

# Variabilité temporelle du pH et du système CO<sub>2</sub> carbonate dans la Seine à Paris

Alexis Groleau<sup>\*1</sup>, Loic Harrault<sup>1</sup>, Eric Viollier<sup>1</sup>, Amaury Gaillard<sup>1</sup>, Monique Pepe<sup>1</sup>, Marc Benedetti<sup>1</sup>

1 : Laboratoire de Géochimie des Eaux. UMR CNRS 7154. Institut de Physique du Globe de Paris et Université Paris Diderot. Case 89. 4 place Jussieu. 75251 Paris Cedex 05. Localisation jusqu'en juillet 2008: Campus Jussieu Tour 54-53 5<sup>ème</sup> étage. A partir de juillet 2008 : Site Paris Rive Gauche.

Bâtiment Lamarck.

\*groleau@ipgp.fr

Variabilité temporelle du pH et du système CO <sub>2</sub> carbonate dans la Seine à Paris .....	1
1. Introduction .....	1
1.1. Objectifs de l'action pH au sein du thème métaux .....	1
1.2. Stratégie de mesure et de modélisation géochimique .....	2
1.3. Un bref rappel sur le pH d'une eau et la géochimie du système carbonate .....	3
2. Méthodologie pour 2007 et 2008 .....	4
2.1. Site d'étude Quai Saint Bernard .....	4
2.2. Mesures <i>in situ</i> , prélèvements et analyses .....	6
2.3. Variables calculées du système carbonate .....	7
2.3.1 Année 2007 : sans modèle de spéciation .....	7
2.3.2 Année 2008 : avec modèles existants .....	7
3. Résultats et discussion .....	8
3.1. Variabilité temporelle de la qualité de l'eau au printemps 2007 .....	8
3.1.1 Chronique pluie débits .....	8
3.1.2 Variations du pH, de la conductivité et de l'oxygène dissous .....	8
3.1.3 Variations des paramètres du système pH CO <sub>2</sub> carbonate .....	9
3.1.4 Comparaison des variations de pH et de Zn dissous .....	11
3.2. Variations temporelles de la qualité de l'eau à l'automne 2007 .....	11
3.2.1 Chronique de débits .....	11
3.2.2 Variations du pH, de la conductivité et de l'oxygène dissous .....	12
3.2.3 Variation des paramètres du système pH CO <sub>2</sub> carbonate .....	13
3.2.4 Comparaison des variations de pH et de Zn dissous .....	14
3.3. Mesures en continu en Marne pendant le bloom hivernal de 2006 .....	15
4. Conclusions et perspectives .....	16
4.1. Relations entre pH, CO <sub>2</sub> et calcite .....	16
4.2. Perspectives pour l'année 2008 .....	16
5. Remerciements .....	17
6. Bibliographie .....	17

## 1. Introduction

### 1.1. Objectifs de l'action pH au sein du thème métaux

L'équipe du Laboratoire de Géochimie des Eaux a intégré le programme Piren Seine en 2007. Notre contribution vise à observer la variabilité temporelle et spatiale du pH de la Seine selon une échelle de temps cohérente avec les processus physico-chimiques qui gouvernent cette variabilité. L'identification de ces processus doit 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 pH, qui est prévue pour s'étaler sur les quatre années de la phase cinq du programme, 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.
- Identification et tests des modèles de spéciation chimique existants qui pourront être utilisés pour le calcul du pH
- Identification des séries de données historiques disponibles, acquises à différentes échelle de temps, par les acteurs qui interviennent sur le suivi de la qualité de l'eau de seine.

Cette action s'inscrit dans le thème « métaux » du programme Piren Seine, car le pH de l'eau est une des variables déterminante 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 réalisé par le l'équipe du Laboratoire de Géochimie des Eaux.

## 1.2. Stratégie de mesure et de modélisation géochimique

Afin de répondre aux objectifs présentés, nous avons choisi de développer une stratégie d'échantillonnage qui donne la priorité, pour le début de cette action, à l'étude de la variabilité temporelle pour une seule station de mesure. Nous cherchons ainsi à observer la variabilité du pH et de la composition de l'eau, en relation avec les différents forçages qui s'exercent sur la qualité de l'eau.

Dans un premier temps, des mesures et des prélèvements ponctuels seront réalisés, selon une périodicité variable de 1 à 4 jours. Cette périodicité doit permettre d'accéder à une bonne connaissance de la qualité chimique de l'eau, tout en conservant une échelle de temps que nous espérons compatible avec les processus à l'œuvre. Nous augmenterons ensuite dans un second temps la fréquence du suivi sur cette station pour les paramètres compatibles avec l'automatisation des mesures et présentant un intérêt par rapports aux objectifs scientifiques.

Pour aborder l'aspect spatial de la variabilité du pH, nous prévoyons en premier lieu d'utiliser les séries de données disponibles acquises par les différents acteurs qui suivent la qualité de l'eau de la seine. Le SIAAP (Syndicat Interdépartemental pour l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne) effectue depuis de nombreuses années un suivi de périodicité hebdomadaire sur 10 stations de mesures réparties sur 100 km de Choisy le Roi à Triel sur Seine, entre l'amont et l'aval de Paris. Plus de 18 paramètres de qualité de l'eau sont ainsi mesurés sur ces stations. Le SIAAP dispose également d'un réseau de mesure en continu (fréquence 15 minutes) de l'oxygène dissous et de la température constitué de 10 stations de mesures entre l'amont et l'aval de Paris (Figure 1). Une collaboration sur l'exploitation de ces mesures a ainsi démarré avec le SIAAP à l'automne 2007.

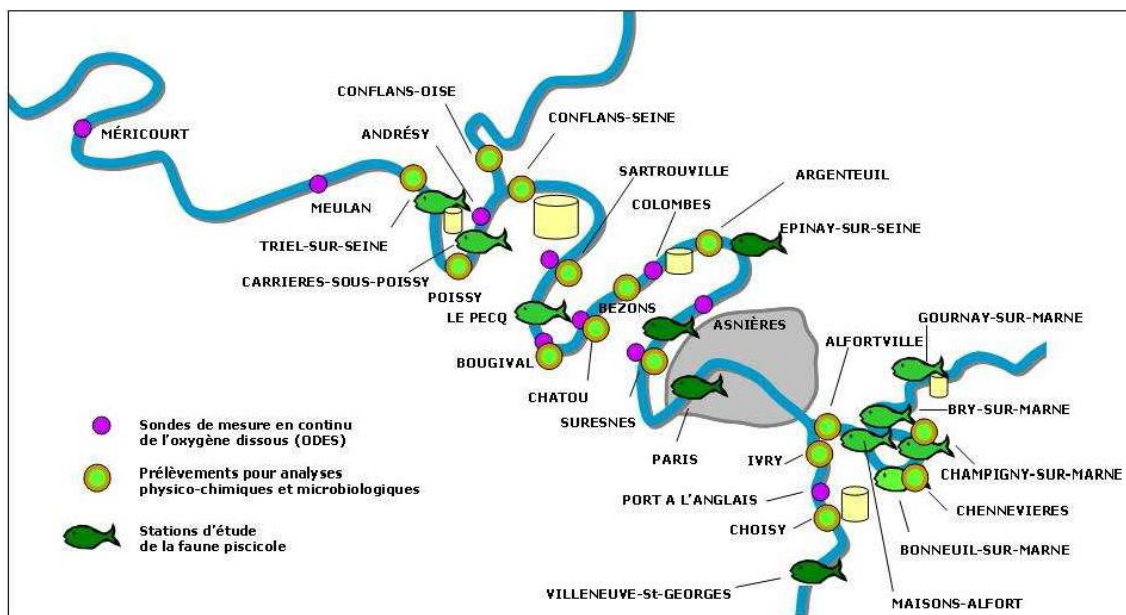


Figure 1: Position des stations du SIAAP pour le suivi de la qualité de la Seine. Source : Sites de surveillance du milieu naturel assurée par le SIAAP. Direction Recherche et Développement. UR3. Octobre 2006.

L'usine de traitement d'eau potable de Neuilly sur Marne, appartenant au groupe Veolia Eau, est équipée d'une station de mesure en continu. Cette station enregistre ainsi depuis plusieurs années des séries de données relatives aux paramètres de la qualité de l'eau de la Marne. Les données potentiellement disponibles concernent des paramètres relativement classiques comme la température, l'oxygène dissous, le pH, mais également des paramètres moins usuels pour ce type de suivi comme le nitrate, l'ammonium, le phosphate, le carbone organique. Enfin, cette station a été équipée en juin 2005 d'un capteur mesurant la chlorophylle en continu pour différentes classes d'algues. Cette série de données, unique en son genre, sera précieuse pour approcher à la fois la variabilité saisonnière et la variabilité journalière.

Dès 2008, parallèlement à l'acquisition de mesures ou à l'exploitation de séries existantes, nous testerons la capacité des codes de spéciation disponibles à décrire la variabilité de la géochimie de l'eau de Seine. Nous évaluerons également les potentialités de ces modèles de spéciation pour calculer le pH de l'eau de Seine, et commencerons l'étude de sensibilité des facteurs de contrôle du pH.

