

# Contamination générale de la Seine en métaux lourds (1994 à 1999)

**Michel MEYBECK** (UMR Sisyphe 7619, Université P. et M. Curie, Paris)  
**Arthur HOROWITZ** (U.S. Geological Survey Atlanta, USA)  
**Alain RAGU** (UMR Sisyphe 7619, Université P. et M. Curie, Paris)

## Introduction

La contamination de la Seine en métaux lourds a été et reste encore un problème majeur au vu des concentrations atteintes dans les eaux, dans la matière particulaire (matière en suspension ou MES, sédiments), et dans les organismes aquatiques (Thévenot *et al*, 1998, Idlafkih 1998).

Le suivi de la contamination fluviale a pendant longtemps porté sur l'analyse exclusive des eaux puis, progressivement depuis 10 à 15 ans sur la matière particulaire, MES et sédiments déposés. Depuis 1994 nous avons développé dans le cadre du Piren Seine une approche originale basée essentiellement sur l'analyse des laisses de crue fraîchement déposées. Ces dépôts s'effectuent sur les plaines alluviales, les plans inclinés et escaliers descendant à la rivière, aux périodes des plus hautes eaux qui sont aussi les plus turbides. D'une crue à l'autre ces dépôts sont incorporés dans le sol alluvial ou détruits par les précipitations et le piétinement. Il est donc relativement facile de distinguer des dépôts frais de dépôts plus anciens.

L'utilisation de ces dépôts à déjà fait l'objet de rapports précédents du Piren Seine en 1997 et 1998 où nous avons comparé MES et laisses de crues (voir aussi la publication Horowitz et al 1999). En 1999 nous avons utilisé les laisses de crues pour proposer de nouveaux indicateurs de la contamination poly métallique (Meybeck, Horowitz, Ragu 1999).

Nous disposons aujourd'hui de suffisamment d'échantillons pour esquisser :

1. une géographie de la contamination du bassin, particulièrement pour les ordres 4 à 8
2. examiner l'évolution du bassin de 1994 à 1999
3. confirmer la sensibilité des éléments métalliques à la contamination.

## 1. Echantillonnage

Environ 150 échantillons ont été prélevés de 1994 à 1999 dont 110 ont été analysés. La très grande majorité d'entre eux correspond à des laisses de crue au sens strict, c'est à dire liées aux dépôts de plus hautes eaux. Cependant sur certaines petites rivières (Yvette, Yerres, Epte, Therain, Meauldre) les vases ont souvent été prises en basses eaux par prélèvements manuels. Les laisses de crues elles même sont des sédiments fins de l'ordre de 20 à 100 µm, généralement des sablons.

Tous les échantillons ont été codés de la même façon que l'année précédente (LCM) (voir rapport 1998). En 1998, 3 crues ont pu être échantillonnées (janvier, mai et novembre) et une en mars 1999, ce qui correspond en fait à 2 crues pour l'année hydrologique 1997/98 et 2 pour l'année 1998/99 (années comptées de septembre à août).

Nous avons également prospecté et trouvé de nouvelles stations sur divers cours d'eau : Thérain amont et aval de Beauvais, Bresle, Epte, Yvette amont et aval, Loing qui s'ajoutent aux autres tributaires déjà analysés : Grand Morin, Orge, Yerres, Rû de Gally, Meauldre, Yonne à Montereau, Seine à Ivry, Marne à Maison Alfort, Seine à Puteaux ou à l'Ile de la Jatte, Seine à Croissy, Mantes et Poses, Eure à Léry. **Tous les prélèvements ont été effectués par la même personne (M.M.) depuis 6 ans aux mêmes sites.** L'ensemble des stations est présenté sur la figure 1.

