

Apports et devenir du phosphore dans le bassin de la Seine

Nejla Grouz, Josette Garnier*, Gilles Billen*, Benjamin Mercier, Anun Martinez

UMR Sisyphe, CNRS/UPMC

*gilles.billen@upmc.fr, josette.garnier@upmc.fr

Sommaire

- 1. Introduction**
- 2. Stratégie d'échantillonnage et méthodes analytiques et expérimentales**
 - 2.1. Stratégie d'échantillonnage
 - 2.2. Méthodes analytiques
 - 2.3. Cinétique d'absorption des phosphates: principes et méthode
- 3. Les apports diffus de phosphore selon le modèle Sénèque/Riverstrahler**
 - 3.1. Principes
 - 3.2. Confrontation aux données sur la contamination en P de tête de bassin
- 4. La cinétique d'adsorption des ortho-phosphates sur les MES**
- 5. Profils longitudinaux de bas débit en 2010, 2011 et 2012**
 - 5.1. Les variations des matières en suspension, carbone particulaire et phosphore (total et orthophosphates)
 - 5.2. Spéciation du phosphore
 - 5.3. Les variations des concentrations en chlorophylle, en silice dissoute et en ammonium et nitrate.
- 6. Conclusion**
- 7. Références bibliographiques**

Résumé

Les travaux sur la dynamique du phosphore ont, en 2012, porté tant sur les observations de terrain, que sur les expériences en laboratoire en lien avec la modélisation. Trois campagnes ont été réalisées en profils longitudinaux à bas débits afin d'appréhender les variations amont-aval dans les secteurs les plus eutrophes de la Seine (Axe Marne et Basse Seine). Les campagnes réalisées en 2012 ont été complétées par celles de 2010 et 2011.

Au cours de ces campagnes, de la matière en suspension a été récoltée et des mesures de cinétique d'adsorption des phosphates ont permis de valider les paramètres d'avant la mise en œuvre des traitements en stations d'épuration.

La reconstitution d'une chronique de 24 ans par la modélisation, validée sur des séries de données observées, a conduit à renseigner les apports diffus et ponctuels au cours de cette période, montrant que les apports diffus représentent une proportion aussi importante que les apports ponctuels. Ces apports diffus (érosion) devront donc faire l'objet d'investigation puisqu'en 2011 de faibles débits avait conduit à des développements excessifs d'algues, dans la Marne et en basse Seine, du même ordre que ceux observés dans les années 1990.

1 Introduction

Le phosphore, sous sa forme ortho-phosphate, est, en eau douce, le principal élément limitant de la croissance algale, et constitue donc le levier principal du contrôle de l'eutrophisation et des blooms algaux dans le réseau hydrographique.

Le phosphore rejoint le réseau hydrographique par deux voies (Figure 1), l'une diffuse depuis les sols, surtout agricoles, du bassin, l'autre ponctuelle à travers les rejets d'eaux usées urbaines. Dans les sols, le phosphore, organique ou minéral, est principalement particulaire : les ortho-phosphates sont très rapidement prélevés par les plantes et les microorganismes, et facilement adsorbés sur les argiles ou les oxydes ferriques présents dans la fraction minérale du sol. L'érosion est donc le principal mécanisme d'apport diffus de phosphore aux eaux de surface. Une fois en suspension dans l'eau des cours d'eau de tête de bassin, le phosphore inorganique particulaire est désorbé et la forme ortho-phosphate s'équilibre avec la phase particulaire. Plus en aval, les rejets directs de phosphates, ou la dégradation microbienne des formes organiques du phosphore accroissent les concentrations en ortho-phosphate, dont une partie s'adsorbe sur la phase minérale en suspension.

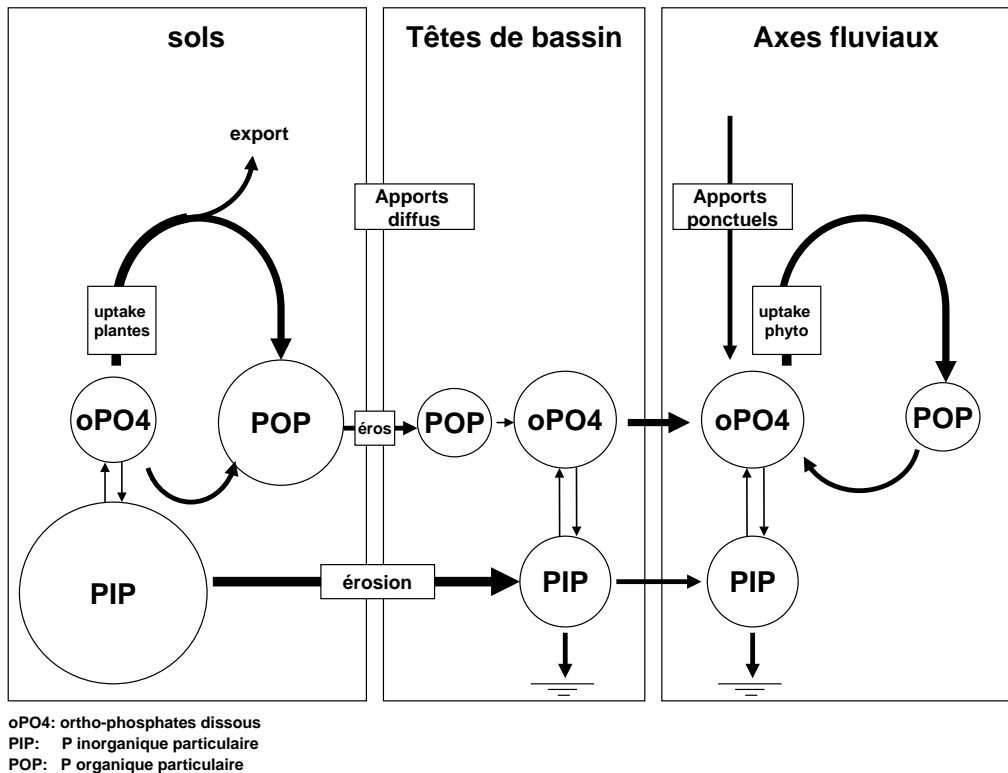


Figure 1. Schéma des transferts de P sous ses différentes formes entre les sols et les différents secteurs du réseau hydrographique.

La figure 2 résume ces processus dans le gradient amont-aval du réseau hydrographique de la Seine, tel qu'on pouvait les décrire dans les années 2000 (cf. Billen et al., 2007 ; Némery et al., 2007).

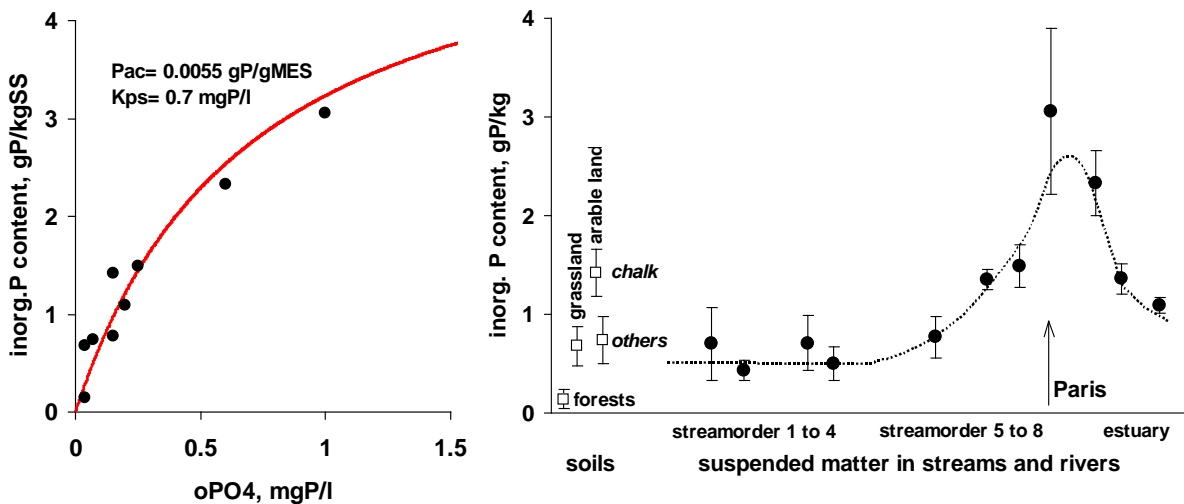


Figure 2. Relation entre la teneur en phosphore des suspensions de la Seine et la concentration ambiante en ortho-phosphate dans le réseau hydrographique de la Seine dans la période 1995-2003 (Billen et al., 2007).

