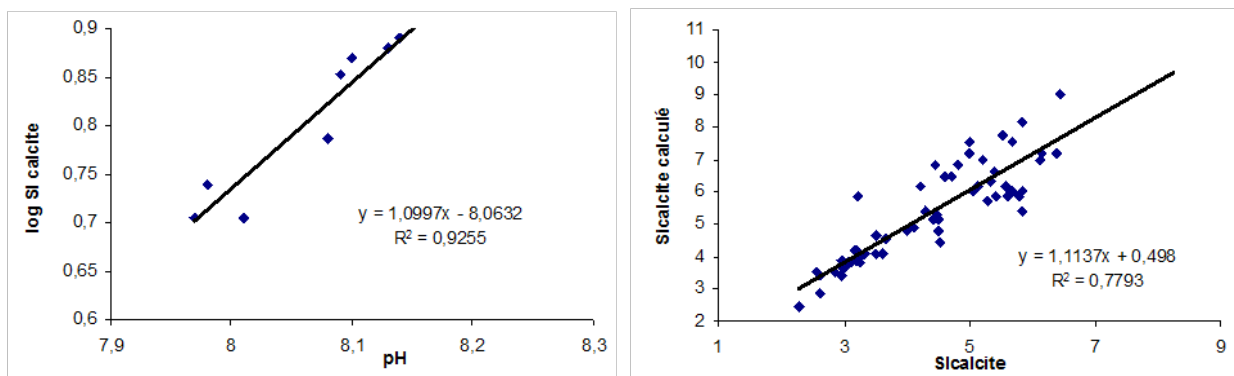


Figure 6: Régressions entre : i) le pH mesuré in situ et le logarithme décimal de Sicalcite pour la période allant du 11 février 2008 au 5 mars 2008, ii) Sicalcite de la Seine Sicalcite calculé à partir de la relation linéaire entre log(Sicalcite) et pH

L'eau de la Seine est en permanence sursaturée vis-à-vis de la calcite avec des indices de saturation allant de 2,3 à 8,2 (Figure 4), cette sursaturation est conservée même en prenant compte le taux d'incertitude dus à la précision sur la mesure du pH, $SI_{calcite}$ varie peu du mois d'octobre jusqu'au début du mois de décembre 2007 en restant compris entre 2,3 et 3,5. En quatre jours, sa valeur augmente de 145% en passant de 2,3 à 5,6, puis connaît différentes variations de plus de 50% en quelques jours jusqu'au 15 février, fluctuant entre 3,6 et 6,43. A cette date et ce jusqu'en début mars l'indice de saturation atteint les valeurs les plus hautes mesurées sur l'ensemble de la chronique ($SI_{calcite} > 7$) puis retombe vers 6. Cette sursaturation ne permet toutefois pas de savoir s'il y a bien précipitation du minéral.

Les variations temporelles du pH et de l'indice de saturation vis-à-vis de la calcite présentent des comportements similaires notamment du 11 février 2008 au 5 mars 2008 (Figure 6). De la même manière que pour $EpCO_2$, $SI_{calcite}$ et pH sont corrélés comme suivant :

Équation 5

$$SI_{Calcite} = \frac{\gamma_2[Ca^{2+}] \cdot Ka_2 \cdot Alc \cdot 10^{pH}}{Ks}$$

Équation 6

$$\log(SI_{Calcite}) = \log k + pH$$

Équation 7

$$k = \frac{\gamma_2[Ca^{2+}] \cdot Ka_2 \cdot Alc}{Ks}$$

La corrélation linéaire entre le pH et $\log(SI_{calcite})$ est hautement significative. 92% des variations de $\log(SI_{calcite})$ entre le 11 février et le 5 mars sont expliquées par celles du pH. La relation linéaire suivante lie ces deux paramètres :

Équation 8

$$\log(SI_{calcite}) = 1,0997 \times pH - 8,0632$$

Les valeurs de $SI_{calcite}$ calculées avec cette relation empirique pour l'ensemble de la période d'étude sont comparées avec $SI_{calcite}$ déterminé à partir des mesures. Leur régression présente une corrélation linéaire hautement significative. 78% des variations de $SI_{calcite}$ peuvent ainsi être déterminées par la relation empirique de l'Équation 8 (Figure 6).

Tout comme le pH contrôle les variations de $EpCO_2$, la concentration des protons en solution est également un paramètre de forçage de l'indice de saturation de la calcite dans la Seine.