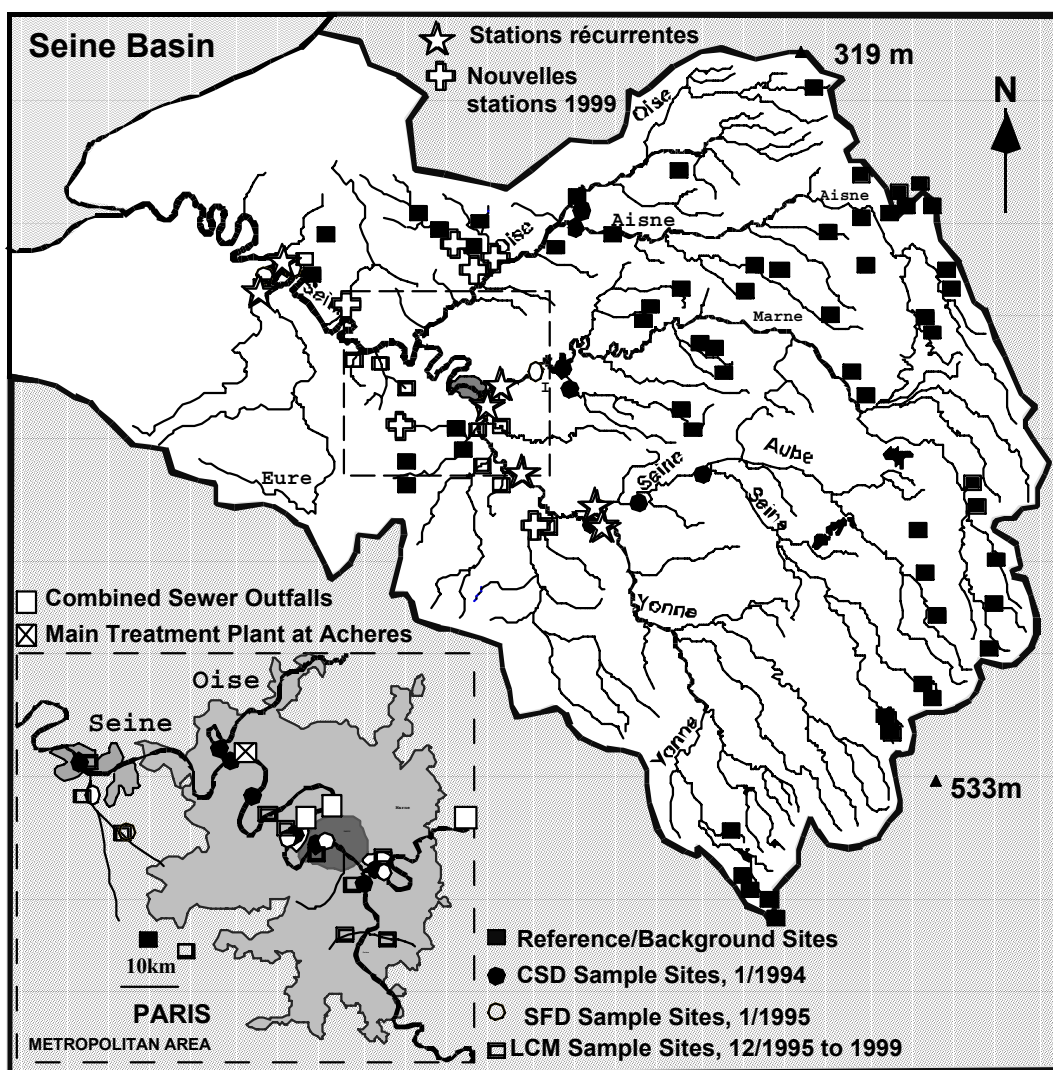


Figure 1. Localisation des sites d'échantillonnage sur le bassin de la Seine et en région parisienne (détail). (☆) : stations récurrentes, (+) : nouvelles stations.

## 2. Analyse

Tous les échantillons ont été analysés au même laboratoire de l'US Geological Survey à Atlanta, par A. Horowitz. Ce laboratoire est la référence fédérale américaine en matière de surveillance des contaminants métalliques particulières.

Une trentaine d'éléments sont analysés dont les majeurs (Al, Fe, Mn, Ti, S, Na, Ca, Mg, K ; particulière ; Carbone inorganique "CIP" et Carbone organique "COP"). Une vingtaine de traces sont analysées comme As, Ag, Be, Ba, Cd, Cu, Co, Cr, Hg, Ni, Pb, Se, Sb, V, Zn). La plupart des éléments sont analysées par ICP-AES sauf pour Ag, Cd et Pb (Abs. Atomique en flamme) et Hg (Abs. Atomique vapeur froide) et le COP (Analyseur LECO). Les attaques sont une digestion totale triacide à 200°C (HF/HClO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>) sauf pour le mercure (Eau régale Lefort).

## Contrôle et reproductibilité

Des échantillons doublés aux mêmes stations pour la même crue donnent des analyses très proches. Ce point avait déjà été souligné pour les indicateurs de contamination métallique que nous avons définis en 1999. Le tableau 1 présente un exemple d'analyses de deux laisses prises au même site sur la Marne à Maison-Alfort LCM 129 et LCM 150 : il s'agit de 2 échantillons de très haute laisse de crue (LCM129) et de basses laisses de crue (LCM 150) prélevés à 10 jours de décalage de niveaux. Si les teneurs en Al sont assez différentes, les teneurs en traces normalisées à Al sont très proches. Pour la Seine à Mantes, 2 échantillons prélevés à 50 m sur la même rive mais avec environ 60 cm de décalage de niveau, sont également très proches (LCM136 et LCM137).