Depuis une dizaine d'années, une amélioration spectaculaire du traitement des eaux usées parisiennes a été menée grâce à la dynamique créée par la mise en place de la directive cadre européenne sur l'eau conduisant à une profonde modification des cycles de l'azote et du phosphore dans la Seine fluviale en particulier. Les stations d'épuration retiennent aujourd'hui 85% du phosphore des rejets urbains, ce qui, joint à la substitution des phosphates des poudres à lessiver, a conduit à limiter largement la charge de la Seine en cet élément. Une reconstitution de la charge en phosphore rejetée par l'ensemble des stations d'épuration du bassin de la Seine a été réalisée par Passy et al. (2013, in press). Alors que les apports diffus dominaient très largement jusqu'au milieu des années 1990, la situation est aujourd'hui inversée (Garnier et al., 2013, in press) (Figure 3).

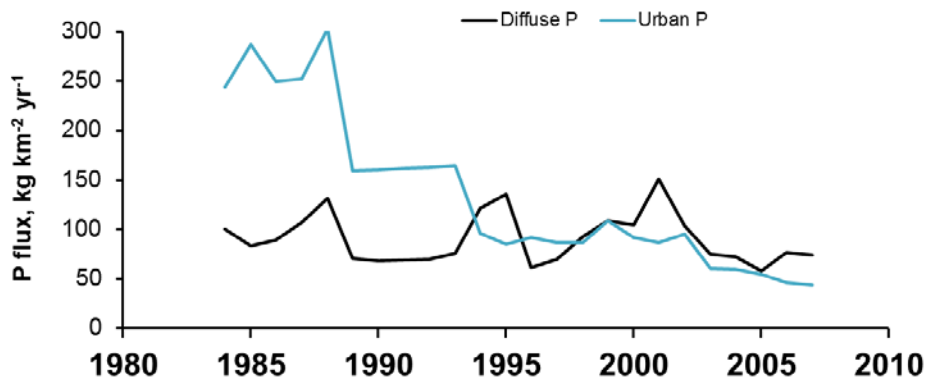


Figure 3. Reconstitution de l'évolution des apports ponctuels et diffus de phosphore au réseau hydrographique de la Seine (Garnier et al., 2013, in press).

Pourtant, les efflorescences algales dans les secteurs aval de la Marne, de l'Oise, et de l'axe de Basse Seine surtout, n'ont pas totalement disparu et continuent de poser des problèmes aux usines de production d'eau potable de l'agglomération parisienne. Il est donc nécessaire de faire le point sur les apports de phosphore liés aux sources diffuses : ce sera l'objet de la première partie de cette note, basée sur la formalisation qu'en fait le modèle Sénèque. Cette formalisation sera confrontée aux observations disponibles sur la contamination en phosphore des cours d'eau de tête de bassin.

Nous examinerons ensuite le principal processus qui, à côté de son prélèvement par les plantes aquatiques, détermine le devenir du phosphore dans le réseau hydrographique : l'adsorption réversible sur la matière en suspension inorganique. C'est en effet l'équilibre d'adsorption-désorption sur les particules minérales qui gouverne la concentration en ortho-phosphates dans le milieu aquatique, et les processus de rétention liées à la sédimentation, temporaire ou définitive, dans les secteurs d'accumulation sédimentaire.

Enfin nous présenterons les résultats des profils réalisés sur l'axe principal de la Marne et de la Seine depuis 2010, dont l'interprétation mobilise l'ensemble des questions abordées ci-dessus. Ces profils ont fait également l'objet de mesures concernant les formes de l'azote et les gaz à effet de serre, qui ne seront pas spécifiquement discutées ici, leur interprétation, pour ce qui concerne les campagnes de 2012, étant encore en cours.

2 Stratégie d'échantillonnage et méthodes analytiques et expérimentales

2.1 Stratégie d'échantillonnage

Des prélèvements ont été effectués sur un profil longitudinal d'environ 700 km, du réservoir Marne à l'estuaire de Seine (Figure 4) en 2010, 2011 et 2012 au cours de 8 campagnes (mai, juillet et octobre 2010, mai et août 2011 et avril, juin et août 2012).

Les prélèvements ont été réalisés au seau à partir de ponts. 10L d'eau sont stockés dans un bidon pour un conditionnement au retour au laboratoire (entre 2 et 5h).

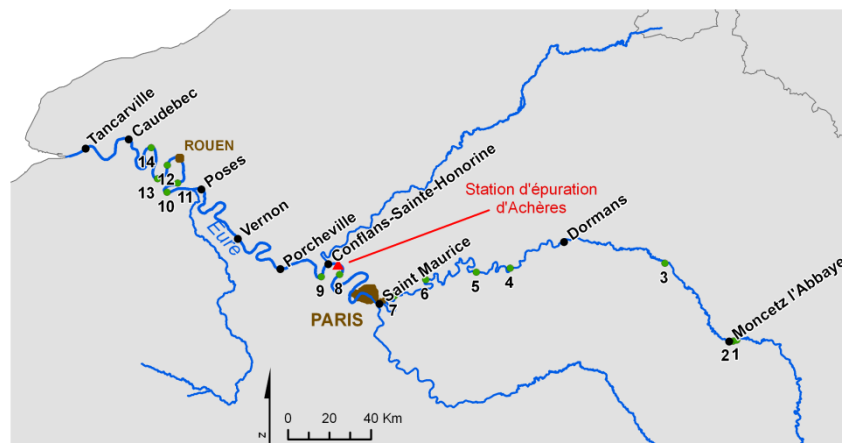


Figure 4. Stations de prélèvements dans l'axe principal de la Marne (-350km à 0km) de l'aval des barrages-réservoirs à St Maurice et dans la basse Seine (0 à 350 km) de Paris à Tancarville.

2.2 Méthodes analytiques

La concentration o-phosphate est mesurée par la méthode d'Eberlein et Kattner (1987) sur l'eau filtrée sur un filtre en fibre de verre (GF/F) grillé à 500°C. Le phosphore total est mesuré par cette même méthode après digestion de l'échantillon au persulfate de sodium, à l'autoclave (120°C pendant 1h).

Les MES (matières en suspension) sont déterminées par pesée après séchage à 100 °C du matériel recueilli sur un filtre GF/F pré-pesé. La perte au feu (assimilée au contenu en matière organique) est mesurée par une nouvelle pesée du même filtre après passage au four à 500°C pendant 4h.

Le carbone organique particulaire des matières en suspension est déterminé avec un analyseur DC-180 (Dohrman) sur des filtres de 12 mm de diamètre GF/F grillés à 500 °C.

La chlorophylle a été mesurée par la méthode de Lorenzen (1967). Silice, nitrate et ammonium ont été analysés par des méthodes colorimétriques selon Rodier (1984) et Jones (1984).

2.3 Cinétique d'adsorption des phosphates: principes et méthode

L'adsorption des orthophosphates (PO₄) sur la matière en suspension minérale détermine à la fois sa disponibilité pour le phytoplancton et sa capacité à se déposer dans les sédiments. Il est donc important de paramétrer correctement la cinétique de ce processus.

L'équilibre entre le phosphore dissous et le phosphore particulaire est représenté par une isotherme hyperbolique de Langmuir, traduisant une saturation progressive des sites d'adsorption à une concentration en orthophosphates libre croissante. La relation s'exprime comme

$$\text{PIP/MES (mgP/mgMES)} = \text{Pac} \cdot \text{PO}_4 / (\text{PO}_4 + \text{KPs})$$

- où
- PIP/MES est la teneur en phosphore inorganique des suspensions
 - Pac est la capacité maximale d'adsorption des MES (en mgP/mgMES)
 - KPs est une constante de demi-saturation d'adsorption (en mgP/l)

Cette relation d'équilibre permet d'écrire la concentration en orthophosphates en fonction de la teneur en phosphore inorganique total d'un échantillon comme :

$$\text{PO}_4 = (\text{Ptot} - \text{Pac} \cdot \text{MES} - \text{Kps} + \text{RACINE}((-\text{Ptot} + \text{Pac} \cdot \text{MES} + \text{Kps})^2 + 4 \cdot \text{Ptot} \cdot \text{Kps})) / 2$$

Pour déterminer les paramètres de cette relation, la méthode consiste à évaluer, après équilibration de quelques heures, l'effet d'une addition d'orthophosphates sur la concentration en orthophosphates d'un échantillon d'eau naturelle concentrée en matières en suspension. Ces échantillons ont été prélevés lors des campagnes en 4 à 6 stations des profils longitudinaux. L'échantillon stocké dans des bidons de 30L est concentré par décantation puis siphonné pour enlever le surnageant. Sur des sous-échantillons, on ajoute à la suspension concentrée en MES différentes concentrations de KH₂PO₄ en concentrations finales de 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 0.75 et 1mgP/l. Par ailleurs des dilutions à de 3/4 et 1/2 sont également effectuées avec de l'eau déminéralisée. Un échantillon sans ajout ni dilution sert de témoin. (Figure 5).