Mais contrairement à la mesure *in situ* de $p\text{CO}_2$, l'indice de précipitation de la calcite ne peut être directement déterminé dans la Seine. Dans d'autres systèmes, la corrélation entre la conductivité spécifique et $\text{SI}_{\text{calcite}}$ permet d'accéder à la valeur de ce dernier de manière empirique (Groleau, 2000), mais cette relation n'est pas observée dans la Seine.

2.2.7 Comparaison entre deux méthodes de calculs des paramètres du système CO_2 carbonate

Les résultats suivants sont issus d'un test réalisé avec le logiciel de spéciation VisualMinteq 2.53 développée par Jon Petter Gustafsson. Les concentrations en ions sodium Na^+ et en chlorures Cl^- ont été fixées à $1,4 \cdot 10^{-3}$ M afin de se rapprocher des forces ioniques mesurées en Seine, la température à quant à elle été fixée à 10°C . Les premières valeurs d'alcalinité, de concentration en calcium dissous et de pH correspondant à la première date de mesure ont dues être définies avant de lancer le calcul afin que la première itération se base sur ces valeurs. Chaque itération du calcul correspond à une date (calculs faits du 16 octobre 2007 au 7 avril 2008) à laquelle sont indiquées les valeurs d'alcalinité, de concentration en calcium dissous et de pH mesurés ou analysés, et en fonction de ces paramètres d'entrée est calculée la spéciation des carbonates.

Les résultats comparant la spéciation des carbonates calculée par la méthode thermodynamique que nous utilisons depuis 2007 (Stumm, 1996) avec celle effectuée par VisualMinteq (VM) sont regroupés dans le tableau 1

Espèce	Relation linéaire	r^2
ΣCO_2	$\Sigma\text{CO}_{2\text{Stumm}} = 1,091 \cdot \Sigma\text{CO}_{2\text{VM}}$	0,99
$[\text{HCO}_3^-]$	$[\text{HCO}_3^-]_{\text{Stumm}} = 1,0405 \cdot [\text{HCO}_3^-]_{\text{VM}}$	0,99
$[\text{CO}_3^{2-}]$	$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{Stumm}} = 0,6999 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{VM}}$	0,90
$p(\text{CO}_2)$	$p(\text{CO}_2)_{\text{Stumm}} = 0,828 \cdot p(\text{CO}_2)_{\text{VM}}$	0,98

Tableau 1 : Comparaison de la spéciation des espèces carbonatées entre les calculs thermodynamiques et VisualMinteq

Les relations linéaires existantes entre les espèces carbonatées calculées thermodynamiquement et les résultats issus de VisualMinteq montrent que les hydrogénocarbonates sont légèrement surestimés par le modèle, les carbonates et la pression partielle en CO_2 sont quant à elles sous estimées à 30% et 17% respectivement.

Les différences observées entre les calculs simplifiés et ceux fait à l'aide d'un logiciel de spéciation prenant en compte plus d'équilibres chimiques et ayant une grande base de donnée thermodynamique sont faibles. Les calculs simplifiés basés sur les équilibres thermodynamiques liés au système carbonate utilisés tout au long de cette étude sont donc robustes.

Les calculs effectués par le modèle montrent également que le calcium dissous dans l'eau de la Seine est présent à plus de 90 % sous forme d'ions calcium +II. Ce résultat est en accord avec d'autres études menées dans des milieux similaires (Neal et al, 1997 ; 2002).

2.2.8 Mesurer le pH en Seine plutôt que le modéliser

La modélisation géochimique du pH de la Seine dans Paris s'avère beaucoup plus difficile que d'en réaliser la mesure. Les premiers essais que nous avons réalisés sur des modèles de spéciation comme le code VisualMinteq 2.53 nécessitent de renseigner des variables pour lesquelles la mesure s'avère impérative. En dépit d'une base de données relativement complète sur notre chronique de mesure, nous ne pouvons pas renseigner tous les paramètres utiles à la bonne exécution du code. De plus, ce type de code est conçu pour calculer la spéciation à partir du pH et non l'inverse. Les résultats obtenus divergent rapidement, et n'atteignent jamais pas la précision nécessaire à l'interprétation de processus dans l'eau (0.1 unité pH).