**Tableau 1.** *Contrôle d'échantillonnage sur analyse.*

### Laisses de crue Marne à Maison Alfort (27 mars 99 - 10 Avril 99)

	Al%	Cu/Al	Cd/Al	P/Al	P( $\mu\text{g/g}$ )
LCM129 (début de crue)	3,8	9,2	0,16	368	1400
LCM 150 (fin de crue)	2,7	11,8	0,15	593	1600

### Laisses de crue Marne à Maison Alfort (27 mars 99 - 10 Avril 99)

	Al%	Cu/Al	Cd/Al	P/Al	P( $\mu\text{g/g}$ )
LCM 136	2,1	24	0,62	1045	2200
LCM 137	2,4	23	0,50	875	2100

Les analyses doublées et les analyses des sédiments fluviaux étalons nationaux et internationaux (tableau 2) montrent une reproductibilité en général de l'ordre d'au moins 10 %

**Tableau 2.** *Reproductibilités des analyses et analyses des standards (Laboratoire U.S. Geological Survey, Atlanta, A. Horowitz).*

Seine Floodplain Samples													
Sample Name	Ag ppm	Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Cd ppm	Cr ppm	Co ppm	Ni ppm	Ba ppm	V ppm	Li ppm	Be ppm	Mo ppm
<b>Quality Control Data - Duplicate Samples</b>													
LCM 108	13,0	180	240	630	8,9	120	11	35	390	48	39	1,4	<5
Duplicate	13,0	200	260	710	10	130	11	37	430	48	38	1,4	<5
LCM 120	2,5	95	98	290	0,8	65	9	29	260	54	46	1,7	<5
Duplicate	2,9	100	96	300	0,8	70	10	26	270	51	45	1,6	<5
LCM 141	<0,5	27	49	240	0,6	72	12	17	260	40	22	1,1	<5
Duplicate	<0,5	25	48	230	0,6	70	11	17	230	36	20	1,0	<5
LCM 150	0,7	33	37	120	0,4	47	7	17	210	39	26	0,9	<5
Duplicate	0,6	32	42	130	0,4	48	8	18	200	39	27	0,9	<5
<b>Quality Control Data - Reference Samples</b>													
NIST 1646A	<0,5	10 $\pm$ 1	12 $\pm$ 1	49 $\pm$ 2	0,1 $\pm$ 0,1	41 $\pm$ 2	5	23	210	45 $\pm$ 1	17	<1	2
Found	<0,5	7	12	45	0,2	39	6	24	200	42	18	0,9	<5
NIST 2709	<0,5	35 $\pm$ 1	19 $\pm$ 1	106 $\pm$ 3	0,4	130 $\pm$ 4	13 $\pm$ 1	88 $\pm$ 5	968 $\pm$ 40	112 $\pm$ 5	ND	ND	2
Found	<0,5	34	19	120	0,4	120	17	88	980	110	58	5,6	<5
USGS SCO-1	<0,5	29 $\pm$ 2	31 $\pm$ 3	103 $\pm$ 8	0,1 $\pm$ 0,1	68 $\pm$ 5	11 $\pm$ 1	27 $\pm$ 4	570 $\pm$ 30	131 $\pm$ 13	45 $\pm$ 3	1,8 $\pm$ 0,2	1
Found	<0,5	27	33	110	0,2	74	13	30	620	140	50	2,1	<5
USGSMAG-1	<0,5	30 $\pm$ 3	24 $\pm$ 3	130 $\pm$ 6	0,2	97 $\pm$ 8	20 $\pm$ 2	53 $\pm$ 8	480 $\pm$ 40	140 $\pm$ 6	79 $\pm$ 4	3,2 $\pm$ 0,4	2
Found	<0,5	25	26	140	0,2	110	25	59	500	150	82	3,5	<5
USGSRGM-1	<0,5	12 $\pm$ 2	24 $\pm$ 3	32 $\pm$ 6	<0,1	4 $\pm$ 1	2 $\pm$ 1	4 $\pm$ 2	810 $\pm$ 50	13 $\pm$ 2	57 $\pm$ 8	2,4 $\pm$ 0,2	2
Found	<0,5	9	23	33	<0,1	3	3	1	850	15	59	2,6	<5
USGS SDO-1	<0,5	60 $\pm$ 10	28 $\pm$ 5	64 $\pm$ 7	ND	66 $\pm$ 8	47 $\pm$ 6	100 $\pm$ 10	397 $\pm$ 38	160 $\pm$ 21	29 $\pm$ 6	3,3 $\pm$ 0,6	134 $\pm$ 21
Found	<0,5	61	28	70	0,2	68	60	110	100	180	36	3,5	170
USGS SGR-1	<0,5	66 $\pm$ 9	38 $\pm$ 4	74 $\pm$ 9	0,9 $\pm$ 0,1	30 $\pm$ 3	12 $\pm$ 2	29 $\pm$ 5	290 $\pm$ 40	128 $\pm$ 6	147 $\pm$ 26	1,1 $\pm$ 0,2	35 $\pm$ 1
Found	<0,5	72	41	86	1,0	35	15	31	310	130	150	1,3	36
NIST 2711	4,6 $\pm$ 0,4	114 $\pm$ 2	1160 $\pm$ 30	350 $\pm$ 5	41,7 $\pm$ 0,3	47	10	21 $\pm$ 1	726 $\pm$ 38	82 $\pm$ 3	ND	ND	2
Found	4,3	130	1200	380	41,0	47	14	22	750	84	29	2,4	<5