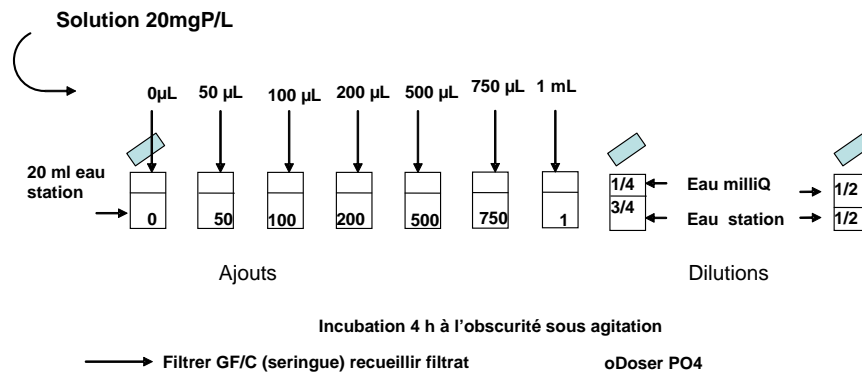


Figure 5. Schéma de l'expérimentation : gradient de concentrations en PO₄, deux sous-échantillons de la suspension sont dilués, l'un sert de témoin et on ajoute des concentrations croissantes à 6 autres.

Ces échantillons sont incubés à l'obscurité et sous agitation pendant 4 heures, puis les concentrations en o-phosphates sont mesurées sur la phase dissoute après filtration. L'écart par rapport à la teneur attendue sans adsorption permet de déterminer les paramètres d'adsorption : pour ce faire, on optimise la valeur des paramètres Pac et Kps de la relation (1) par rapport aux points expérimentaux. Un exemple de résultat est présenté à la figure 6.

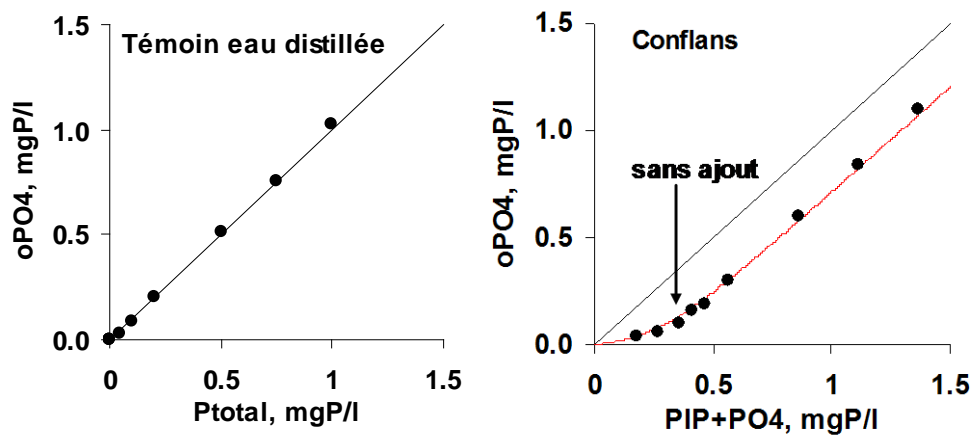


Figure 6. Exemple de résultat de mesure des paramètres d'adsorption sur un échantillon d'eau de Seine concentré en MES. La concentration en oPO4 mesurée après ajouts et équilibration est portée en fonction de la concentration en phosphore inorganique total. Les paramètres P_{ac} et K_{ps} de la relation sont ajustés pour minimiser l'écart quadratique moyen aux observations. L'échantillon provient de Conflans, juin 2012. Les matières en suspension minérales représentaient 28 mg/l dans l'échantillon concentré.

3 Les apports diffus de phosphore selon le modèle Sénèque/Riverstrahler

3.1 Principes

Les apports diffus de nutriments sont pris en compte dans le modèle Sénèque/Riverstrahler à travers la composition de la composante superficielle et phréatique des écoulements qui alimentent le réseau hydrographique à partir de chaque bassin versant élémentaire. Chaque classe d'usage du sol et de lithologie est donc caractérisée par une double valeur de composition chimique. Les classes d'usage du sol prises en compte correspondent au croisement des usages du sol (surfaces urbaines, forêt, prairies terres arables) et des principales zones agricoles du bassin (Figure 7). En ce qui concerne le phosphore et les matières en suspension, les formes inorganiques et organiques sont renseignées comme indiqué dans le tableau 1

PIT : représente les formes inorganiques totales : l'ortho-phosphates (PO4) et phosphore inorganique adsorbé réversiblement (PIP) sur la matière particulaire inorganique (MES). La partition entre ces deux formes se fait selon un équilibre d'adsorption-désorption supposé instantané (voir §5).

Les formes organiques du phosphore sont prises en compte à travers les variables relatives à la matière organique dissoute (HD1, HD2, HD3) et particulaires (HP1, HP2, HP3), rapidement (1) ou lentement (2) dégradables ou réfractaire (3). Le rapport C/P de la matière organique est supposé égal à 40 (Redfield et al., 1963).

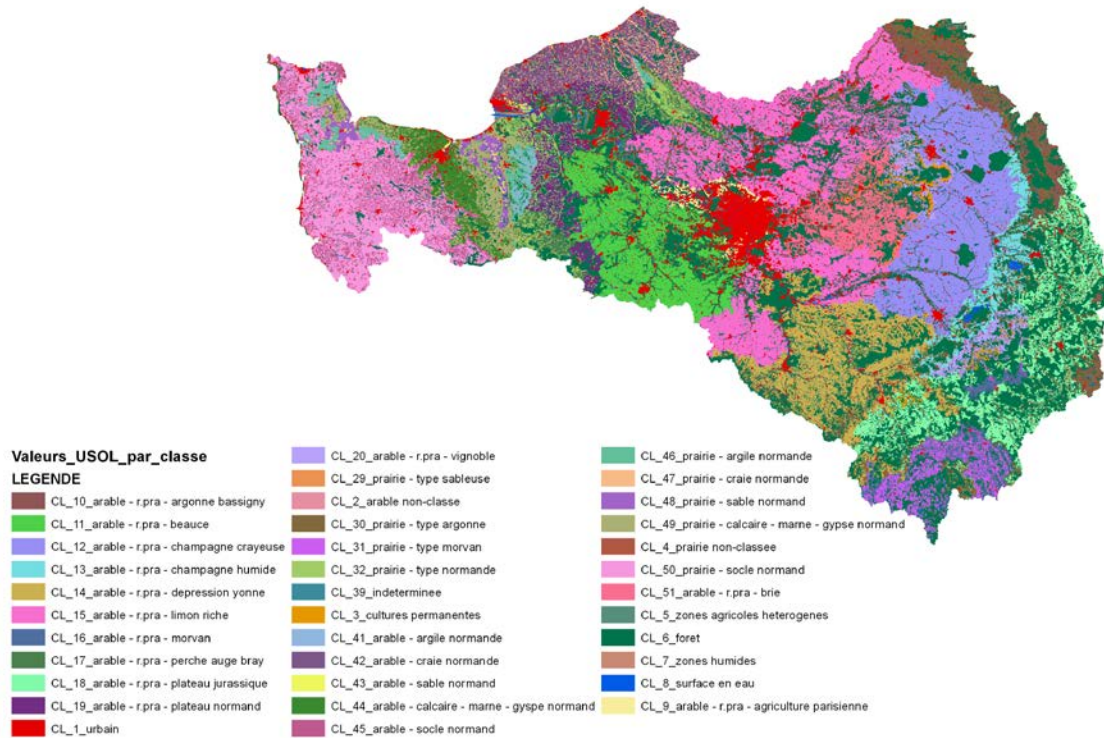


Figure 7. Classes d'usage du sol prises en compte dans le modèle Sénèque/Riverstrahler du bassin Seine-Normandie.