### **1.3. Un bref rappel sur le pH d'une eau et la géochimie du système carbonate**

L'étude géochimique du système carbonate d'une eau continentale naturelle, sur un bassin versant dominé par une géologie calcaire comme celui de la Seine, peut s'appuyer sur des éléments théoriques maîtrisés mais complexes. Dans ce paragraphe, nous souhaitons présenter rapidement les éléments qui nous semblent pertinents pour soutenir notre approche méthodologique (cf par.2), sans développer pour autant les aspects mathématiques relatifs à ces équilibres chimiques.

Le pH d'une eau dépend de sa concentration en protons ( $H^+$ ), selon une échelle logarithmique. Les échanges de protons, sont des processus très rapides, le temps de demi réaction est de l'ordre de la milli seconde, et de fait l'équilibre est toujours atteint (Michard, 2002). Les systèmes acido-basiques actifs qui vont entraîner des échanges de protons dans l'eau de la Seine sont présentés Figure 2. Le système carbonate ( $CO_2$ ,  $H_2CO_3/HCO_3^-/CO_3^{2-}$ ) doit théoriquement jouer un rôle dominant dans la fixation du pH de l'eau de Seine. Ainsi le pH d'une eau initialement pure, équilibrée avec le  $CO_2$  atmosphérique, puis équilibrée avec la calcite ( $CaCO_3$ :minéral constitutif des roches calcaires), doit être de 8.3. A partir de cette valeur de pH théorique obtenue pour un système géochimique très simplifié, nous pouvons lister les processus qui vont faire varier le pH autour de cette valeur :

- Le bilan des réactions de photosynthèse et de respiration va faire varier la  $pCO_2$  de l'eau. Une augmentation de la concentration en  $CO_2$  (acide carbonique) liée à une minéralisation dominante de la matière organique, va entraîner une diminution du pH. A contrario, en diminuant la quantité de  $CO_2$ , la photosynthèse va provoquer une augmentation du pH.
- Les réactions de dissolution des roches (altération) n'atteignent pas toujours l'état d'équilibre du fait de cinétique plus lentes. Ainsi l'équilibre eau calcite ne sera pas toujours atteint sur le cycle saisonnier.
- La présence dans l'eau d'acides organiques présentant des fonctions acides faibles, peut agir sur le pH. En fonction des concentrations atteintes, et de la force de leurs constantes d'acidité, l'effet sur le pH pourrait être significatif.
- Le système acido basique lié à l'azote ammoniacal ( $NH_4^+/NH_3$ ) produit par la dégradation de la matière organique pourrait agir sur le pH lorsque les concentrations dans l'eau atteignent des valeurs élevées.
- Les matières en suspension transportées dans l'eau sont majoritairement chargées négativement. Lorsque leur concentration augmente en période de crue, l'effet de ces charges négatives sur la concentration en proton peut s'avérer détectable.

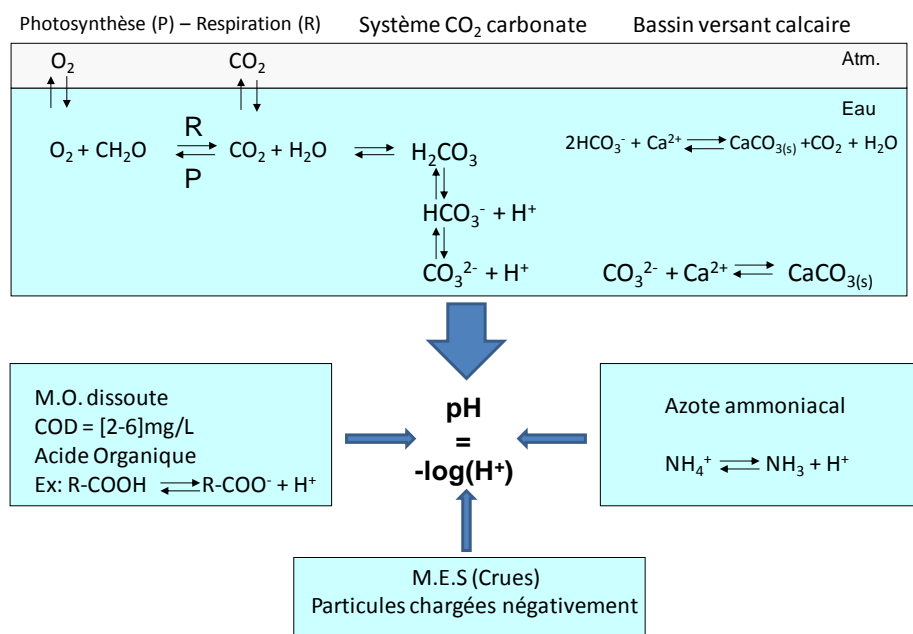


Figure 2: représentation conceptuelle des différentes réactions qui fixent la valeur du pH en Seine

Les travaux menés autour de cette thématique au Centre for Ecology and Hydrology (Wallingford, UK), par Colin Neal et coll. (Neal *et al.*, 2002 ; Neal, 2002, Neal et al, 2006 ; Neal et al, 2000) fournissent des résultats d'intérêt par rapport à notre problématique sur la Seine. Sur la rivière Kennet, tributaire de la Tamise, (BV de 1200 km<sup>2</sup>, occupation des sols rurale et agricole, géologie calcaire), des données recueillies, à l'aide de mesures *in situ* en continu et de prélèvements ponctuels, ont permis de mettre en évidence les processus régissant les variations de qualité de l'eau. Ainsi dans l'hydrosystème de la rivière Kennet, le pH apparaît être contrôlé par la pCO<sub>2</sub> et l'équilibre avec la calcite.

Les données de pCO<sub>2</sub> sont relativement rares dans les environnements aquatiques continentaux, et encore plus lorsqu'elles sont issues de mesures directes. Dans les grands fleuves, la concentration en CO<sub>2</sub> est souvent sursaturée par rapport à l'atmosphère, si bien que ceux-ci sont des sources plutôt que des puits vis-à-vis du CO<sub>2</sub> atmosphérique (Abril *et al.*, 2003). Dans la Loire et la Tamise, les pCO<sub>2</sub> observée avant l'estuaire se situent entre 2000 et 3000 µatm, ce qui représente 5 à 8 fois la pression partielle dans l'atmosphère. Dans le fleuve Loire, les variations des pCO<sub>2</sub> dans l'eau ont été enregistrées au cours de cycles diurnes, à différentes saisons. La pCO<sub>2</sub> dans l'eau montre des variations diurnes qui sont le résultat de la production primaire seulement pendant le jour et de la respiration et des échanges atmosphériques tout le reste du temps (Abril, 2007).

## 2. Méthodologie pour 2007 et 2008

### 2.1. Site d'étude Quai Saint Bernard

Notre station d'étude est située dans Paris, en rive gauche, au niveau du Quai Saint Bernard (Figure 3). Le campus Jussieu, sur lequel est établi notre laboratoire se trouve ainsi à moins de 300 mètres du point de mesure. Cette position nous permet d'effectuer relativement aisément de 3 à 5 mesures par semaine en mobilisant 2 personnes pendant 1 heure lors de chaque sortie. Nous satisfaisons ainsi à notre objectif d'observer la variabilité temporelle du pH, et des métaux dissous, avec une résolution que nous espérons suffisante pour en repérer et en analyser les causes.

Pour la fraction dissoute, nous faisons l'hypothèse que la Seine est toujours bien mélangée sur l'ensemble de cette station dans les plans verticaux et horizontaux. Au quai Saint Bernard, la Seine occupe une largeur de 200 m et se situe à 5 km de la confluence avec la Marne. La carte bathymétrique de cette section nous indique que la profondeur moyenne est de 5 mètres, avec une géométrie

relativement simple qui s'apparente à celle d'un canal. De nombreux profils verticaux de concentrations en oxygène ont été mesurés entre la surface et le fond au niveau de cette station. Ces mesures, réalisées entre 2004 et 2007 dans le cadre de travaux pratiques étudiants, à différentes saisons (automne et printemps) ont toujours montré que la concentration en oxygène était la même depuis la surface jusqu'à la profondeur 5 mètre (Bruno Deflandre, Communication personnelle). En 2008, nous prévoyons de réaliser régulièrement des mesures sur l'axe vertical à l'aide d'une sonde multi paramètre (conductivité, température, pression, pH, turbidité) afin de vérifier la permanence de ces observations. La question de l'homogénéité horizontale est moins bien documentée. En particulier lors des épisodes pluvieux au cours desquels nous avons pu observer visuellement en 2007 la présence d'écoulement de surfaces s'étalant sur plusieurs mètres à plusieurs dizaines de mètre de largeur. En 2008, nous réaliserons des prélèvements sur la rive droite et sur la pointe de l'île à différentes périodes (temps sec, événements pluvieux, crue) de manière à valider l'hypothèse d'homogénéité latérale.

Les données de débits sont issues de la nouvelle station à ultra son située au Pont d'Austerlitz. L'intervalle de mesure est de 20 minutes. La série 2007 n'a pas encore été validée par la DIREN IDF, mais ces données provisoires sont considérés fiables à +/- 5%. Les données de pluviométrie sont issues du réseau des 14 pluviomètres gérés par la ville de Paris. Nous présenterons les données du pluviomètre L04, localisé à l'Hôpital Pitié Salpêtrière.