Sample Name	P ppm	Sr ppm	As ppm	Sb ppm	Se ppm	Hg ppm	Fe %	Mn ppm	Al %	Ti %	TOC %	Carbon %	Sulfur %
<b>Quality Control Data - Duplicate Samples</b>													
LCM 108	3500	300	10	5,9	1,7	3,50	2,1	420	3,5	0,22	4,2	8,3	0,1
Duplicate	4300	320	10	5,5	1,7	1,80	2,2	430	3,4	0,21	4,6	7,7	0,1
LCM 120	1900	200	10	2,3	2,3	0,40	2,0	530	4,1	0,26	4,8	8,3	0,1
Duplicate	2300	200	10	2,2	2,0	0,39	2,2	510	4,0	0,25	5,2	8,6	<0,1
LCM 141	1800	120	5,3	1,3	1,1	0,28	1,9	370	3,0	0,29	2,9	4,4	0,1
Duplicate	1800	110	4,5	1,2	0,9	0,22	1,8	340	2,8	0,26	3,1	4,6	<0,1
LCM 150	1500	310	5,8	0,7	1,0	0,21	1,7	360	2,6	0,24	1,6	6,2	<0,1
Duplicate	1600	300	5,6	0,7	1,1	0,16	1,7	350	2,7	0,25	1,7	6,0	<0,1
<b>Quality Control Data - Reference Samples</b>													
NIST 1646A	270±10	68	6.2±0.2	0,3	0.2±0.1	0,04	2.0±1	234±3	2.3±0.1	0.46±0.02	ND	ND	0.4±0.1
Found	300	69	6,4	0,4	0,2	0,03	2,0	220	2,2	0,46	0,6	0,6	0,3
NIST 2709	620±50	231±2	18±1	7.9±0.6	1.6±0.1	1.4±0.1	3.5±0.1	538±17	7.5±0.1	0.34±0.02	1,2	1,2	0,1
Found	670	240	19	8,2	1,6	1,30	3,5	540	7,7	0,37	1,1	1,0	0,1
USGS SCO-1	900±90	174±16	12±1	2.5±0.1	0.9±0.2	0,05	3.6±0.1	408±30	7.2±0.1	0.38±0.04	0.8±0.1	0.8±0.1	0,1
Found	950	180	12	2,8	1,0	0,05	3,6	400	7,4	0,39	1,1	1,0	<0,1
USGS MAG-1	710±90	146±15	9.2±1.2	1.0±0.1	1.2±0.1	0,02	4.75±.21	760±70	8.7±0.2	0.45±0.04	2.2±0.4	2.2±0.4	0.4±0.1
Found	730	150	10,0	1,0	1,3	0,04	4,7	790	8,9	0,48	2,3	2,3	0,1
USGS RGM-1	210±15	108±10	3.0±0.4	1.3±0.1	<0.1	0,02	1.3±0.1	282±30	7.3±0.1	0.16±0.02	<0.1	<0.1	<0.1
Found	170	110	0,4	1,3	<0,1	<0,01	1,3	330	7,5	0,20	<0,1	<0,1	<0,1
USGS SDO-1	480±31	75±11	69±9	4.1-4.8	1.9-6.8	0.19±0.08	6.53±0.2	325±39	6.5±0.1	0.43±0.2	10.0±0.5	10.0±0.5	5.40±0.4
Found	570	84	79	3,5	2,0	0,12	7,0	330	7,0	0,46	10,3	9,2	4,9
USGS SGR-1	1430±290	420±30	65±5	3.4±0.5	3.5±0.3	0,31	2.1±0.1	267±34	3.5±0.1	0.15±0.02	27	27	1.5±0.1
Found	1600	430	70	3,0	3,4	0,28	2,2	240	3,7	0,17	24	24	1,4
NIST 2711	860±70	245±1	105±8	19.4±1.8	1.5±0.1	6.25±0.19	2.9±0.1	638±28	6.5±0.01	0.31±0.02	2,0	2,0	<0,1
Found	1100	260	120	ND	1,4	6,00	3,2	650	6,8	0,33	1,9	1,7	<0,1

### 3. Référence naturelle du bassin à Poses

Comme nous l'avons discuté précédemment on peut envisager 3 niveaux de références naturelles :

- (i) le niveau de l'échantillon : quelle serait sa composition naturelle compte tenu de son cortège minéralogique principal ?
- (ii) le niveau de la station : quelle est la composition moyenne des particules compte tenu de la géochimie du bassin versant ?
- (iii) le niveau du bassin : quelle est la composition moyenne des particules expulsées en l'absence de tout impact anthropiques ?

Plusieurs approches sont possibles :

- a) analyses de petits bassins réputés non pollués (Meybeck 1986), ici appliquée aux sédiments fins (< 100 µm) déposés dans les ruisseaux forestiers (Horowitz et al 1999 ; Idlafkih, 1998)
- b) analyse de sédiments préhistoriques à Bercy (Meybeck et al 1999) et dans l'estuaire (Avoine et al, 1986)
- c) échantillons spécifiques très riches en minéraux abondants sur le bassin (argiles sur l'Artoise, sable quartzeux et carbonaté sur l'Oise) enfin extrapolation des relations métaux - individuels - indicateur de contamination poly métallique nulle (voir Meybeck et al 1999, Rapport Piren Seine 1998). La combinaison de ces quatre sources est faite ici suivant notre propre expertise acquise sur la Seine (tableau 3).