Si le pH de la Seine doit devenir une variable d'importance pour les modèles de qualité, nous préconisons plutôt d'adopter une stratégie de mesures *in situ* en continu, avec assimilation des données dans les modèles. Les avancées technologiques récentes dans les domaines de l'instrumentation permettent de réaliser avec une bonne précision la mesure de ce paramètre. Ces stations autonomes dont la mise en œuvre est simplifiée permettent en plus d'acquérir des données relatives au fonctionnement trophique du fleuve (O_2 , Chl-a),

hydrologique (Turbidité, conductivité, Température). Ces stations télétransmettent leurs données par réseau GPRS et peuvent donc fournir un suivi temps réel de la qualité de l'eau du fleuve.

3 Évolution temporelle des concentrations totales en métaux.

La chronique plus longue de 9 mois nous permet de remarquer que la concentration en cuivre et en plomb diminuent globalement tout au long de la période étudiée, avec des augmentations brutales de concentration. On retrouve à nouveau une élévation de la concentration totale de zinc (Figure 7) qui coïncide avec une élévation de concentration totale de cadmium (21 décembre). Mais on peut remarquer surtout deux jours pour lesquels il y a une augmentation importante de concentration pour les quatre métaux en même temps (1er février et 3 mars 2008).

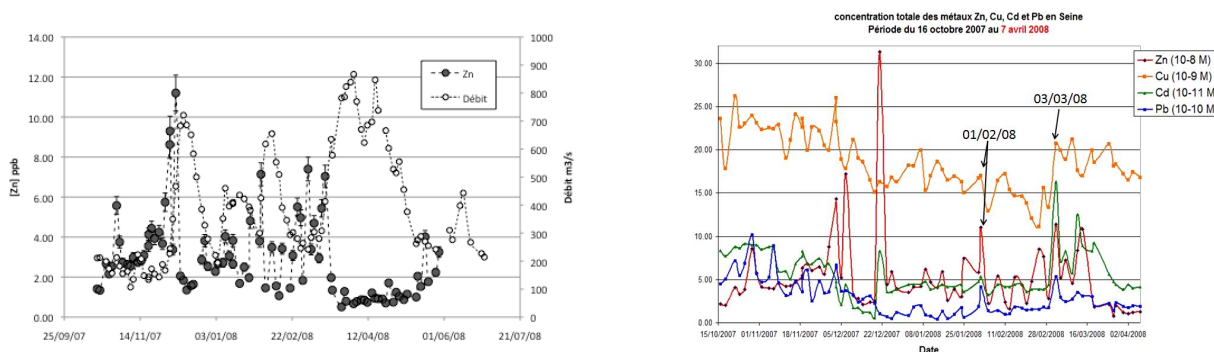


Figure 7: Chronique des concentrations totales en zinc, cuivre cadmium et plomb.

La concentration en Matière Organique Dissoute est obtenue en multipliant par deux la concentration en Carbone Organique Dissous (COD). La concentration moyenne en COD en Seine est de l'ordre de 2 mg C/L. Les données de débit au pont d'Austerlitz ont été fournies par la DIREN IdF. Lorsque le débit augmente, la concentration en MOD augmente également. Cela signifie que la concentration en matière organique dissoute n'est pas contrôlée par la dilution. Cette corrélation a été mise en évidence par Pepe et al. (2008) pour la première période d'étude (octobre à décembre 2007). Nous retrouvons cette tendance globale de décembre 2007 à avril 2008. Le débit pourrait être considéré comme un bon proxy du COD.

On ne connaît pas avec certitude l'origine et la raison de cette évolution concomitante du débit et de la matière organique dissoute. Plusieurs hypothèses sont possibles : un lessivage accru de la matière organique des sols en amont dans le bassin avec l'augmentation de la pluviosité ou bien une production interne dans la rivière en amont. Par contre la variation de la concentration du COD aura clairement un effet sur la spéciation des métaux traces dans le fleuve. Notre deuxième point de prélèvement est localisé à Andrésy. Les données pour le Zinc et le cuivre sont présentées dans la figure 8. Il montre une forte augmentation de la concentration de ces deux éléments en aval de Paris. Les flux calculés d'élément comme le Zinc sont multiplié par 2 à cette station. Les sources de ces augmentations sont probablement les rejets urbains de STEP voire de déversoir d'orage.