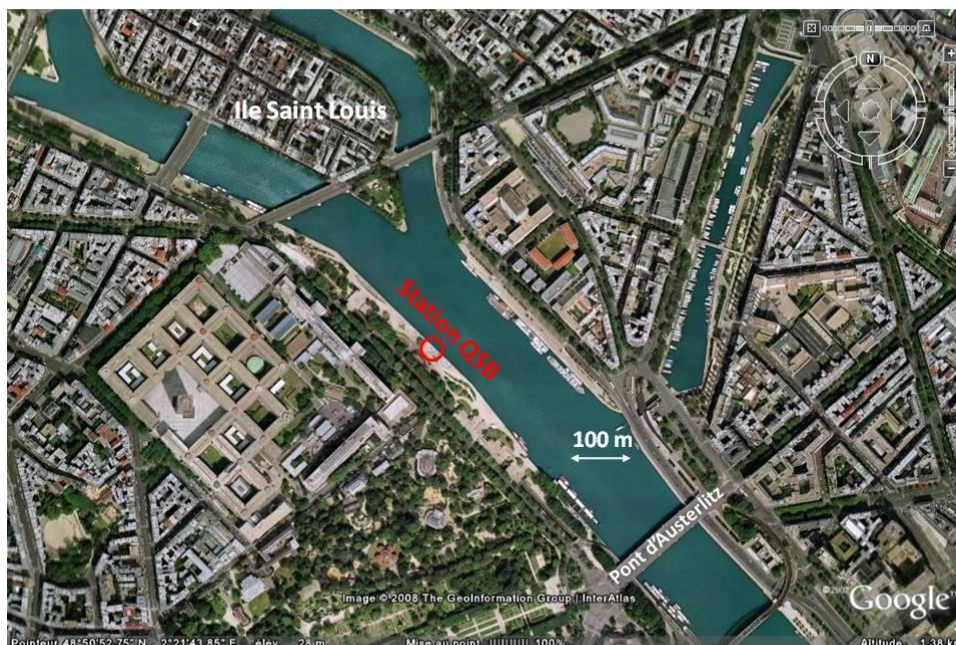


Figure 3: Position de la station de mesure quai saint Bernard, source Google Earth.



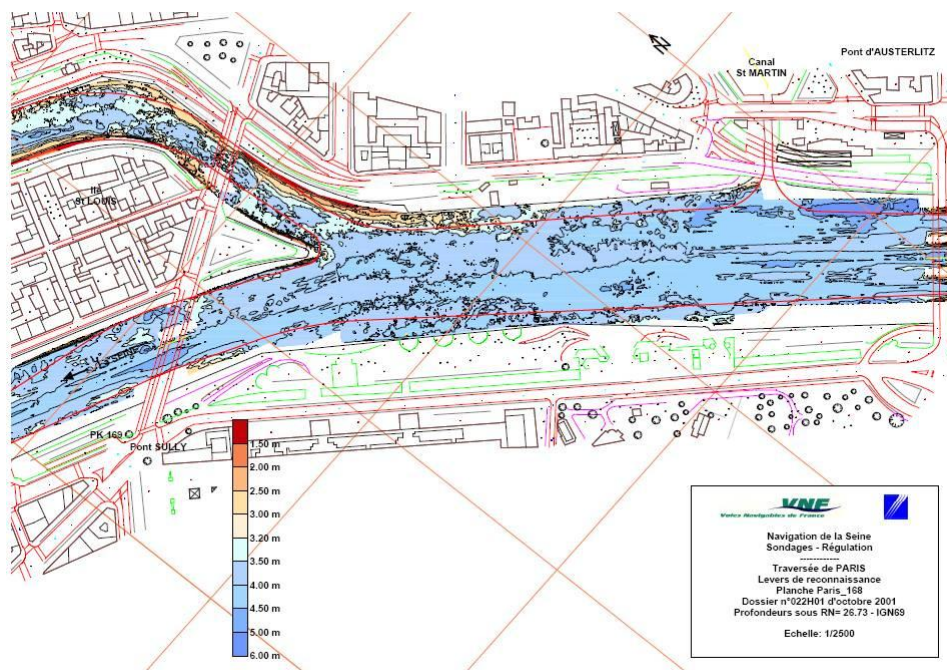


Figure 4: Carte bathymétrique de la Seine au quai saint Bernard établie par VNF, Mr C. Caufmant, Mme Grazian-Courbon.

## 2.2. Mesures *in situ*, prélèvements et analyses

Deux séries de données ont été acquises en 2007 à la station quai saint Bernard. La série printanière a duré 2 mois entre le 28 mars et le 1<sup>er</sup> juin, elle regroupe 31 échantillonnages obtenus selon une périodicité variable (1 à 4 jours). La seconde série, automnale, a débuté le 16 octobre. L'acquisition s'effectue avec une périodicité de 2 à 4 jours, ce qui représente 3 échantillons par semaine. Cette série est prévue pour s'arrêter en octobre 2008. Dans ce rapport, nous présenterons les données disponibles jusqu'au 14 décembre (28 échantillons).

### *Mesures in situ*

Les mesures *in situ* concernent la température, le pH, la conductivité et l'oxygène dissous. Elles sont réalisées à l'aide de mallettes WTW : Multi 350i/SET WTW ou pH 340i / Cond 340i / Oxi 340 i.

Pour le pH, nous utilisons les électrodes SenTix® 41-3 à électrolyte gélifié. La résolution constructeur annoncée est de 0.005 pH, 0.3 mV et 0.1°C. A chaque mesure, le pH est calibré sur site avec deux tampons DIN 7.01 et 4.00. Pendant la calibration, les valeurs brutes du signal sont systématiquement consignées, de même que la pente et l'asymétrie de l'électrode. Après calibration, l'électrode est plongée dans la Seine, la valeur en mV et en unité pH est prise après 5 minutes d'immersion. Ce protocole nous permet d'obtenir une précision de l'ordre de 0.02 à 0.05 unité pH. Par ailleurs, nous avons contrôlé l'adéquation de l'électrode SenTix® 41-3 à fournir des mesures justes dans une solution diluée similaire à l'eau de Seine. Pour cela, nous appliquons un protocole de qualification développé au laboratoire. Un tampon pH 7.413 est dilué en cascade par de l'eau milliQ équilibrée avec une pression de CO<sub>2</sub> de 380 µatm. jusqu'à atteindre une force ionique équivalente à l'eau de Seine. A chaque étape le pH est mesuré en cellule thermostatée à 25°C avec l'électrode testée. La courbe de réponse de l'électrode est comparée à la courbe théorique. Les valeurs obtenues avec l'électrode SenTix® 41-3 ne s'écartent que de 0.06 unité pH par rapport au pH théorique.

Pour la conductivité, nous utilisons les cellules de conductivité TetraCon® 325 à 4 électrodes. La précision est de +/- 0.5% de la valeur mesurée. A chaque mesure, un contrôle de calibration s'effectue sur une solution de référence C<sub>25</sub>=1413 µS/cm. Si le décalage est supérieur à 7 µS/cm, une

nouvelle calibration est réalisée. La conductivité est exprimée à la température de référence 25°C, avec un facteur de compensation non linéaire de 2.1%/°C.

L'oxygène dissous est mesuré avec une sonde galvanique Cellox® 325 dont la précision annoncée par le constructeur est de +/- 0.5% de la valeur mesurée. A chaque utilisation, la calibration est réalisée en un point dans une atmosphère humide à 100% de saturation en O<sub>2</sub>. Ce mode d'utilisation nous permet d'obtenir une précision de 3% sur la concentration en oxygène dissous.

#### *Prélèvement, traitement et conditionnement*

Les échantillons sont prélevés selon le même protocole que celui employé pour le suivi des métaux dissous (Pepe *et al*, 2008). Un flacon de 1L Nalgène HDPE est rempli à l'aide d'une canne de prélèvement à environ 2 mètre de la rive et 0.5 m de profondeur. Le prélèvement est immédiatement filtré à l'aide d'une seringue PP 60 mL sur filtres minisart Sartorius de porosité 0.2 µm. L'eau filtrée est répartie dans des tubes Falcon® de 14mL ou de 50 mL. Deux gouttes d'acide nitrique suprapur sont ajoutées pour le tube destiné à l'analyse des cations. L'ensemble des échantillons est stocké à 4°C jusqu'à l'analyse.

#### *Analyses au laboratoire*

L'alcalinité est mesurée sur eaux filtrées par titration selon la méthode de Gran à l'aide d'un titrateur automatique Metrohm Titrando 807 ou Titrino 785 DMP. La précision de la mesure est de 0.5 %, à chaque série d'analyse un contrôle est réalisé sur une solution standard.

Les concentrations en calcium, magnésium, potassium et sodium total dissous sont mesurées sur eaux filtrées acidifiées par spectrométrie d'absorption atomique en mode flamme sur un Solar M6 Unicam. La précision de la mesure est de 5%.

Les sels nutritifs (phosphate, nitrate, ammonium, silice) seront mesurés sur eaux filtrées par colorimétrie à l'aide d'un spectrophotomètre Seal Quattro à microflux continu.

Les anions majeurs (chlorure, sulfate) sont mesurés par chromatographie ionique sur un chromatographe Dionex 7000i.

### **2.3. Variables calculées du système carbonate**

#### **2.3.1 Année 2007 : sans modèle de spéciation**

En 2007, nous avons choisi de simplifier la procédure de calcul des espèces composants le système carbonate. A partir du pH, de la température et de l'alcalinité, nous calculons les concentrations en ions carbonate et hydrogénocarbonate. Les coefficients d'activités sont fixés pour une force ionique de 6 mM. La pCO<sub>2</sub> est calculée à partir du pH, de la température et de la concentration en ion hydrogénocarbonate.