Les teneurs en métaux trace sont ici très faibles, ce qui est à mettre en relation avec le caractère essentiellement sédimentaire et carbonaté du bassin. Au vu de la grande homogénéité lithologique des principaux tributaires (Guérini *et al.* 1998) on peut appliquer, avec quelque prudence cette référence naturelle de bassin à la plupart des stations, sauf bien sûr dans le Morvan (environ 5% du bassin), pour des laisses de crues typiques avec Al = 3,3±0,2%.

**Tableau 2. Bruit de fond général du bassin (\*)**

Al	Ag	As	Ba	Be	Cd	Co	Cr
%	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g
3,3	2,7	6,5	210	1,2	0,25	7	40
±0,2		±0,8	±50	±0,3	±0,05	±1	±5
Cu	Fe	Hg	La	Li	Na	Ni	
µg/g	%	µg/g	µg/g	µg/g	%	µg/g	
15	1,5	0,03	20	38	0,17	16	
±5		±0,0015	±2	±4	±0,03	±2	
P	Pb	Sb	Se	Sr	V	Zn	
µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	
750	23	0,5	0,7	220	40	60	
±100	±3	±0.1	±0.05	30	±5	±10	

(\*) Combinaisons de : (1) données de petits bassins forestiers, (2) données préhistoriques à Bercy, (3) modèle d'assemblage de minéraux, (4) échantillons spécifiques (sables, argiles). Les valeurs sont ajustées pour une teneur en aluminium moyenne de 3,3±0,2.

## 4. Associations inter - élémentaires et normalisation

### 4.1. La normalisation à l'aluminium est elle facultative ou indispensable ?

Les métaux trace sont en général liés aux particules les plus fines riches en aluminosilicates décrits par les teneurs en Al- et à la matière organique, décrite par le COP qui est bien relié à Al dans les particules séquaniennes (Idlafkih, 1998 ; Meybeck et al, Rapport Piren 1998). Lorsque le sédiment est riche en particules grossières quartzzeuses ou carbonatées celles ci diluent les métaux traces. Cette influence est testée ici par les coefficients de corrélation ( $r^2$ ) entre les métaux trace et 3 groupes d'échantillons : le bruit de fonds géochimique réputé non contaminé (n=11), les échantillons peu contaminés (en amont de Paris surtout) (n=28) et des échantillons plus contaminés à l'aval de Paris (n=54) (tableau 4).

**Tableau 3. Corrélation aluminium – métaux.**

( $r^2$ )	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5
Bruit de fond n=11		Li, Ba, V	Cr, Pb, Be	As, Cd	Zn	
Echantillons peu pollués n=28	V	Cr, Co, Ni	Ba, Li, Be	Zn, As	Cd, Cu, Sb, Se	
Echantillons pollués n=54	V	Be, Co	Li, As	Ni	Cr	

Les éléments peu contaminés sont partout très liés à Al (V, Be, Li, Co, Cr, Ni, As) et Pb n'est lié à Al que dans le bruit de fonds ( $0,7 < r^2 < 0,8$ ). Le cuivre et le mercure ne sont pas liés à Al. Enfin la liaison avec Al décroît avec le degré de contamination pour certains éléments (Sb, Se, Pb, Cd, Ba).

En considérant les teneurs moyennes en Al aux stations récurrentes (n=4 à 8 stations) on remarque que les teneurs en Al des laisses de crues sont très homogènes sur le bassin mise à part l'Yerres pour laquelle on dispose de vases très fines prises à toutes les périodes de l'année (tableau 5). Sur des échantillons individuels Al varie de 0,5% pour les laisses les plus grossières (cru exceptionnelle de l'Oise) à 5,3% sur l'Yerres.

**Tableau 5. Variations générales des teneurs en aluminium.**

Rivières	à	Teneurs % (*)	Nombre échantillon
Yonne	Montereau	2,9	4
Seine	Ivry	3,95	8
Marne	Maison Alfort	2,6	7
Seine	Puteaux	3,9	6
Seine	Mantes	3,5	6
Seine	Poses	3,4	7
Eure	Léry	3,5	7
Orges	Athis	3,5	5
Yerres	Villeneuve	5,3	4

(\*) Sur des échantillons individuels, Al varie de 0,5% à 5,2%

Si la normalisation à Al n'est pas indispensable pour tous les éléments elle paraît pourtant souhaitable particulièrement pour les échantillons les plus grossiers ( $\phi > 50 \mu\text{m}$ ) et les moins contaminés.

#### 4.2. Associations d'éléments en milieu de contamination croissante

La dernière série d'analyse effectuée en 1999 confirme nettement les corrélations et la sensibilité à la contamination que nous avons établies précédemment. Rappelons ici le classement des éléments en fonction de leur corrélation à l'indicateur de contamination poly métalliques défini sur Cd, Cu, Hg, Pb et Zn en fonction de la référence naturelle de chaque échantillon (tableau 6).