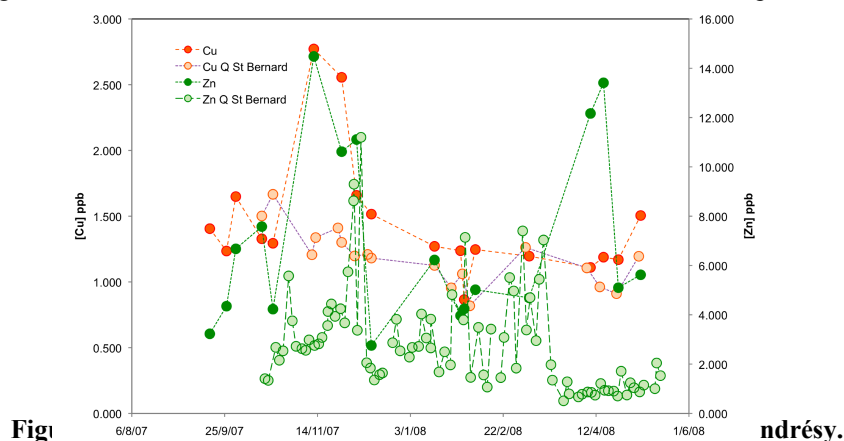


Fig1

ndrésy.

4 Modélisation de la spéciation des métaux à partir des données de la Seine à Paris.

4.1 Spéciation des métaux.

Les métaux traces sont présents dans la fraction dissoute sous trois formes : ils peuvent être sous forme libre (ion Zn^{2+} et ion Cd^{2+}), complexés à la matière organique dissoute (Zn-MOD et Cd-MOD), ou bien encore complexés à des ligands inorganiques. Parmi les complexes inorganiques dissous, les ions métalliques peuvent être liés préférentiellement aux ions carbonates (CO_3^{2-}), hydrogénocarbonates (HCO_3^-), hydroxydes (OH^-) ou bien encore aux ions chlorures (Cl^-). Il s'agit ici de connaître cette spéciation et ses variations au cours de la période de prélèvement (du 16 octobre 2007 au 7 avril 2008). Pour cela, les données de concentrations totales en métaux mesurées ainsi que les paramètres physico-chimique de la Seine (pH, COD, $[Ca_T]$, $[CO_3^{2-}]$, $[Cl^-]$, $[K^+]$, $[Na^+]$, $[Mg^+]$, $[NO_3^-]$) ont été entrés dans le code de spéciation ECOSAT afin de connaître la part de chaque espèce métallique. Les concentrations en ion métallique libre sont difficiles à prédire en utilisant un modèle de spéciation à l'équilibre, à cause de la variabilité de la nature de la matière organique dissoute ou bien encore de la présence d'autres colloïdes réactifs. Dans les eaux naturelles, la nature des agents complexant et leur concentration est inconnue. Quand le Carbone Organique Total de l'eau a été mesuré, une partie de ce carbone total est supposée se comporter comme de l'acide humique, une partie comme de l'acide fulvique et une partie comme étant inerte vis-à-vis des liaisons métalliques. Nous avons fait le choix dans cette étude de considérer que la totalité de la matière organique se comportait comme de l'acide fulvique. Meylan et al (2004) ont fait l'hypothèse que la matière organique était composée de 20% d'acide humique et 80% d'acide fulvique pour la rivière Furtbach (rivière dont les paramètres physico-chimiques sont semblables à ceux de la Seine). Loftis et Tipping (2000) ont fait l'hypothèse de 50% d'acide fulvique et 50% de matière inerte pour la rivière Humber. Kalis et al. (2006) ont montré que les fractions fulviques et humiques dans le Rhin variaient en fonction des saisons. Ces résultats signifient que la nature de la matière organique peut varier considérablement entre différents systèmes aquatiques et qu'il est très difficile de modéliser les liaisons des ions métalliques à la matière organique naturelle, entre autre parce que les modèles de calcul dépendent fortement des hypothèses faites sur la composition de la matière organique.

4.2 Le zinc

Il ne semble pas y avoir de corrélation entre la concentration en MOD et la concentration en zinc totale. On remarque que les pics de zinc du 7 et du 21 décembre 2007 ont lieu alors que le débit est élevé (plus de 500 m^3/s) et que la concentration en MOD se situe autour de la valeur moyenne (5,5 mg de carbone par litre). Ce sont des situations à risques l'apport important de métal ne peut pas être tamponné par la matière organique dissoute. Le zinc va alors se retrouver sous forme de complexes inorganiques ou sous forme libre, qui sont plus bio-disponibles que les complexes organiques. Entre le 7 et le 21 décembre, on remarque que la MOD augmente considérablement (jusqu'à 9 mg de carbone par litre). Cette augmentation se reflète dans la part de zinc complexé à la MOD, qui augmente alors jusqu'à 56%. Vers le 25 février, on remarque une chute de la concentration en MOD (atteignant 2,5 mg C/L). Cette chute de matière organique dissoute se traduit par une augmentation de la fraction Zn-inorganique qui atteint 75%. Cette situation paraît moins dangereuse car il n'y a pas de pic de concentration simultané, mais la concentration relevée ($8.10^{-8}M$) est au dessus de la