L'indice de saturation vis-à-vis de la calcite est calculé à partir de la concentration en calcium et de la concentration en carbonate, en tenant compte des variations de température et des coefficients d'activité.

Pour l'ensemble de ces calculs, les constantes thermodynamiques (pK, K<sub>s</sub>, Δ<sub>r</sub>H°) sont issues de (Michard, 2002).

#### **2.3.2 Année 2008 : avec modèles existants**

A partir de 2008, lorsque les analyses de laboratoire seront terminées, la base de données de composition ionique de l'eau sera complète pour nos séries de données. Nous pourrions alors comparer les résultats obtenus avec les trois types de modèles de spéciation actuellement utilisés par la communauté des géochimistes : MINEQL, CHESS et ECOSAT. Des calculs avec PHREEQC pourront également être effectués. Ce dernier comporte le même moteur de calcul que MINEQL, les différences obtenues dépendront des bases de données thermodynamique utilisées pour les valeurs des

constantes. Le code ECOSAT permettra sans doute de tester la régulation du pH avec les matières en suspension en période de crue. Le modèle CHESS présente l'avantage d'être développé par l'Ecole des Mines, ce qui est un atout dans le cadre d'un couplage avec les modèles de qualité élaborés dans le cadre du Piren Seine.

### **3. Résultats et discussion**

#### **3.1. Variabilité temporelle de la qualité de l'eau au printemps 2007**

##### **3.1.1 Chronique pluie débits**

La période printanière que nous avons suivi s'étend du 28 mars au 1<sup>er</sup> juin 2007. Elle se caractérise par une diminution du débit de la seine qui passe de 500 m<sup>3</sup>/S à 200 m<sup>3</sup>/s au cours de ces deux mois (Figure 5). L'enregistrement de la pluviométrie à Paris témoigne des conditions météorologiques ensoleillées et sèches qui ont prévalu au cours du mois d'avril 2007 (Figure 5). Ainsi aucune pluie n'est enregistrée sur le réseau des 14 pluviomètres à Paris entre le 30 mars et le 29 avril 2007. Le 29 avril, l'épisode pluvieux se traduit par un cumul moyen de 10 mm enregistré entre 14:00 et 22:00, et ce pour l'ensemble des pluviomètres.

##### **3.1.2 Variations du pH, de la conductivité et de l'oxygène dissous**

La température de l'eau augmente régulièrement de 10 °C à 20°C entre le début et la fin du mois d'avril (Figure 6). Pendant le mois de mai, la température de l'eau reste comprise entre 18 et 21°C. La conductivité de l'eau augmente au cours du mois d'avril de 480 µS/cm à 540 µS/cm, ce qui représente une hausse de 12% de la concentration des éléments chargés dissous. Au mois de mai, la conductivité baisse pour atteindre 400 µS/cm le 31 mai, en passant par une hausse à 570 µS/cm qui s'étend entre le 11 mai et le 21 mai (Figure 6).

Nous distinguerons trois périodes principales qui caractérisent la variabilité du pH au cours de ces deux mois (Figure 7) :

- (1) Le pH est constant entre le 28 mars et le 24 avril, sa valeur reste alors comprise entre 8.10 et 8.15.
- (2) A partir du 24 avril, le pH baisse significativement et rapidement pour atteindre la valeur de 7.75 le 30 avril.
- (3) Ces valeurs basses de pH vont se maintenir pendant une semaine jusqu'au 8 mai. La fin de la période est marquée par une tendance à la hausse pour atteindre 7.85 le 31 mai.

La comparaison de cette variabilité temporelle du pH avec les mesures de concentration en oxygène dissous exprimées en % de saturation permet de suggérer une mise en relation de ces deux paramètres (Figure 7). Pendant la première période au cours de laquelle le pH est élevé et constant, la concentration en oxygène dissous est systématiquement supérieure à 100%. Pendant la chute rapide du pH localisée fin avril, nous pouvons observer que la saturation en oxygène chute, en affichant des valeurs proches de la saturation, voire légèrement mais significativement inférieures à la saturation.



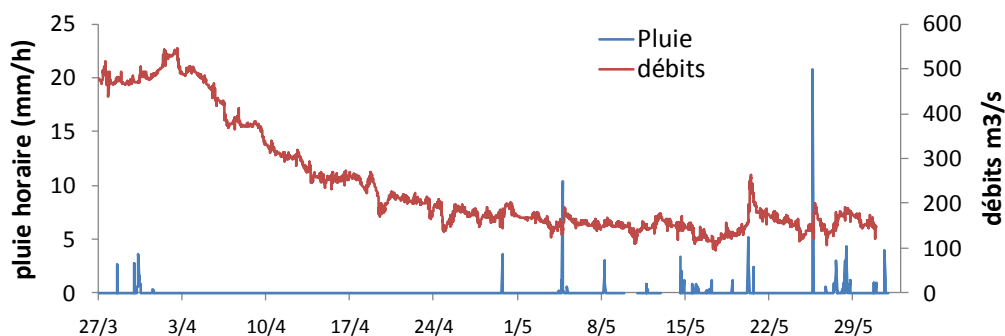


Figure 5: débits horaires à Austerlitz et pluviométrie, printemps 2007

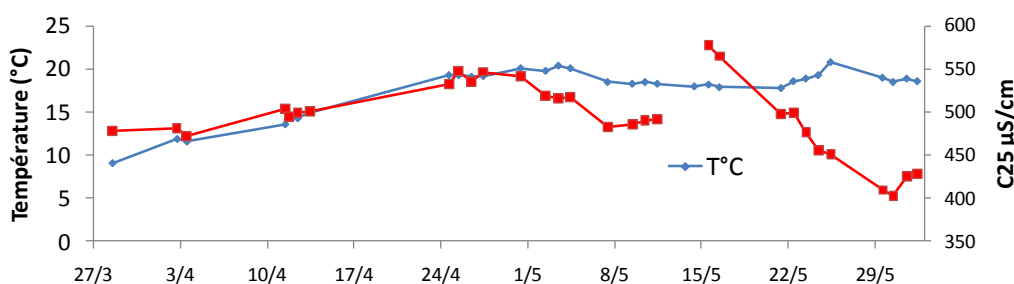


Figure 6: température et conductivité, quai Saint Bernard, printemps 2007

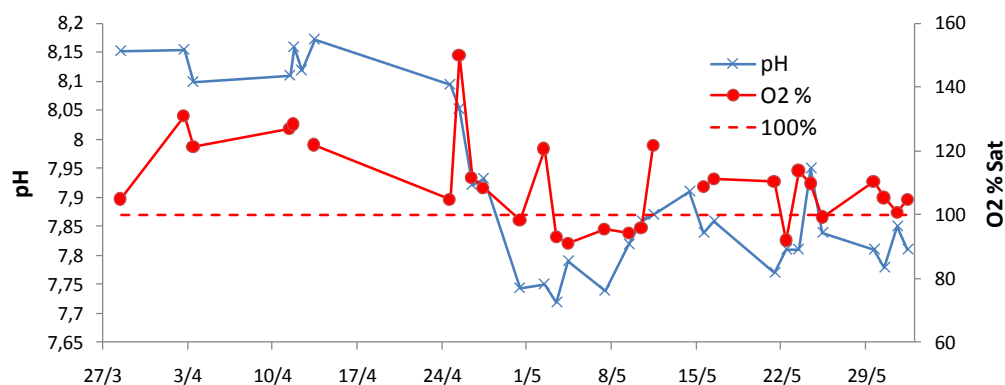


Figure 7: pH et oxygène dissous au quai Saint Bernard, printemps 2007

La sursaturation observée de la seine en oxygène dissous au mois d'avril ne peut s'expliquer que par la production primaire photosynthétique. Ainsi lorsque le pH est élevé, nos mesures montrent que le processus dominant est la photosynthèse. Lorsque le pH diminue fin avril, la légère sous saturation en oxygène dissous indique que la rivière est soit à l'équilibre, soit dominée par les réactions de dégradation aérobie de la matière organique.

Sur la base de cette première série d'observations au quai Saint Bernard, nous confortons l'hypothèse que le bilan photosynthèse respiration va constituer dans la seine un facteur important agissant sur la valeur du pH. Ces observations sont cohérentes avec les conditions météorologiques ensoleillées, favorisant la photosynthèse par les micro-algues, qui prévalaient au mois d'avril 2007. Pour conforter cette relation, nous analyserons les séries de données de chlorophylle mesurées en d'autres stations de mesures (amont et aval Paris) par le SIAAP ou Veolia Eau.

### 3.1.3 Variations des paramètres du système pH CO<sub>2</sub> carbonate

Au printemps 2007, les analyses portant sur l'ensemble du système carbonate ont démarré en mai, si bien que seule la troisième période identifiée précédemment a pu être documentée (cf par. 3.1.2). Les variations d'alcalinité sont relativement faibles, de l'ordre de 11% entre les minima et

maxima, mais toutes significatives par rapport à la précision absolue de 0.7 % obtenue avec la méthode de Gran sur titrateur automatique (cf par. 2.2). L'évolution conjointe de l'alcalinité et du pH que nous observons est donc suffisamment robuste pour être soulignée (Figure 8).