**Tableau 6. Sensibilité générale des éléments à l'indicateur de contamination poly métallique (MPI)**

R2 > 0,7	Hg, Pb > Zn, Cd, P	Très sensibles
0,5 – 0,7	Cu > Ag	
0,3 – 0,5	Sb, S, COP	
0,1 – 0,3	Cr > Ni, Se	
< 0,1	V, Li, La, Co, As, Be, BA, Sr ; K, Na, Mg, CIP, Ca, Mn, Ti, Fe, Al	Non sensibles

En considérant 51 échantillons allant d'une contamination faible à très forte sur lesquels on dispose du cortège total d'éléments trace et des majeurs significants comme Al, Fe, Ti, P, CIP, COP, les coefficients de corrélation inter - élémentaires (tableau 7) sont très contrastées. (Les échantillons caractérisés par une sur contamination industrielle sont exclus ici).

Les éléments non sensibles à la pression anthropique comme As, Co, Ni, V présentent des associations inter - élémentaires qu'on retrouve typiquement dans les bruits de fonds géochimiques (As-Be ; Co-Ni-Cr-V).

Les éléments très sensibles à la contamination (Cd, Cu, Hg, Pb et Zn) peuvent être divisés en deux groupes : (i) Cd, Cu, Pb, Zn sont très liés entre eux et au COP, ils sont peu ou pas liés à Al, Fe et sont assez liés à Sb et Ba, (ii) Hg est préférentiellement lié à P.

Pour les éléments majeurs on confirme que Al n'est relié qu'aux éléments peu ou pas sensibles à l'anthropisation (Co, V, Li, be). Les corrélations entre Al et les éléments les plus sensibles (Cu, Cd, Hg, Pb, Zn) sont très faibles comprises entre - 0,01 et +0,31 que particulière (COP) est, par contre très lié à Zn, Cu, cd, Ba, Pb, Sb, Ni et dans une moindre mesure à Hg ( $r^2=0,57$ ), Se ( $r^2=0,53$ ), Co ( $r^2=0,59$ ).

**Tableau 7. Corrélation ( $r^2$ ) entre éléments pour les échantillons contaminés par l'activité urbaine ( $n=51$ )\*:**

$R^2$	+1,0	+0,9	+0,8	+0,7	+0,6
<b>Eléments non sensibles à la contamination</b>					
As	Be		Mn	Li	
Co		V,Cr,Ni,Al,Ti,Fe			
Ni	Cr	Co	Se,Zn	V,Cu,Fe,COP	
V	Fe	Co,Ti		Ni,Cr,Li	
<b>Eléments très sensibles à la contamination</b>					
Cd		Zn,Cu,P	Hg,Pb,COP	Cr,Ni,Ba	
Cu	Zn	Sb,Cd,P,COP	Hg,Ba	Cr,Ni,Se	
Hg	P		Pb, Zn,Cu,Cd	Sb	
Pb		Sb,Zn,Cu	Hg,Ba,COP	Cd	
Zn	Cu	Cd,Pb,COP	Sb,Cr,Hg,Ni	Se,Ba	
<b>Eléments majeurs</b>					
P	Hg	Zn,Pb,Cd,Cu	Sb	Ba	
Al	Fe	Co,V,Li,Mn,Ti		Be	
COP		Zn,Cu	Cd, Ba,P,Pb	Sb,Ni,Cr	
CIP				Sr	

\* Les échantillons présentant une surcontamination métallique par rapport à la concentration organique sont exclus (analyses 1994-1998).

Au vu de ces résultats c'est plutôt une double normalisation à Al et au POC qui devrait être entreprise, pour Zn, Cu, Cd et Pb.

## 5. Profils de contamination pendant les crues

Nous disposons de 8 profils entre Montereau et Poses pour la période 1994-99. Nous les avons représentés pour la crue de 1994 et celle de Avril 1999 (figure 2A et B, voir *in fine*). Les stations récurrentes sont Yonne à Montereau (YM), la Seine à Ivry (SI), la Marne à Alfortville (MA), la Seine à Puteaux / Ile de la Jatte (SJ), la Seine à Mantes (SM), la Seine à Poses (SP), l'Yerres à Villeneuve (YV), L'Orge à Athis-Mons (faussement attribué auparavant à la commune de Savigny), enfin l'Eure à Léré (EL). Nous avons aussi représenté le bruit de fond naturel de l'ensemble du bassin tel que nous l'avons défini. Toutes les teneurs sont ici normées à Al (tableaux 8 et 9).

- (i) On remarque une contamination pour l'ensemble des éléments représentés (Zn, Pb, P, Cu, Hg, Cd) dès l'Yonne. Cette contamination croît depuis Montereau jusqu'à Poses.
- (ii) Les niveaux de contamination de la Seine à Ivry et de la Marne à Alfortville sont toujours très proches ( $n=7$  couples).
- (iii) Sur 4 crues analysées les laisses de la Seine à Montereau ne sont pas significativement différentes de celles de l'Yonne sauf pour le Cu qui est systématiquement supérieur d'un facteur 3,5 à 9,2 (tableau 8).
- (iv) Sur 2 couples analysés, la Seine à Croissy (à l'aval de Chatou) est nettement plus contaminée que la Seine à Puteaux.