Tableau 1. Concentrations des formes du phosphore, caractérisant l'écoulement superficiel et phréatique des diverses classes d'usage du sol et de lithologie du bassin Seine-Normandie. (PIT : phosphore inorganique total ; PODB : P organique dissous biodégradable ; PODR : P organique dissous réfractaire ; POPB : P organique particulaire biodégradable ; POPR : P organique particulaire réfractaire ; MES : matières en suspension minérales.),

classe d'usage du sol	Ecoulement superficiel						Ecoulement phréatique					
	PITs mgP/l	PODB mgP/l	HD3s mgP/l	POPB mgP/l	POPR mgP/l	MESs mg/l	PITn mgP/l	PODBn mgP/l	HD3n mgP/l	POPB mgP/l	HP3n mgC/l	MESn mg/l
arable-agriculture paris	0.27	0.01	0.12	0.03	0.16	750	0.05	0.002	0.04	0.001	0.004	20
arable-argonne bassigny	0.27	0.01	0.12	0.03	0.16	750	0.05	0.002	0.04	0.001	0.004	20
arable-beauce	0.37	0.01	0.12	0.03	0.16	750	0.05	0.002	0.04	0.001	0.004	20
arable-brie	0.27	0.01	0.12	0.03	0.16	750	0.05	0.002	0.04	0.001	0.004	20
arable-champ. crayeuse	0.37	0.01	0.12	0.01	0.05	250	0.05	0.002	0.04	0.001	0.004	20
arable-champ.humide	0.27	0.01	0.12	0.03	0.16	750	0.05	0.002	0.04	0.001	0.004	20
arable - dépression yonne	0.27	0.01	0.12	0.03	0.16	750	0.05	0.002	0.04	0.001	0.004	20
arable - limon riche	0.27	0.01	0.12	0.03	0.16	750	0.05	0.002	0.04	0.001	0.004	20
arable - morvan	0.27	0.01	0.12	0.03	0.16	750	0.05	0.002	0.04	0.001	0.004	20
arable - perche auge bray	0.27	0.01	0.12	0.03	0.16	750	0.05	0.002	0.04	0.001	0.004	20
arable- plateau jurassique	0.27	0.01	0.12	0.03	0.16	750	0.05	0.002	0.04	0.001	0.004	20
arable - vignoble	0.37	0.01	0.12	0.04	0.21	1000	0.05	0.002	0.04	0.001	0.004	20
arable - plateau normand	0.27	0.01	0.12	0.03	0.16	750	0.05	0.002	0.04	0.001	0.004	20
arable - argile normande	0.27	0.00	0.05	0.03	0.16	750	0.05	0.002	0.04	0.001	0.004	20
arable - craie normande	0.27	0.00	0.05	0.03	0.16	750	0.05	0.002	0.04	0.001	0.004	20
arable - sable normand	0.27	0.00	0.05	0.03	0.16	750	0.05	0.002	0.04	0.001	0.004	20
arable- calc.marne, gypse	0.27	0.00	0.05	0.03	0.16	750	0.05	0.002	0.04	0.001	0.004	20
arable - socle normand	0.27	0.00	0.05	0.03	0.16	750	0.05	0.002	0.04	0.001	0.004	20
prairie - type argonne	0.25	0.01	0.12	0.00	0.01	70	0.05	0.002	0.04	0.001	0.004	20
prairie - type morvan	0.25	0.01	0.12	0.00	0.01	70	0.05	0.002	0.04	0.001	0.004	20
prairie - type normande	0.25	0.01	0.12	0.00	0.01	70	0.05	0.002	0.04	0.001	0.004	20
prairie - argile normande	0.05	0.00	0.05	0.00	0.01	140	0.01	0.002	0.04	0.001	0.004	20
prairie - craie normande	0.05	0.00	0.05	0.00	0.01	140	0.01	0.002	0.04	0.001	0.004	20
prairie - sable normand	0.05	0.00	0.05	0.00	0.01	140	0.01	0.002	0.04	0.001	0.004	20
prairie- calc.marne,gypse	0.05	0.00	0.05	0.00	0.01	140	0.01	0.002	0.04	0.001	0.004	20
prairie - socle normand	0.05	0.00	0.05	0.00	0.01	140	0.01	0.002	0.04	0.001	0.004	20
foret	0.03	0.01	0.12	0.01	0.04	200	0.01	0.002	0.04	0.001	0.004	20
urbain	0.50	0.01	0.11	0.02	0.11	500	0.13	0.002	0.04	0.001	0.004	20

Les valeurs renseignées dans ce tableau résultent des observations disponibles sur la composition des petits cours d'eau dans les différentes régions agricoles du bassin, de la connaissance de la composition en P des sols et des matières en suspensions du réseau hydrographique (Tableau 2), ainsi que de divers ajustements réalisés pour améliorer la simulation des flux de phosphore observés en divers points du réseau hydrographique de la Seine (voir [Némery et al., 2005, 2007](#) ; [Billen et al 2007](#) ; [Garnier et al., 2005](#)).

Tableau 2. *Contenu en Phosphore inorganique des sols et des matières en suspension dans les cours d'eau amont du réseau hydrographique de la Seine*

	contenu en PIT	
	mgP/gsol	std
sols		
sols forestiers	0.14	0.1
sols de prairies	0.68	0.2
sols arables	0.74	0.24
sols arable Champagne	1.42	0.24
matière en suspension		
Blaise (Pont Varin)	0.71	0.28
Mélarchez (Brie)	0.7	0.37
Gd Morin (Martoy)	0.43	0.1
Gd Morin (St Germain)	0.5	0.17
Marne (St Maurice)	0.77	0.21

Notons que nos valeurs relatives au contenu en PIT des sols, sont largement inférieures à celles retenues dans une récente étude de l'INRA destinées à l'évaluation des apports diffus de P à l'échelle nationale, mais qui concerne le P total (y compris organique) des sols.

La valeur du contenu en PIT des eaux superficielles est le paramètre le plus déterminant pour l'évaluation des apports érosifs, les eaux souterraines étant très peu chargées en particules donc en phosphore. En ce qui concerne les terres arables, principale source de phosphore par érosion, la valeur de concentration en PIT utilisée dans Sénèque/Riverstrahler varie peu autour de 0.27 mgP/l, correspondant à une teneur de 0.4 mgP/g sol compte tenu de la valeur renseignée pour les MES, sauf en Beauce dont les sols sont plus riches en P. Pour la Champagne Crayeuse, dont les sols arables sont significativement plus riches en P, mais moins érodables vu leur infiltrabilité, la valeur de 0.37 mgP/l correspond à une teneur de 1.5 mgP/g dans les sols, conformément aux mesures dont nous disposons.

La figure 8 montre la répartition géographique des valeurs de concentrations en PIT des eaux superficielles d'une part, des eaux souterraines d'autre part, prises en compte dans Sénèque/Riverstrahler pour l'estimation des apports diffus de phosphore par les différentes classes d'usage du sol.