La  $pCO_2$ , calculée à partir du pH et de l'alcalinité, indique que la Seine est très riche en  $CO_2$  avec des concentrations comprises entre 3200  $\mu atm$  et 5000  $\mu atm$ . L'indice de saturation de l'eau vis-à-vis du  $CO_2$  atmosphérique varie entre 8 et 13 avec une valeur moyenne établie à 11 fois la  $pCO_2$  atmosphérique. Pendant cette période, la Seine dans Paris est donc une source de  $CO_2$  pour l'atmosphère. Par rapport aux valeurs rapportées pour d'autres grands fleuves, la Seine se situe à un niveau relativement élevé bien que tous soient largement sursaturés en  $CO_2$  (Abril, 2007).

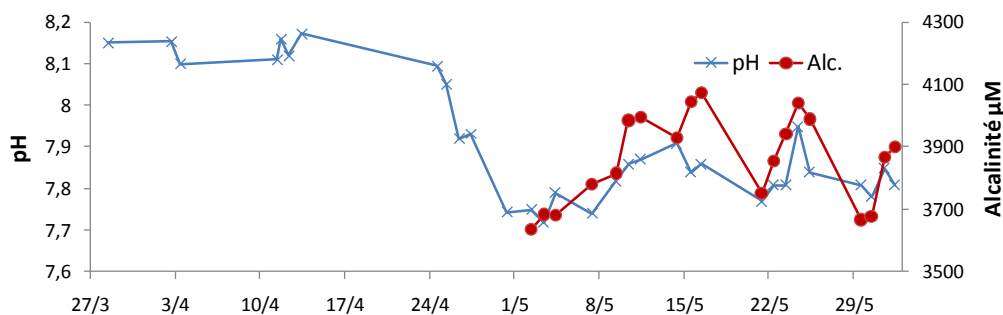


Figure 8: pH et alcalinité au Quai Saint Bernard, printemps 2007

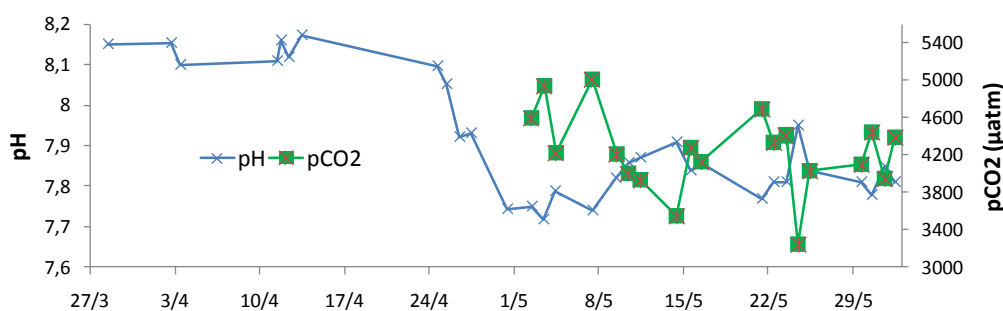


Figure 9: pH et  $pCO_2$  au quai Saint Bernard, printemps 2007

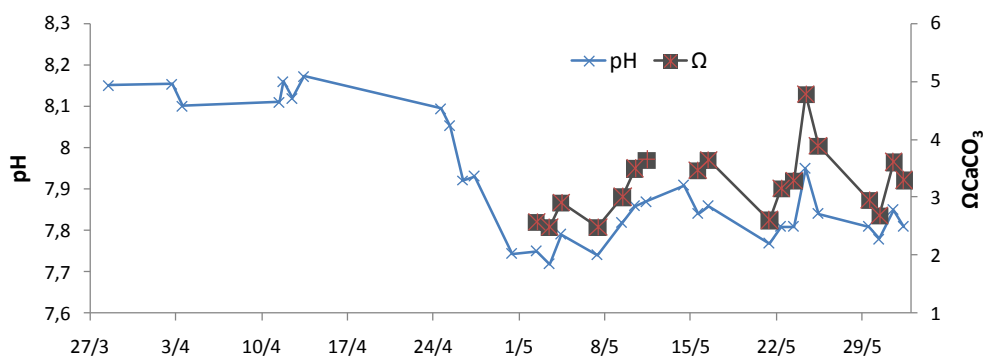


Figure 10: pH et indice de saturation vis à vis de la calcite, quai saint Bernard, printemps 2007

Le calcul de l'indice de saturation vis-à-vis de la calcite indique que la Seine est sursaturée vis-à-vis de ce minéral pendant tout le mois de mai (nous n'avons pas les données nécessaires pour effectuer ce calcul en avril). La variabilité temporelle que nous pouvons observer sur cette période est relativement importante, puisque la valeur de  $\Omega CaCO_3$  peut doubler en une semaine (Figure 10). L'évolution conjointe de l'indice de saturation et du pH témoigne du lien étroit qui existe entre ces deux paramètres. Comme cela a été observé sur d'autres systèmes géochimiques dominés par les équilibres calco-carboniques que sont les lacs carbonatés (Groleau *et al*, 2000), ou les rivières sur bassin versant à géologie calcaire (Neal *et al*, 2002), la valeur de  $\Omega CaCO_3$  est très sensible à la

variable pH dans l'eau de Seine. Ainsi, pour la période étudiée, une variation de seulement 0.1 unité pH entraîne une variation de 0.3 à 0.6 sur la valeur du  $\Omega$ . Une analyse de sensibilité devra être conduite pour évaluer l'interdépendance entre  $\Omega\text{CaCO}_3$  et le pH, en particulier avec les différents modèles de spéciation chimiques que nous allons tester en 2008. Toutefois, il semble que le pH puisse constituer en seine un indicateur robuste de la saturation vis-à-vis de la calcite.

### 3.1.4 Comparaison des variations de pH et de Zn dissous

La comparaison des variations du pH avec les mesures de concentration du zinc total dissous effectuée par notre laboratoire (cf chapitre « Les métaux dissous en Seine à Paris ») est présentée Figure 11. Un pic de Zn dissous apparaît à la fin de l'épisode de diminution du pH. La concentration en Zn augmente le brutalement le 30 avril. Cette mesure intervient 17 heures après la pluie importante survenue le 29 avril qui marque la fin de la période sèche du mois d'avril. La mise en relation des deux phénomènes ne peut être établie de manière robuste à partir de ces seules observations. Toutefois, nous supposons que cette pluie, qui entraîne une petite variation du débit, est susceptible d'être à l'origine de l'augmentation en Zn dissous. En ce qui concerne le pH, nous ne pouvons relier les deux processus, du fait du décalage temporel qui existe.

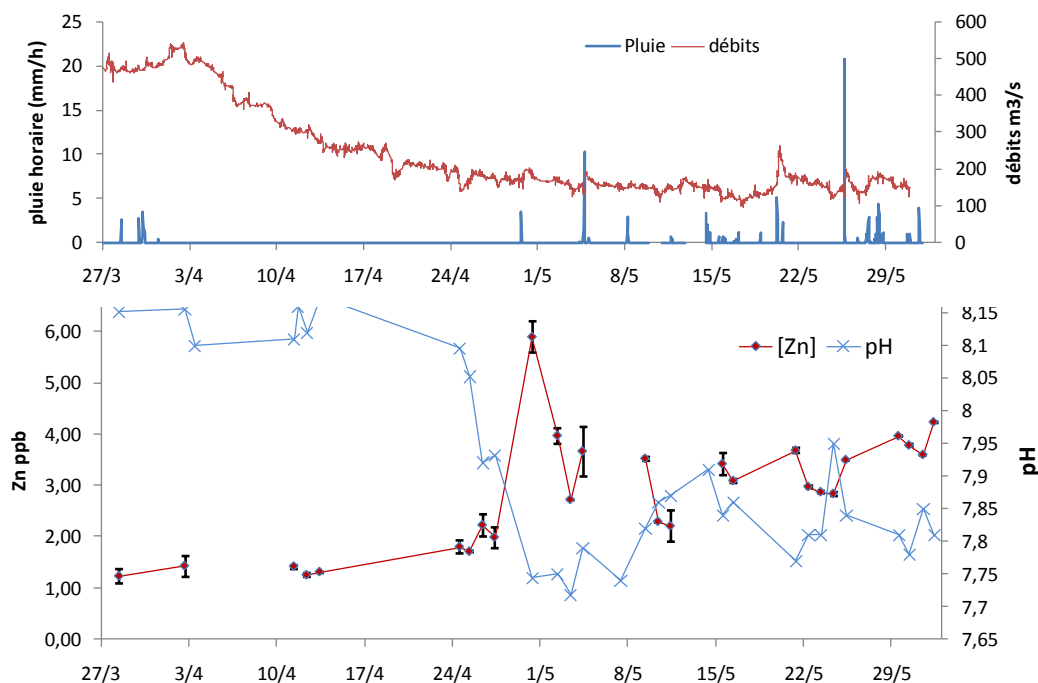


Figure 11: Débits, pluie, Zn dissous, pH au quai saint Bernard, printemps 2007

## 3.2. Variations temporelles de la qualité de l'eau à l'automne 2007

### 3.2.1 Chronique de débits

Les enregistrements des débits de la Seine au Pont d'Austerlitz permettent de visualiser deux grandes périodes au fonctionnement hydrologique différent (Figure 12). Depuis mi octobre jusqu'à la fin novembre 2007, le débit du fleuve baisse régulièrement depuis 210 m<sup>3</sup>/s jusqu'à 135 m<sup>3</sup>/s. Dans cette dynamique de baisse, des épisodes de variation rapides sont visibles fin octobre et mi novembre. Au début du mois de décembre, la seine connaît un épisode de crue automnale, le débit va passer de 150 m<sup>3</sup>/s le 1<sup>er</sup> décembre, à 720 m<sup>3</sup>/s enregistré lors du pic de crue le 12 décembre. Ensuite, la baisse progressive du débit se poursuit jusqu'à fin décembre, la seine passe sous le seuil des 300 m<sup>3</sup>/s le 27/12. Pour cette période, les données du réseau des 14 pluviomètres de la Ville de Paris devraient nous être transmises au printemps 2008, dès que le protocole de certification des données sera mené à terme.