moyenne ($5.10^{-8}M$). La répartition du zinc selon les différentes formes varie avec une amplitude importante au cours du temps : la part des complexes inorganiques varie entre 33% et 75%. Les complexes Zn-MOD varient entre 11% et 56%. La part de l'ion libre varie de 7% à 25%. Les variations de spéciation du zinc sont brutales, par exemple la fraction libre du zinc passe de 16% à 23% en 48 heures seulement (30/11/07), puis redescend à 7% en 5 jours. Il semble donc nécessaire de prélever l'eau de Seine très régulièrement pour l'analyse de cet élément. Le zinc forme principalement des complexes inorganiques avec les carbonates (près de 60% des complexes inorganiques totaux) et avec les ions hydroxydes (40%). Cette spéciation des complexes inorganiques varie très peu au cours du temps bien que la part de ceux – ci dans la spéciation globale du zinc varie beaucoup. La plus grande partie du cadmium se trouve lié à la MOD (entre 57% et 96%) ou bien encore sous forme libre (entre 2,95% et 30%).

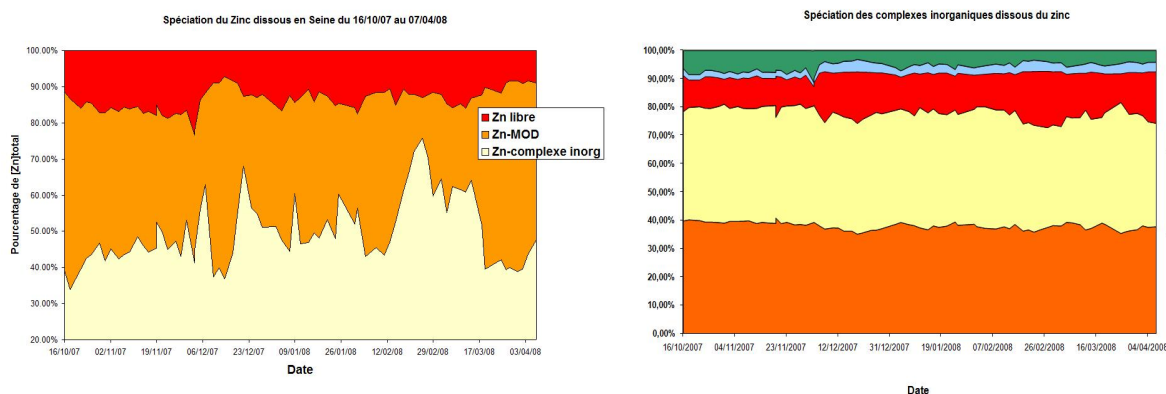


Figure 9: Spéciation du zinc dissous pour la période du 16 octobre 2007 au 7 avril 2008. Spéciation des complexes inorganiques dissous du zinc pour la période du 16 octobre 2007 au 7 avril 2008

4.3 Les autres métaux

Le cadmium est peu lié aux ligands inorganiques (entre 1.2% et 13% de la concentration en cadmium total). Nous avons vu qu'une émission polymétallique avait eu lieu le 21 décembre, avec un pic de zinc et de cadmium. Le pic de concentration de cadmium lors d'un débit élevé et avec une concentration moyenne en MOD produit les mêmes effets sur sa spéciation que sur celle du zinc : La fraction Cd-MOD chute de 94% à 77%, La fraction libre Cd^{2+} passe de 4% à 16,6% et la fraction Cd-inorganique passe de 1,6% à 6,6%. Nous voyons dans cette situation que les variations de spéciation du cadmium peuvent varier considérablement en très peu de temps. Là, encore cet élément nécessite une fréquence d'échantillonnage élevée au vu de la rapidité et de l'amplitude des variations de la spéciation. L'augmentation de la concentration en MOD (jusqu'à 9 mg de carbone par litre) qui a eu lieu entre le 7 et le 21 décembre se reflète dans la part de cadmium complexé à la MOD, qui augmente alors jusqu'à 93% (cf. figure 35). Parmi les complexes inorganiques, le cadmium est majoritairement complexé aux ions HCO_3^- et CO_3^{2-} (+ de 80% des complexes inorganiques totaux). Les chlorures jouent un rôle non négligeable dans cette spéciation car ils représentent de 9 à 13% des complexes inorganiques du cadmium. Le cuivre et le plomb présentent globalement la même spéciation. Ils sont presque totalement complexés à la matière organique dissoute (respectivement 99.9% et 98.02%). Ces métaux ont donc une très forte affinité avec la MOD. La part de cuivre complexé aux ligands inorganiques atteint au maximum 0.13%, alors que celle du plomb peut atteindre 5%. Les complexes inorganiques formés par le cuivre représentent une infime partie de sa spéciation globale (moins de 0,15%). Néanmoins nous pouvons remarquer que le cuivre se complexe de préférence aux ions carbonates (+ de 95% des complexes inorganiques totaux du cuivre sont représentés par des complexes carbonates). Le Plomb se comporte de la même manière que le cuivre en ce qui concerne les complexes inorganiques (+ de 99% des complexes inorganiques totaux du plomb sont carbonatés).