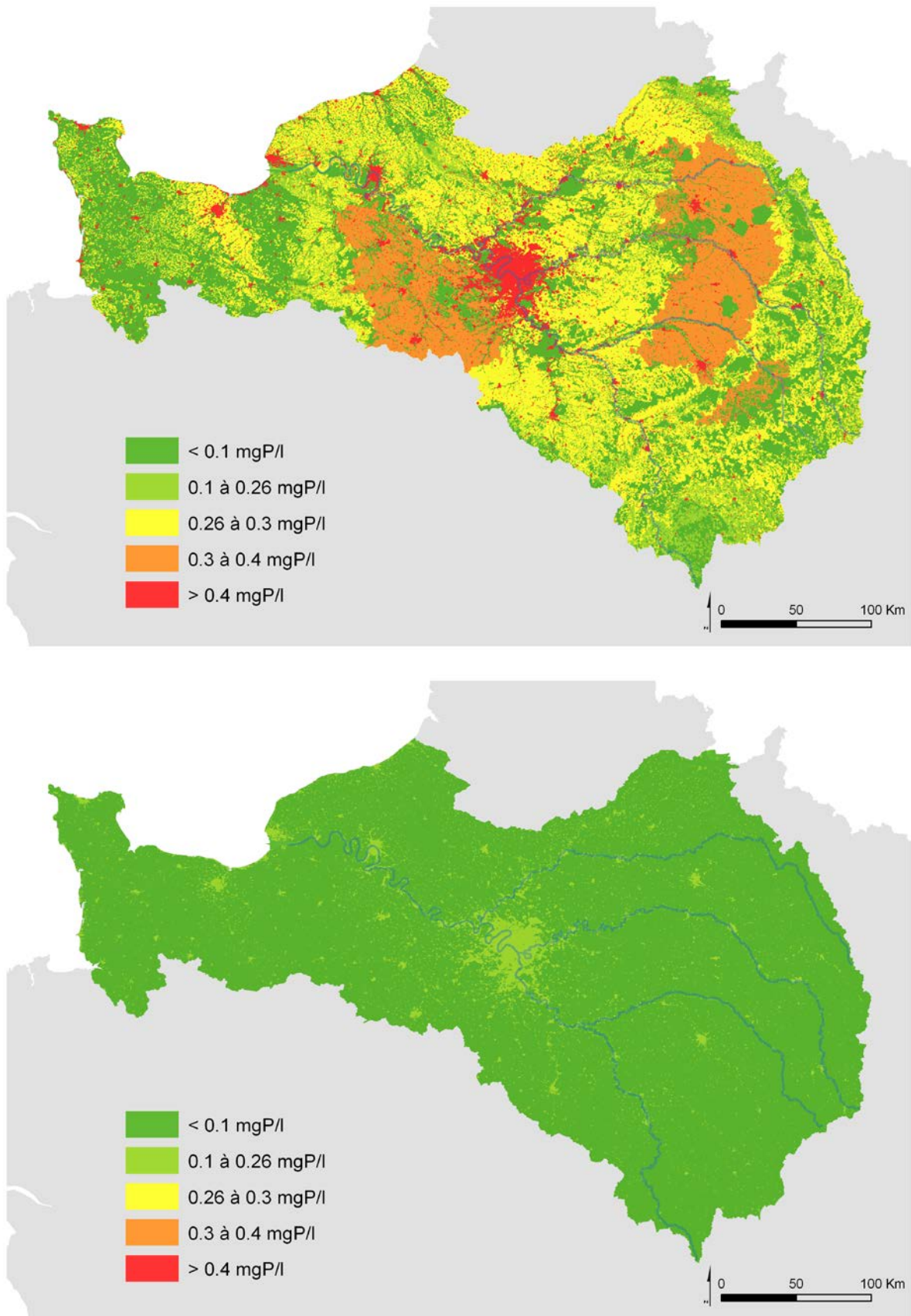


Figure 8. Concentration en PIT dans les eaux superficielles (haut) et phréatiques (bas) prises en compte par Sénèque/Riverstrahler pour représenter les apports diffus de phosphore.

3.2 Confrontation aux données sur la contamination en P de tête de bassin

Les paramètres définis ci-dessus (voir Figure 8) permettent de simuler de manière satisfaisante les variations saisonnières observées de la concentration en phosphore total et en oPO4 dans les ruisseaux agricoles du bassin de la Seine (Figure 9). Les valeurs sont cependant encore surestimées en Champagne crayeuse et sous-estimées en Beauce.

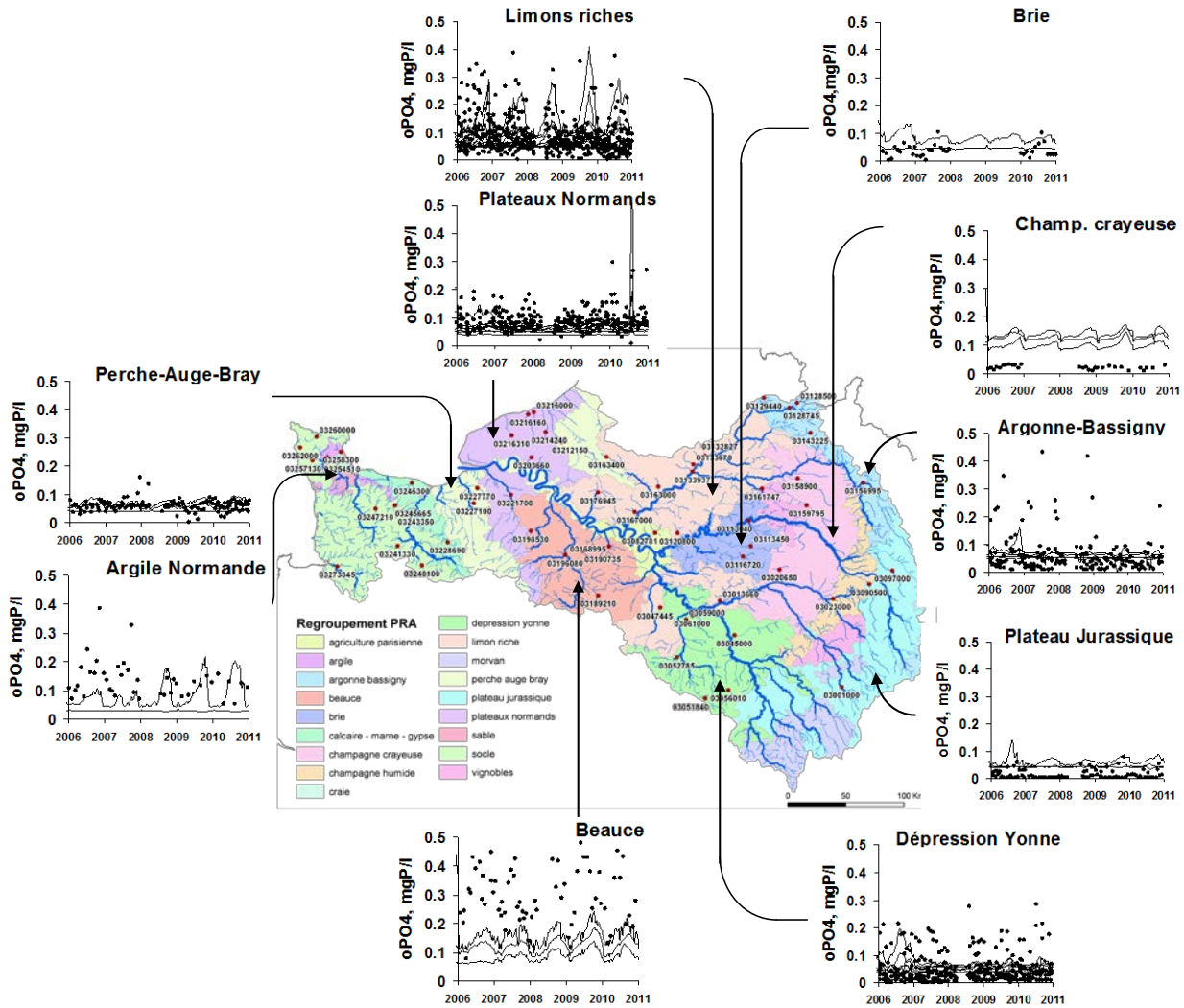


Figure 9. Simulation par Sènèque/Riverstrahler de la concentration en o-phosphates dans des cours d'eau de tête de bassin dans les diverses régions agricoles du bassin Seine-Normandie

4 La cinétique d'adsorption des ortho-phosphates sur les MES

Des mesures d'adsorption des ortho-phosphates sur la matière en suspension concentrée par décantation d'échantillons d'eau des axes principaux de la Marne et de la Seine ont été réalisées en 2012. Les résultats permettent d'évaluer les paramètres de la cinétique d'adsorption, à savoir la capacité maximale d'adsorption sur la matière inorganique des suspensions (Pac, en mgP/g suspension minérale) et la constante de demi-saturation (Kps en mgP/l). (Tableau 3).

Tableau 3. Paramètres d'adsorption des oPO4 sur la matière en suspension minérale de la Marne et de la Seine.