### 3.2.2 Variations du pH, de la conductivité et de l'oxygène dissous

La température de l'eau s'abaisse régulièrement entre mi octobre (15°C) et fin novembre (7°C) tandis que la conductivité connaît une hausse régulière traduisant une augmentation des concentrations en éléments dissous de l'ordre de 20% (Figure 13). Dès le début de la crue la conductivité de l'eau se met à baisser, en une dizaine de jours la teneur en éléments dissous diminue de 20%. La température de l'eau se stabilise entre 7 et 9 °C. L'analyse des données de pH permet de caractériser deux périodes bien distinctes (Figure 14). Entre la mi octobre et la fin novembre, le pH varie très peu, toutes les valeurs sont comprises entre pH 7.85 et 7.95. Le 3/12, un épisode rapide de diminution significative de la valeur du pH est enregistré, les valeurs mesurées de 7.7 sont les plus faibles de toute la série automnale. Entre le 3/12 et le 7/12, le pH augmente significativement et s'approche de 8.15, une valeur maximale de 8.2 a été mesurée le 19/12. Pendant toute la période automnale, les concentrations en oxygène dissous se situent très légèrement au dessus de la saturation, la valeur moyenne de la saturation est de 105 +/- 3% (Figure 14). L'incertitude sur la mesure (+/- 5%) ne permet pas de déterminer le caractère autotrophe ou hétérotrophe du fleuve à cette période. Par ailleurs, ces données de saturation ne présentent pas de variations importantes qui pourraient être mise en relation avec le pH.

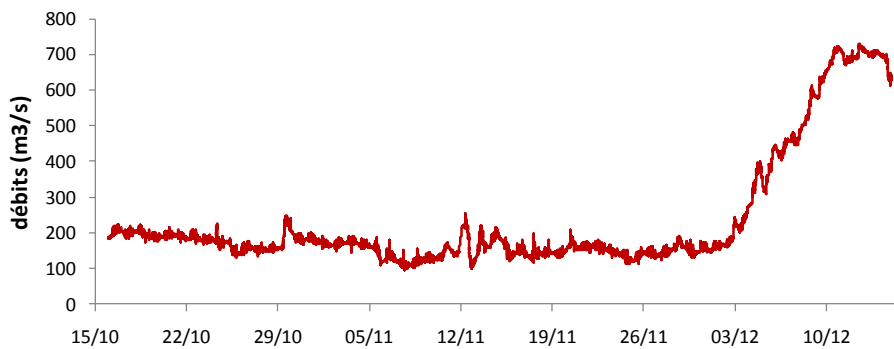


Figure 12: débits horaire à Austerlitz, automne 2007

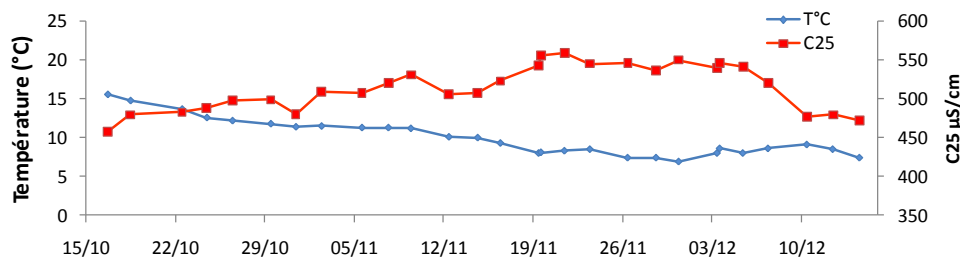


Figure 13: Température et conductivité, quai Saint Bernard, automne 2007

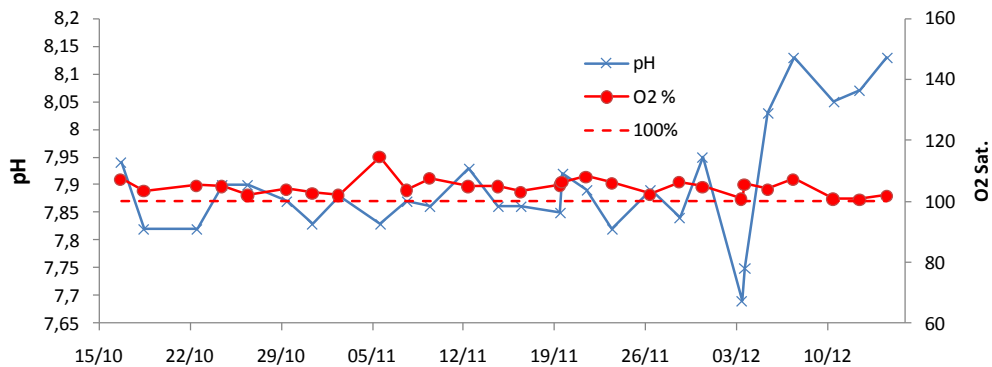


Figure 14: pH et oxygène dissous, quai saint Bernard, automne 2007

### 3.2.3 Variation des paramètres du système pH CO<sub>2</sub> carbonate

Entre la mi-octobre et le début décembre, l'alcalinité augmente régulièrement (Figure 15). L'élévation de l'alcalinité est de l'ordre de 10% pour cette période. A partir du 5/12, l'alcalinité diminue relativement rapidement, au moment où le débit de la Seine se met à augmenter du fait de la montée de crue. L'épisode de variation rapide du pH localisé le 3/12 ne se traduit pas sur l'alcalinité de manière aussi prononcée.

La pression partielle de CO<sub>2</sub> dissous est élevée et augmente régulièrement jusqu'au début de la crue (Figure 16). Jusqu'à la fin novembre, la Seine est en moyenne 11 fois sursaturée vis-à-vis du CO<sub>2</sub> atmosphérique. Cette valeur moyenne est comparable aux teneurs en CO<sub>2</sub> observées au printemps 2007. Le 3/12, un pic de CO<sub>2</sub> apparaît de manière synchrone à la diminution du pH. L'indice de saturation de l'eau vis-à-vis du CO<sub>2</sub> atteint alors la valeur de 19. Puis dès le 5/12, la pression partielle de CO<sub>2</sub> diminue très sensiblement et se maintient à des valeurs basses pendant toute la montée en crue. L'indice de saturation se stabilise autour de la valeur 6. En quelques jours, la pCO<sub>2</sub> passe par les valeurs maximales (S.I. CO<sub>2</sub>=19) et minimales (S.I. CO<sub>2</sub>=6) que nous avons pu observer sur l'ensemble des chroniques de données printanière et automnale.

L'indice de saturation vis-à-vis de la calcite varie peu et reste compris entre 2 et 3 de mi octobre à début décembre. Pendant la crue de décembre,  $\Omega_{CaCO_3}$  augmente significativement et atteint des valeurs comprises entre 3 et 4 (Figure 17). Comme pour la période printanière, la valeur de l'indice de saturation évolue de manière conjointe à celle du pH. Pour cette série automnale,  $\Omega_{CaCO_3}$  apparaît être très sensible aux variations, même faibles, des valeurs de pH.