- (v) On peut comparer la Seine à Mantes, c'est à dire à l'aval de l'agglomération parisienne et de la confluence Seine/Oise, avec la Seine à Poses sur 4 couples, les rapports Métal/Al sont identiques à 15% pour Cu/Al, Pb/Al, Zn/Al, Cd/Al, Hg/Al et Pb/Al sauf pour la crue de mai 1998. L'échantillon correspondant est toujours nettement plus élevé en métaux traces et en phosphore avec des rapports Me/Al de 2 à 8 fois ceux observés à Poses. Nous n'expliquons pas pour l'instant les fortes teneurs de cet échantillon unique en son genre sur 14 analyses et répliquats effectués de 1994 à 99 sur les stations de Mantes et/ou Poses.
- (vi) L'Eure est particulièrement contaminée en plomb et l'Orge en cuivre et zinc.

**Tableau 8.** Comparaison Seine – Yonne à Montereau (rapports normés à Al).

		<b>Cu</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Cd</b>	<b>Hg</b>
Seine / Yonne	1994	4,3	0,49	0,95	0,38	1,0
	1995	3,5	0,88	1,6	2,6	11 ?
	Mai 1998	9,3	0,41	0,87	1,0	1,3
	Avril 1999	8,2	3,6	2,6	4,5	2,6

**Tableau 9.** Evolution de la contamination aux stations récurrentes

	<b>Me/Al</b>	<b>1994</b>	<b>1995</b>	<b>1996(XII)</b>	<b>1997(III)</b>	<b>1998(I)</b>	<b>1998(V)</b>	<b>1998(XI)</b>	<b>1999(IV)</b>
YONNE à Mo	<b>P/Al</b>	338	367				333		419
SEINE à Iv	<b>P/Al</b>	378	390	432	438	519	326	525	326
MARNE à Ma	<b>P/Al</b>	520	464	692	540	636		394	593
SEINE à Pu	<b>P/Al</b>	857	452	537	360	500			375
SEINE à Ma	<b>P/Al</b>	957		953	811		587	703	1048
SEINE à Po	<b>P/Al</b>	1364	1444	1027		778	1147		1118
EURE à Ler	<b>P/Al</b>	455	633	667		529	545	571	590
ORGES à Sa	<b>P/Al</b>			1862	2636	1263		720	778
YERRES à V	<b>P/Al</b>			523		466		390	423
YONNE à Mo	<b>Hg/Al</b>	0,08	0,02				0,04		0,03
SEINE à Iv	<b>Hg/Al</b>	0,09	0,08	0,08	0,07	0,11	0,046	0,1	0,6
MARNE à Ma	<b>Hg/Al</b>	0,12	0,08	0,08	0,06	0,06		0,036	0,07
SEINE à Pu	<b>Hg/Al</b>	0,62	0,09	0,1	0,08	0,12			0,063
SEINE à Ma	<b>Hg/Al</b>	0,29		0,3	0,14		0,126	0,143	0,248
SEINE à Po	<b>Hg/Al</b>	0,42	0,27	0,22		0,12	0,79		0,153
EURE à Ler	<b>Hg/Al</b>	0,14	0,13	0,23		0,12	0,127	0,15	0,118
ORGES à Sa	<b>Hg/Al</b>			0,38	0,73	0,25		0,138	0,125
YERRES à V	<b>Hg/Al</b>			0,09		0,07		0,076	0,081
YONNE à Mo	<b>Cu/Al</b>	8,8	6				4,6		5,5
SEINE à Iv	<b>Cu/Al</b>	19,5	16,6	20,2	20	21,1	12,8	24,7	11,6
MARNE à Ma	<b>Cu/Al</b>	16,6	14,6	14,2	15,4	15,9		12,7	11,9
SEINE à Pu	<b>Cu/Al</b>	36,7	19,3	21,7	13,7	24			12,5
SEINE à Ma	<b>Cu/Al</b>	34,8		32,6	21,6		20,7	19,7	24,3
SEINE à Po	<b>Cu/Al</b>	42,1	33,3	29,7		22,2	55,9		24,4
EURE à Ler	<b>Cu/Al</b>	34,1	36,7	40		32,4	33,3	34,3	33,3
ORGES à Sa	<b>Cu/Al</b>			72,4	63,6	65,8		40	36,1
YERRES à V	<b>Cu/Al</b>			19,8		17,2		20,3	15,8
YONNE à Mo	<b>Pb/Al</b>	45,8	20				29,3		17,7
SEINE à Iv	<b>Pb/Al</b>	27	21	21,4	22,9	31,5	21,5	24,3	18,1
MARNE à Ma	<b>Pb/Al</b>	22,4	20	19,2	20	23,6		13,6	14,4
SEINE à Pu	<b>Pb/Al</b>	76,2	22,9	26,8	15,2	27,5			17,8
SEINE à Ma	<b>Pb/Al</b>	69,6		32,6	26,8		23,9	21,9	36,7
SEINE à Po	<b>Pb/Al</b>	50	44	29,7		24,4	73,5		26,8
EURE à Ler	<b>Pb/Al</b>	273	190	167		353	333	286	410
ORGES à Sa	<b>Pb/Al</b>			107	104,5	79		50	41,7
YERRES à V	<b>Pb/Al</b>			25		17,2		23,7	16,2
YONNE à Mo	<b>Zn/Al</b>	66,6	46				57		55