	Pac mgP/gMESi	Kps mgP/l
avril 2012		
Larzacourt	2.6	0.95
St Maurice	1.9	0.95
Conflans	12.4	0.95
Poses	2.8	0.1
Tancarville	0.9	0.05
juin 2012		
Dormans	0.8	0.05
Conflans	10.8	0.05
Vernon	2.5	0.05
août 2012		
Larzacourt	1.6	0.1
St Maurice	2.2	0.2
Bougival	4.1	0.8
Conflans	3.6	0.15
Poses	2.9	0.45
Tancarville	0.3	0.05

La grande variabilité des résultats est imputable en partie à l'imprécision de la méthode (liée à l'équifinalité de la procédure d'ajustement des paramètres sur les résultats observés), mais sans doute aussi à la variabilité intrinsèque de la composition de la matière en suspension elle-même.

Néanmoins, les résultats obtenus confirment l'ordre de grandeur des paramètres d'adsorption qui avaient été proposés sur base de l'observations des concentrations en ortho-phosphates et de la teneur en phosphore minéral des suspensions dans le gradient amont-aval avant la période de réduction de la contamination en phosphore (voir Figure 2 ci-dessus), à savoir un Pac de 5.5 mgP/gde suspension minérale et un Kps de 0.7 mgP/l. Rien ne permet aujourd'hui de conclure à une modification de ces paramètres, liée aux modifications des conditions de traitement du phosphore en station d'épuration comme l'hypothèse en avait été émise (Grouz, 2010).

5 Profils longitudinaux de bas débit en 2010, 2011 et 2012

Des campagnes de mesure en profil longitudinal depuis Larzicourt, en amont de la restitution du lac De Der, jusqu'à l'estuaire de Seine, ont été réalisées entre mai 2010 et sept 2012, en période de bas débits (Tableau 4). Toutefois, en fonction de l'année hydrologique, les débits ont variés dans un facteur de 1 à 2.

Tableau 4. Débits moyens ($m^3 s^{-1}$) à Vernon (aval de la Basse Seine au cours de campagnes de 2010, 2011 et 2012).

Date des campagnes	Débit à Vernon (m3/s)
3-5 mai 2010	282
5-7 juillet 2010	161
2-7 octobre 2010	348
17-18 mai 2011	18
23-28 août 2011	216
4-10 avril 2012	289
18-20 juin 2012	384
28 août -3 septembre 2012	169

5.1 Les variations des matières en suspension, carbone particulaire et phosphore (total et orthophosphates)

D'une manière générale, les profils longitudinaux montrent de l'amont (axe Marne) à l'aval (Basse Seine) une augmentation des concentrations.

Un accroissement des concentrations en PO₄ apparaît plutôt au environ de la station d'épuration Seine-Aval (Figure 10). Les concentrations en phosphates sont de l'ordre de 30-50 $\mu gP l^{-1}$ dans l'axe Marne, parfois proche de la limite de détection lors de période de développement algal, alors qu'à l'aval les valeurs sont proches de 100-150 $\mu gP l^{-1}$. Les orthophosphates (PO₄), dissous, n'augmente pas davantage dans le secteur estuarien.

En Basse Seine, le carbone organique particulaire et le phosphore total s'accroissent de manière spectaculaire en lien avec le maximum de matière en suspension dans l'estuaire, et en particulier dans le bouchon vaseux qui se situe effectivement autour de Tancarville en bas débits estivaux. En excluant les valeurs dans le bouchon vaseux à Tancarville, le phosphore total et les PO₄ sont linéairement reliés, les PO₄ représentant 57% du phosphore total, sur l'ensemble des campagnes ; en effet, la proportion de PO₄ est inférieur à 30 % à Tancarville (Figure 11).

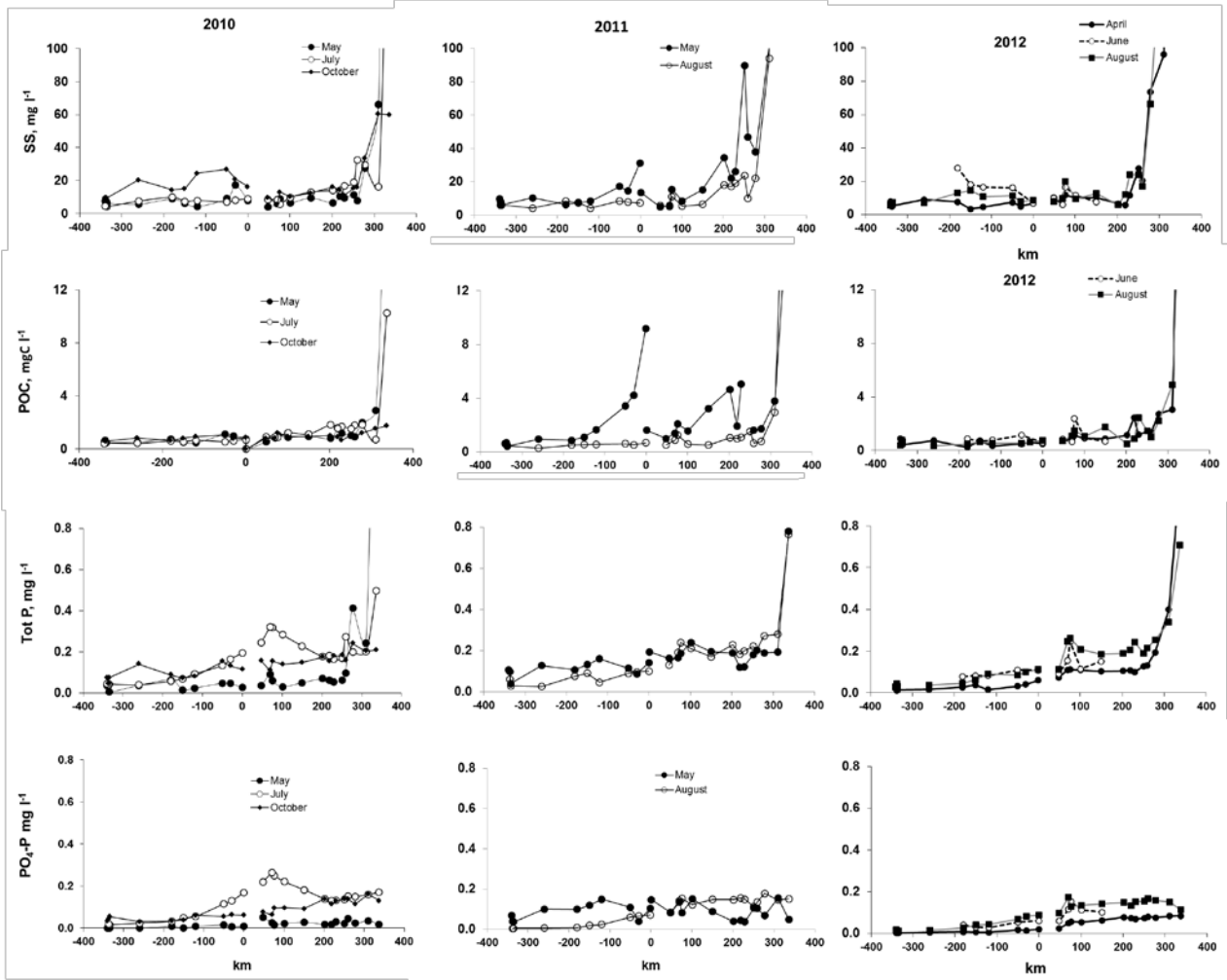


Figure 10. Evolution en profils longitudinaux des concentrations en matières en suspension (SS), en carbone organique particulaire (POC), en phosphore total (TotP), ainsi qu'en orthosphosphates (PO₄-P). Distance du Réservoir Marne (km -350) à St Maurice et de Paris à l'estuaire de Seine, à Tancarville (km +350). Le km 50 correspond à l'aval d'Achères.