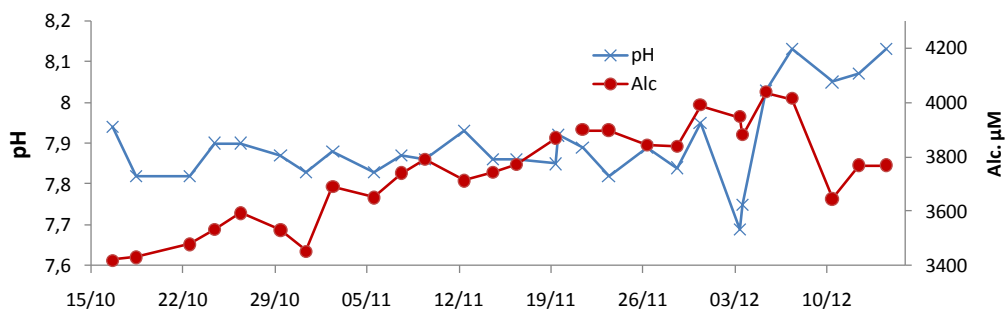


Figure 15: pH et alcalinité au quai Saint Bernard, automne 2007

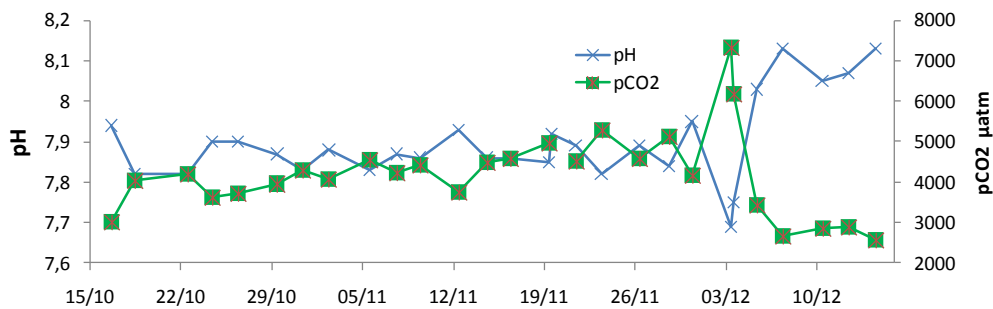


Figure 16: pH et pCO<sub>2</sub> quai Saint Bernard, automne 2007



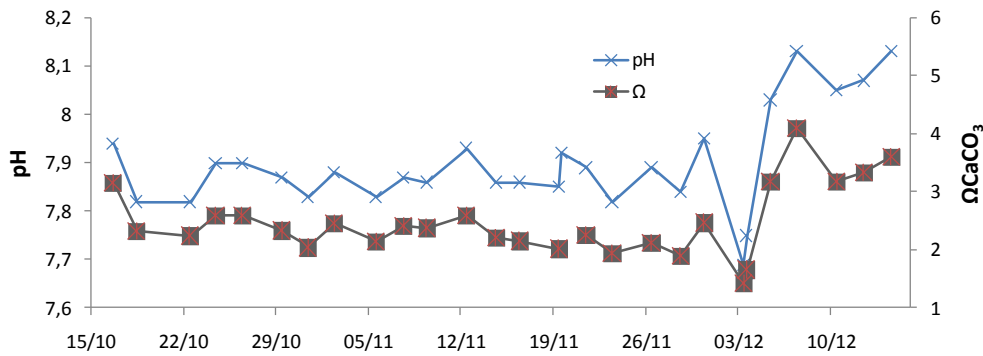


Figure 17: pH et indice de saturation vis à vis de la calcite quai Saint Bernard, automne 2007

### 3.2.4 Comparaison des variations de pH et de Zn dissous

De la même manière qu'au printemps 2007, nous pouvons comparer les variations du pH avec les concentrations en Zn dissous. Une augmentation brutale de la concentration en zinc est mesurée le 3 décembre, au début de la crue, alors que le pH de l'eau est affecté par une baisse rapide importante, suivie d'une augmentation (Figure 19).

Nous avons à ce jour assez peu de recul pour analyser ces données, d'autant que les mesures de pluie ne sont pas encore disponibles. Toutefois la comparaison de cet épisode de variation avec les données de débits, indique que la diminution du pH et l'augmentation du Zn coïncide parfaitement avec l'augmentation de débit qui survient entre le 2 décembre 20:00 et le 3 décembre 10:00 (Figure 19). Nous émettons l'hypothèse que le volume d'eau écoulé au cours de cet épisode conduit à un changement important de la qualité de l'eau de Seine : diminution du pH, augmentation de la concentration en  $\text{CO}_2$ , augmentation de la concentration en Zn dissous. Pour poursuivre l'analyse de ce type d'évènement, nous souhaitons tracer l'origine des masses d'eau en exploitant les données (1) des volumes écoulés par les déversoirs d'orage situés à l'amont et (2) des volumes écoulés par les barrages. Ces premières mesures illustrent la variabilité temporelle très élevée qui peut affecter la qualité de l'eau de la seine, en relation avec le fonctionnement hydrologique du fleuve.

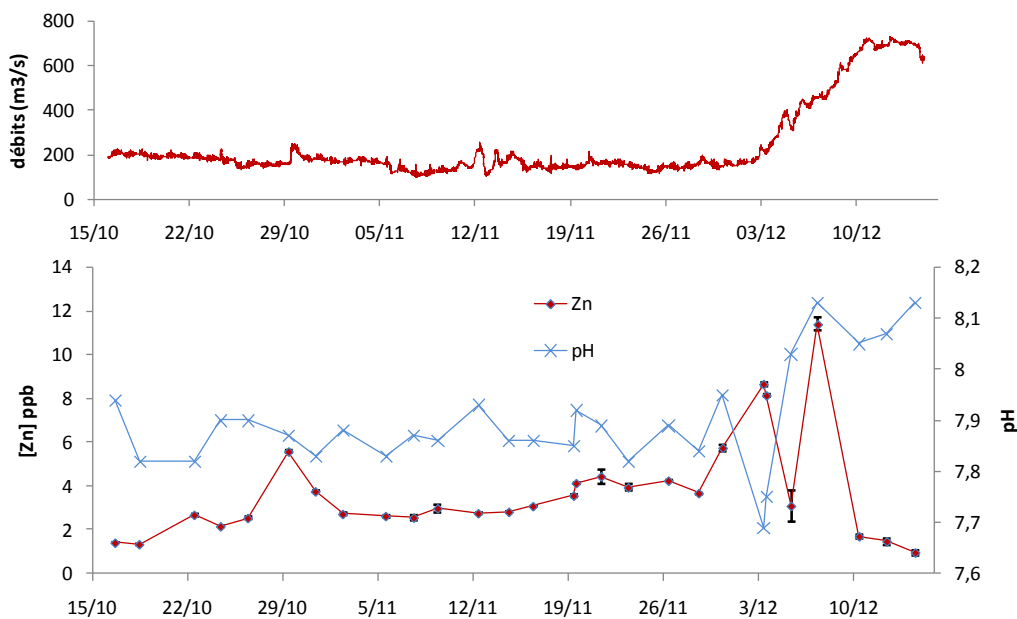


Figure 18: débits, pH et Zn dissous à au quai Saint Bernard, automne2007

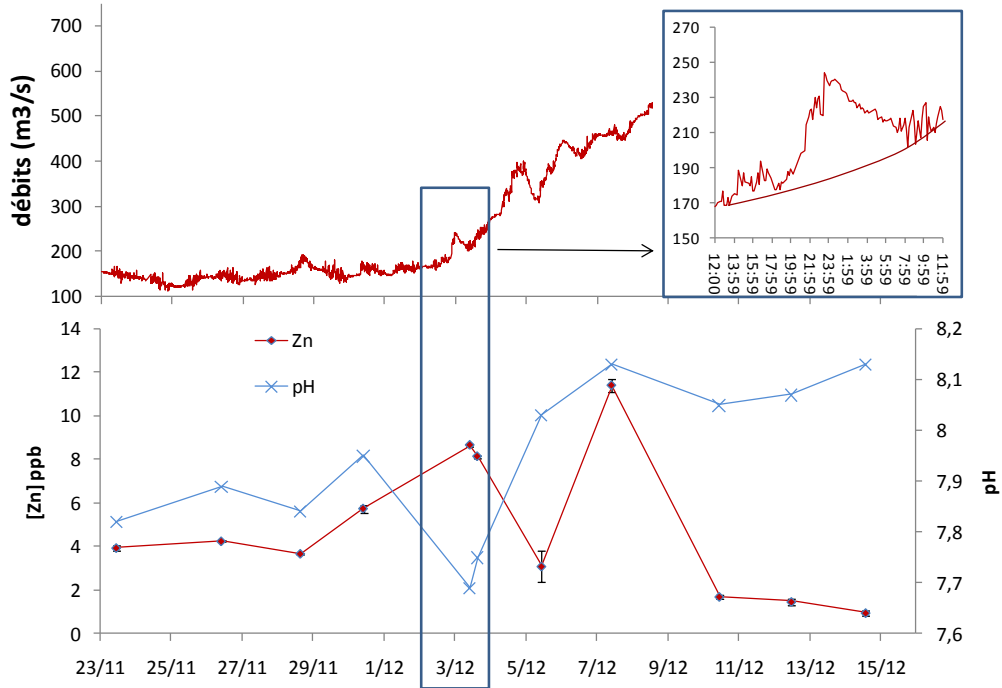


Figure 19: Zn, pH, débits, zoom sur le début de la crue de décembre 2007

### 3.3. Mesures en continu en Marne pendant le bloom hivernal de 2006

Les mesures en continu réalisées en Marne par le groupe Véolia Eau (cf par.1.2) apportent un éclairage nouveau sur la variabilité temporelle du pH à l'échelle de la journée. Au cours du bloom hivernal de diatomées survenu en 2006, les données qui nous ont été communiquées, témoignent du couplage étroit qui peut exister entre les variations du pH et le bilan photosynthèse-respiration dans la Marne (Figure 1Figure 20). Ainsi l'oxygène dissous, la chlorophylle-a et le pH évoluent de manière concordante pendant toute la durée du bloom. Au cours d'un cycle jour nuit, la variation du pH est comprise entre 0.1 et 0.15 unité pH. Nous avons pu observer que dans la Seine, la pCO<sub>2</sub> ou l'indice de saturation vis-à-vis de la calcite sont très sensibles aux variations, même modérées du pH. Nous pouvons donc penser que de telles variations jour nuit, traduisent d'importantes modification des variables du système pH CO<sub>2</sub> carbonate. Ce type de mesure sera donc précieux pour quantifier précisément le rôle du processus de production primaire photosynthétique sur le déterminisme du pH. Une exploitation complète de ces données pourrait être réalisée en 2008 en partenariat avec Véolia Eau.