4.4 Biodisponibilité

Grâce à la formule d'Unsworth et al (2006), il est possible de déterminer la concentration en métal qui est biodisponible. Cette formule peut s'appliquer avec l'hypothèse selon laquelle seul les acides fulviques sont présent dans le système, ce qui est le cas pour la Seine. $[\text{Métal biodisponible}]_{\text{max}} = [\text{Métal inorganique}] + 0,2 [\text{Métal - Complexes MOD}]$. La concentration maximale en métal biodisponible est égale à la concentration en métal inorganique (c'est à dire la concentration en ion libre plus la concentration en métal lié aux ligands inorganiques) plus 20% de la concentration en métal lié aux ligands organiques. Cette formule a donc été appliquée pour les quatre métaux étudiés afin de connaître la part du métal sous forme dissoute qui est biodisponible. Il en ressort que près de 70% du zinc dissous est biodisponible, alors que 38% du cadmium et environ 20% du cuivre et du plomb le sont. Les valeurs de cadmium et de cuivre biodisponibles diffèrent de celles trouvées par Pepe et al. (2008) au niveau du quai Saint Bernard le 12 décembre 2007. La fraction biodisponible calculée pour le cuivre s'élevait à 52% et celle du cadmium à 30%.

5 Bibliographie

- 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.
- Groleau A, Harrault L, Viollier E, Gaillard A, Pepe M, et Benedetti M-F. Variabilité temporelle du pH et du système carbonate dans la Seine à Paris. Rapport annuel du PIREN-Seine 2008.
- Groleau A, Sarazin G, Vinçon-Leite B, Tassin B, and Quiblier-Llobéras C. Tracing calcite precipitation with specific conductance in a hard water alpine lake (lake Bourget). *Water Research* 2000; 34; 17: 4151-4160.
- Harrault Loic (2008). Variations temporelles du pH et du système carbonate dans la Seine à Paris. Mémoire de Master 2. Master Sciences et Génie de l'Environnement
- Neal C, Harrow M, Williams R-J. Dissolved carbon dioxide and oxygen in the river Thames: Spring-summer 1997. *Sci Total Environ* 1998; 210/211: 205-217.
- Neal C, Jarvie H-P, Williams R-J, Pinder L-C-V, Collett G-D, Neal M, Bhardwaj L. The water quality of the Great Ouse. *Sci Total Environ* 2000; 251/252: 423-440.
- Neal C, Watts C, Williams R-J, Neal M, Hill L, Wickham H. Diurnal and longer term patterns in carbon dioxide and calcite saturation for the River Kennet, south-eastern England. *Sci Total Environ* 2002; 282/283: 205-231.
- Neal C, Williams R-J, Neal M, Bhardwaj L-C, Wickham H, Harrow M, Hill L-K. The water quality of the River Thames at a rural site downstream of Oxford. *Sci Total Environ* 2000; 251/252: 441-457.
- Neal Colin. Alkalinity measurements within natural waters: towards a standardised approach. *Sci Total Environ* 2001; 265: 99-113.
- Pepe M, Gaillard A, Harrault L, Groleau A, et Benedetti M-F. Les métaux dissous en Seine à Paris. Rapport annuel du PIREN-Seine 2008.
- 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.
- Stumm W, Morgan J-J (1996). Aquatic chemistry, chemical equilibria and rates in natural waters. 3rd ed. John Wiley and Sons, Inc, USA.
- 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