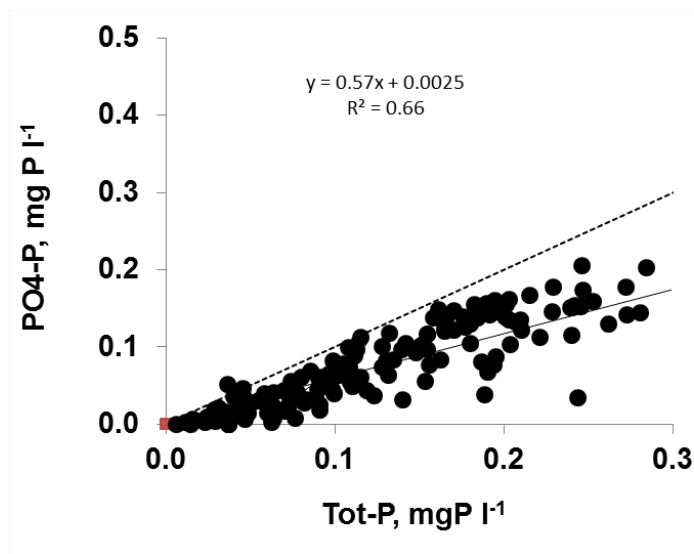


Figure 11. Relation entre les orthosphosphates et le phosphore total pour les différentes campagnes réalisées.

5.2 Spéciation du phosphore

En regroupant les stations par secteur, l'augmentation de la proportion des PO₄, par rapport au phosphore total, est très nette dans les zones urbanisées de l'aval de la Marne et de la Bassin Seine (60 % environ contre < 30% dans les secteurs amont de la Marne et dans l'estuaire salin (Figure 12).

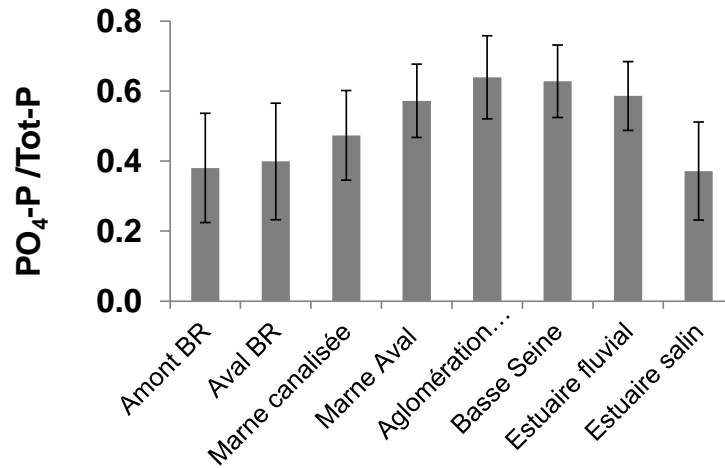


Figure 12. Evolution moyenne du rapport PO₄/TotP sur les profils longitudinaux de la Marne et de la Basse Seine.

En considérant les valeurs de carbone organique particulaire des différents profils et un rapport de C/P = 40 on peut estimer le phosphore organique particulaire (POP). En soustrayant au phosphore total, les PO₄ et le POP, on obtient le phosphore inorganique particulaire (PIP). En rapportant enfin, le POP et le PIP au phosphore total, il apparaît que le POP varie de 20 % à 50 %, en proportion plus faible dans l'agglomération parisienne (Figures 13, 14). Un résultat important est que le PIP représente désormais une assez faible proportion du phosphore total.

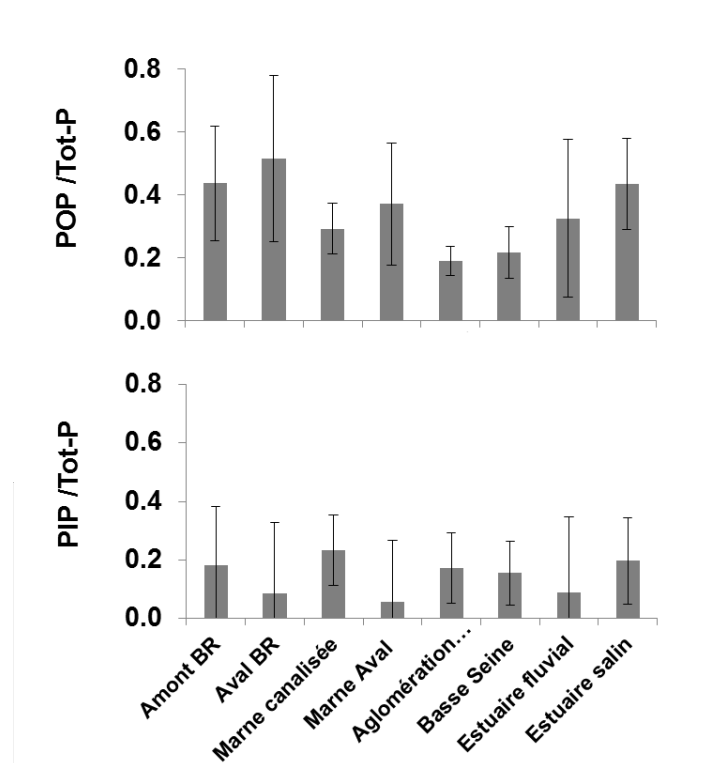


Figure 13. Evolution moyenne des rapports POP/TotP et PIP /TotP sur les profils longitudinaux de la Marne et de la Basse Seine

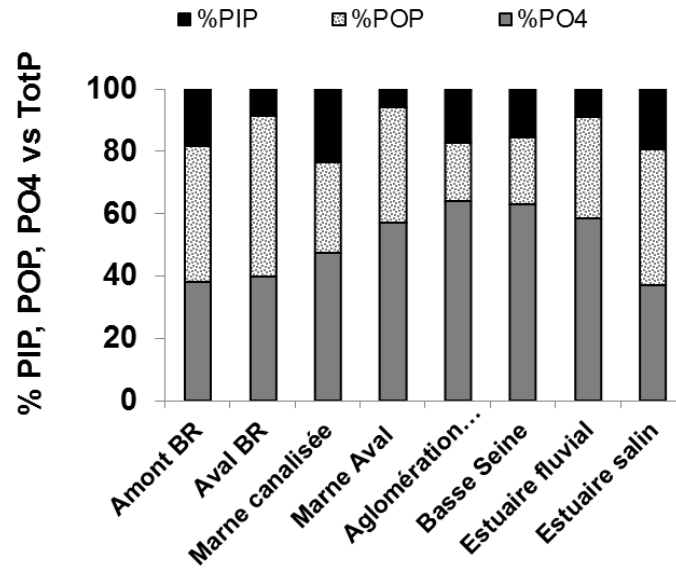


Figure 14. Evolution moyenne des pourcentages de PO4/TotP, POP/TotP et PIP /TotP sur les profils longitudinaux de la Marne et de la Basse Seine

5.3 Les variations des concentrations en chlorophylle, en silice dissoute et en ammonium et nitrate.

Le profil de mai 2011 est tout à fait atypique, tellement les concentrations en chlorophylle *a* totale (incluant les phaeopigments) ont été élevées, jusqu'à 200 µg/L. Ces valeurs n'avaient pas été observées depuis les années 1990, en période de bas débits (Garnier et al., 1995) alors que les apports ponctuels par les stations d'épuration étaient élevés (avant la mise aux normes des traitements et avant l'abolition des polyphosphates dans les lessives (Billen et al., 1999).

Les profils de silice dissoute sont très liés au développement des diatomées planctoniques expliquant les valeurs plus faibles de silice en Basse Seine en mai 2011, mais peut-être aussi en raison de la croissance de diatomées benthiques en amont, comme en avril 2012. En avril 2012, les concentrations en phosphates étaient en effet de l'ordre de 10 µg l⁻¹, témoignant d'une consommation importante. D'une manière générale, les concentrations en silice sont plus faibles au printemps (1-2 mg DSi l⁻¹), lorsque les conditions sont favorables pour les blooms de diatomées.

En ce qui concerne l'ammonium, à part le profil de mai qui montre un dysfonctionnement de la station d'épuration de Seine-aval avec des apports importants, les concentrations en ammonium ne dépassent guère 1 mgN l⁻¹ à l'aval des effluents, et sont plutôt de l'ordre de 0.1 mgN l⁻¹ ailleurs.

Les concentrations en nitrate sont systématiquement marquées par une augmentation à l'aval de l'agglomération parisienne, lié à la nitrification à 90 % des effluents, alors que la dénitrification est de l'ordre de 60-70%. Les effluents entraînent un accroissement d'environ 2mgN l⁻¹.