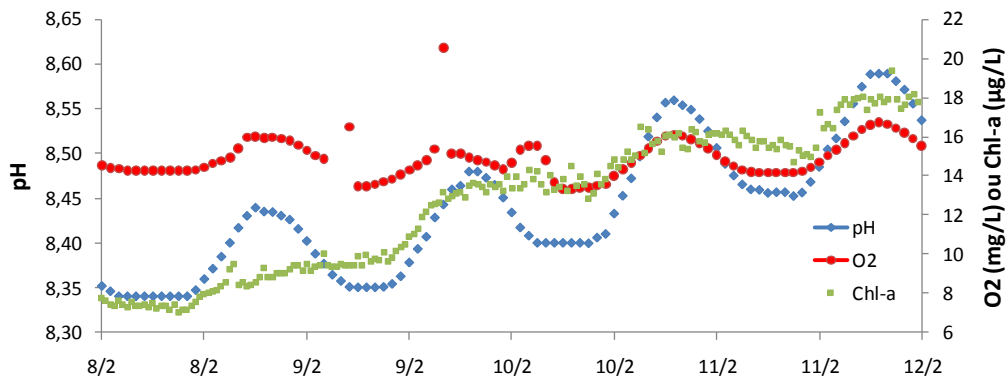


Figure 20: Mesures en continu du pH, de l'oxygène et de la chlorophylle en Marne, hiver 2006, données Véolia Eau, Nils Fauchon, communication personnelle.

## 4. Conclusions et perspectives

### 4.1. Relations entre pH, CO<sub>2</sub> et calcite

La première phase de l'analyse des résultats obtenus à la station quai Saint Bernard au printemps et à l'automne 2007 permet d'ores et déjà de valider certaines hypothèses initialement formulées sur le déterminisme du pH.

La concentration en CO<sub>2</sub> dissous apparaît ainsi être l'un des facteurs de contrôle majeur du pH de l'eau de Seine. Les variations du pH observées au printemps 2007 sont liées aux variations de la pCO<sub>2</sub> engendrée par le bilan photosynthèse respiration. En avril, pendant la période sèche et ensoleillée, la sursaturation en oxygène dissous témoigne de l'importance de la photosynthèse. Le pH est alors élevé (8.0 < pH < 8.2) du fait d'une pCO<sub>2</sub> maintenue basse par la production primaire. En mai, alors que la Seine fonctionne en hétérotrophie, le pH se maintient à des valeurs plus basses (7.7 < pH < 8.0). A l'automne, les données acquises ne nous permettent pas de décrire seules le niveau d'autotrophie ou d'hétérotrophie du fleuve. Pourtant les variations de pH sont corrélées à l'augmentation du CO<sub>2</sub> qui survient au tout début de la crue de décembre. Une analyse fine de ces données à l'échelle de quelques jours nous indique que les variations de la pCO<sub>2</sub> de l'eau de Seine par temps de pluie pourraient modifier le pH. Enfin l'exploitation de séries de données en continu en merne, témoigne de l'interdépendance sur un cycle journalier entre pH, O<sub>2</sub> et chlorophylle. Ainsi, à différentes échelles de temps, qui vont de la semaine à l'heure, nous avons pu observer que les variations du niveau de sursaturation de la Seine en CO<sub>2</sub> (pCO<sub>2</sub> = [2500-8000]  $\mu$ atm.) surviennent en même temps que les variations du pH.

Pour l'ensemble des données acquises, nous avons établi que l'eau de Seine est toujours sursaturée vis-à-vis de la calcite ( $\Omega$ CaCO<sub>3</sub> > 1). L'indice de saturation varie entre 2 et 5 au mois de mai (la période de production primaire n'a pas été documentée). A l'automne les valeurs sont un peu plus faibles ( $\Omega$ CaCO<sub>3</sub> = 2), sauf pendant la crue du mois de décembre au cours de laquelle  $\Omega$ CaCO<sub>3</sub> double pour atteindre 4. La sensibilité de  $\Omega$ CaCO<sub>3</sub> par rapport au pH est assez forte. L'analyse des relations biogéochimiques entre pH et  $\Omega$ CaCO<sub>3</sub> doit être réalisée à l'aide de différents modèles de spéciations afin de conforter sa robustesse. Les valeurs de  $\Omega$ CaCO<sub>3</sub> traduisent des conditions thermodynamiques favorables à la précipitation de calcite dans la Seine. En 2008, nous poursuivrons l'exploitation des données qui afin de repérer la signature géochimique d'épisodes de formation de calcite authigène (Groleau *et al*, 2000).

### 4.2. Perspectives pour l'année 2008

A la suite de cette première étape d'acquisition et de traitement des données, nous allons poursuivre l'exploitation des séries obtenues en utilisant les modèles de spéciation chimiques existants. Pour cela nous devons terminer l'ensemble des analyses chimiques des éléments majeurs nécessaire pour renseigner parfaitement la composition chimique de l'eau. Nous analyserons ensuite la sensibilité de ces modèles à la valeur du pH vis-à-vis du système CO<sub>2</sub> carbonate.

A partir de la base de données de la composition de l'eau établie en 2007 au quai Saint Bernard, nous évaluerons le rôle de la matière organique dissoute sur la fixation du pH. Pour cela nous mènerons une étude expérimentale en conditions contrôlée. Sur une eau de Seine synthétique, nous testerons l'effet de l'ajout d'acide organique de synthèse. En collaboration avec les actions menées par le CEREVE (Gilles Varrault), nous espérons pouvoir réaliser des tests en utilisant des matières organiques dissoutes extraites d'eau de Seine, dont les propriétés acido-basiques auront été caractérisées.

Concernant l'acquisition des données, nous souhaitons poursuivre les mesures sur la station quai Saint Bernard, en synergie avec les prélèvements pour le suivi des métaux dissous. De manière à documenter la variabilité du pH à l'échelle des processus qui la gouvernent, nous projetons d'installer sur cette même station un dispositif de mesure en continu. Les capteurs déployés devront mesurer les paramètres essentiels à l'étude biogéochimique du système que sont la température, la conductivité, le pH, l'oxygène dissous, la chlorophylle-a et la turbidité de l'eau.

Une fois l'étude géochimique complétée sur notre série de données, nous débuterons l'exploitation des séries existantes pour d'autres stations du bassin versant et acquises depuis de nombreuses années (Siaap, Veolia). Nous espérons ainsi valider les paramètres déterminants dans le calcul du pH de l'eau de Seine.

## 5. Remerciements

Cette étude a bénéficié d'un grand nombre de soutiens que nous souhaitons ici remercier :

La DRD du SIAAP Colombes pour son appui opérationnel et scientifique (Vincent Rocher, Loïc Kerduel, Erwan Garcia Gonzales, Christophe Stain)

SEDIF et Véolia Eau pour les données en continu sur la Marne (Sylvie Thibert, Nils Fauchon)

La Diren IDF pour les données de débits au pont d'Austerlitz (Marc Valente)

La ville de Paris pour les données de pluviométrie (Section de l'Assainissement de Paris, Division de Gestion des Flux, Frédéric Béthouart)

Les collègues, les étudiants et les stagiaires du labo qui ont assuré par tous les temps la régularité des prélèvements (Emilie Berthelemey, Jaline Hien, Sandrine Mongin, Nathaniel Bensoussan, Gregory Korshin, Hippolyte Kern, Antoine de Saint Pierre, Gérard Sarazin, Diogo Benedetti...)

## 6. Bibliographie

- Abril G. (2007). Traque du carbone du Gerbier de Jonc à Macapá. Biogéochimie des eaux continentales et littorales et échanges de carbone atmosphérique. Habilitation à Diriger des Recherches. Juin 2007. Université Bordeaux 1. CNRS UMR 5805. EPOC
- Abril G., Etcheber H., Delille B., Frankignoulle M. & Borges A.V (2003) Carbonate dissolution in the turbid and eutrophic Loire estuary. *Marine Ecology, Progress Series*. 259: 129-138.
- Groleau, A., Sarazin, G., Vinçon-Leite, B., Tassin, B. & Quiblier-Lloberas, C. (2000). Tracing calcite precipitation with specific conductance in a hardwater alpine lake (Lake Bourget). *Water Research*, 34(17):4151-4160.
- Michard G. (2002). Chimie des eaux naturelles. Principes de Géochimie des eaux. Edition Publisud.
- Neal C., Hilton J., Wade A.J., Neal M., Wickam H. (2006). Chlorophyll-a in the rivers of eastern England. *Sci Total Environ*. 2006 Apr 17; : 16626783.
- Neal C., Watts C., Williams R.J., Neal M., Hill L. and Wickham H (2002). Diurnal and longer term patterns in carbon dioxide and calcite saturation for the River Kennet, south-eastern England. *The Science of the Total Environment* (282-283):205-231.
- Neal C. (2002). Calcite saturation in eastern UK rivers. *Sci Total Environ*. (282-283):311-326.
- Neal C, Neal M, Wickham H, Harrow M. (2000) The water quality of the Thames at a rural site downstream of Oxford. *Sci Total Environ*. (251-252):423-440.
- Pepe M., Gaillard A., Harrault L, Groleau A, et Benedetti M.F (2008). Les métaux dissous en Seine à Paris. Rapport annuel Piren Seine.