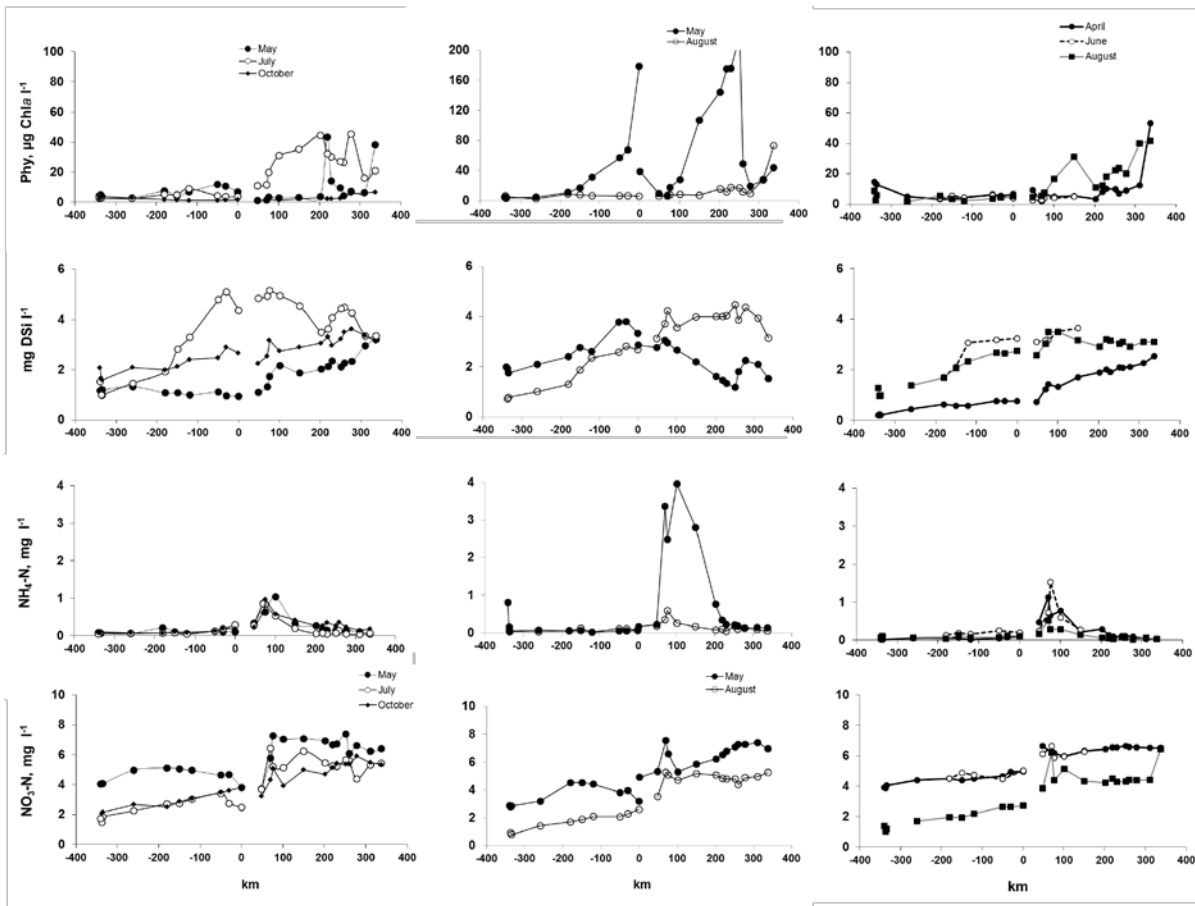


Figure 15. Evolution en profils longitudinaux des concentrations chlorophylle totale (PHY, estimateur de la biomasse algale), en silice dissoute (DSi), en ammonium (NH₄-N), et en nitrate (NO₃-N). Distance de l'aval du Réservoir Marne (km -350) à St Maurice et de Paris à l'estuaire de Seine, à Tancarville (km +350). Le km 50 correspond à l'aval d'Achères.

6 Conclusion

Le comportement du phosphore dans le continuum sol-réseau hydrographique-estuaire est complexe par la forte réactivité chimique et biologique de cet élément. Les résultats rapportés ici montrent l'évolution de la prise en compte des formes du phosphore, nécessaire dans un contexte où des mesures mises en œuvre sont variées. Les changements récents intervenus dans la maîtrise des apports ponctuels de phosphore ont en effet considérablement modifié la chimie environnementale du phosphore dans le réseau hydrographique de la Seine. Les apports diffus, par érosion des sols agricoles, que l'on considérait auparavant comme secondaires sont devenus aujourd'hui une source dominante d'apport de phosphore pour l'hydrosystème.

Nous avons par ailleurs complété notre compréhension et quantification du processus d'absorption sur les matières en suspension. Des mesures complémentaires seront effectuées sur les sédiments et les sols.

Une meilleure quantification des apports diffus reste en effet un objectif important, et cela d'autant plus que la diminution générale du niveau des concentrations en phosphore observée dans les secteurs fluviaux n'a pas conduit, comme on aurait pu s'y attendre, à la suppression des occurrences de blooms algaux. Les mesures de limitation du développement algal par le phosphore seront poursuivies.

7 Références bibliographiques

- AFNOR (2006). Norme NF EN 15204 Qualité de l'eau - Norme guide pour le dénombrement du phytoplancton par microscopie inversée (méthode Utermöhl). Afnor Ed. ISBN : 2-00-258367-6 EAN : 5552002583678
- Aissa Grouz N.(2010) Modélisation des blooms algaux dans la Marne. Mémoire Master 2 Ecole Doctorale Sciences de l'Univers, Environnement, Ecologie Parcours Hydrologie-Hydrogéologie. Sept 2010.46pp.
- Billen G., Garnier J., Deligne C, Billen C. (1999). Estimates of early-industrial inputs of nutrients to river systems : implication for coastal eutrophication. *Sci. Total Environ*, 243/244 : 43-52.
- Billen, G., Garnier, J., Némery, J., M. Sebilo, A. Sferratore S. Barles, P. Benoit & M. Benoit (2007) Nutrient transfers through the Seine river continuum: mechanisms and long term trends. *The Science of the Total Environment*, 375: 80–97.
- Eberlein, K. and Kattner, G. 1987, 'Automatic method for the determination of orthophosphate and dissolved phosphorus in the marine environment', *Frezenius Z. Anal. Chem.* 326: 354-357.
- Garnier J., Billen G. & Coste M. (1995). Seasonal succession of diatoms and Chlorophyceae in the drainage network of the river Seine: Observations and modelling. *Limnol. Oceanogr.* 40: 750-765.
- Garnier J., Némery J., Billen G.& Théry S. (2005). Nutrient dynamics and control of eutrophication in the Marne River system: modelling the role of exchangeable phosphorus. *J. Hydrol.* 304: 397-412.
- Garnier J., P. Passy, V. Thieu, J. Callens, M. Silvestre, G. Billen (2013, in press). C/N/P/Si cycling in the Land-to- Sea Continuum of the Seine River: Modelling the Impacts of Future Human Activity Changes in the Watershed. In *Biogeochemical Dynamics at Large River-Coastal Interfaces: Linkages with Global Climate Change*. Editors: T. S. Bianchi, M.A. Allison, & W.-J. Cai. Cambridge University Press
- Jones, M.N. 1984, 'Nitrate reduction by shaking with cadmium, alternative to cadmium columns', *Water Res.* 18: 643-646.
- Lorenzen, C.J. (1967). Determination of chlorophyll and phaeopigments: spectrophotometric equations. *Limnol. Oceanogr.* 12: 343-346.
- Némery J., Garnier J., Morel C. (2005). Phosphorus budget in the Marne watershed (France): urban vs. diffuse sources, dissolved vs. particulate forms. *Biogeochemistry*, 72(1):35-66.
- Némery, J. & J. Garnier (2007), Origin and fate of phosphorus in the Seine watershed (France): Agricultural and hydrographic P budgets, *J. Geophys. Res.*, 112, G03012, doi:10.1029/2006JG000331.
- Passy, P., Gypens, N., Billen.G., Garnier, J., Lancelot, C., Thieu, V., Rousseau V., Callens, J. (2013, in press). A Model reconstruction of riverine nutrient fluxes and eutrophication in the Belgian Coastal Zone since 1984. *J. Mar. System.*
- Redfield A. C., Ketchum B. H., and F.A. Richards (1963). The influence of organisms on the composition of sea-water. In M. N. Hill (ed.), *The Sea*, John Wiley & Sons, New York, p. 12-37.
- Rodier, J. 1984, 'L'analyse de l'eau'. 7ème édition. Dunot (ed). 1365 p.