SEINE à Iv	Zn/Al	70	53,7	72,7	66,7	74,1	54,3	75	46,5
MARNE à Ma	Zn/Al	76	57	61	50	50		45,5	44,4
SEINE à Pu	Zn/Al	143	66,7	82,9	43,8	75			47,5
SEINE à Ma	Zn/Al	156,5		125,6	81,1		78,3	73	104,5
SEINE à Po	Zn/Al	164	150	116,2		77,8	197		91,2
EURE à Ler	Zn/Al	100	107	107		85,3	100	100	89,7
ORGES à Sa	Zn/Al			258	186	202		126	122
YERRES à V	Zn/Al			88,6		84,5		89,8	73,1
YONNE à Mo	Cd/Al	0,21	0,17					0,17	0,13
SEINE à Iv	Cd/Al	0,19	0,22	0,18	0,21	0,3	0,15	0,2	0,14
MARNE à Ma	Cd/Al	0,24	0,43	0,27	0,17	0,27		0,18	0,16
SEINE à Pu	Cd/Al	0,43	0,29	0,32	0,23	0,3			0,18
SEINE à Ma	Cd/Al	0,78		0,58	0,51		0,35	0,35	0,62
SEINE à Po	Cd/Al	0,95	1,06	0,54		0,42	2,8		0,44
EURE à Ler	Cd/Al	1,27	1,83	1,07		1,24	1,27	1,4	0,9
ORGES à Sa	Cd/Al			1,03	0,64	0,63		0,38	0,28
YERRES à V	Cd/Al			0,36		0,29		0,31	0,21

## 6. Distribution géographique de la contamination

### 6.1. Classement des stations

En appliquant les indicateurs de contamination (MPI) défini sur les campagne de 1998 et/ou une approche plus simple de la contamination poly métallique basée sur les mêmes métaux (Cd, Cu, Hg, Pb, Zn) mais avec une référence unique pour tout le bassin on peut classer une quarantaine de stations étudiées (tableau 10).

**Tableau 10.** Classement des stations par ordre de contamination (nombre d'analyses)

#### Stations très peu contaminées

Seine à Romilly Bray (2)  
Ruisseau de l'Ecaillon (1)  
Yvette amont (1)  
Thérain amont de Beauvais (1)

#### Stations faiblement contaminées

Grand Morin (1)  
Marne à Esbly / Anet (2)  
Aisne à Compiègne (2)  
Loing à Moret (1)  
Epte aval (1)  
Seine amont de Corbeil (2)

#### Stations à contamination modérée

Marne à Maison Alfort (6)  
Seine à Ivry (6)  
Seine à Puteaux (4)  
Oise à Cergy (2)  
Yvette aval (2)  
Thérain aval Beauvais (1)

#### Stations fortement contaminées

Seine à Croissy (2)  
Yvette aval (2)  
Yerres à Villeneuve (4)  
Seine à Poses (6)  
Seine à Mantes (6)  
Brèche aval (1)

#### Stations très fortement contaminées

Vesle aval Reims (1)

Meauldre aval (1)  
 Ru de Gally aval (1)  
 Orge à Athis-Mons (5)  
 Eure à Léry (7)  
 Seine à Chaillot (RG) (1)

**Tableau 11. Impacts urbains et industriels**

<b>A. Amont/aval de Beauvais (Thérain). Rapports (Me/Al) amont / (Me/Al) aval</b>					
<b>Cu</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Cd</b>	<b>Hg</b>	<b>P</b>
2,2	1,85	2,8	2,3	3,7	1,8
<b>B. Comparaison Brèche / Thérain. Rapports (Me/Al) Brèche / (Me/Al) Thérain</b>					
<b>Cu</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Cd</b>	<b>Hg</b>	<b>P</b>
4,5	1,3	1,5	1,6	1,5	1,5
<b>C. Comparaison Brèche / Thérain amont</b>					
<b>Cu</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Cd</b>	<b>Hg</b>	<b>P</b>
9,9	2,4	4,2	3,7	5,5	2,7

## 6.2. Exemples d'impacts urbains et industriels

Nous avons comparé 3 échantillons pris sur le Thérain, à l'amont et à l'aval de Beauvais, et sur la Brèche rivière voisine du Thérain, à son confluent avec l'Oise (tableau 11).

La comparaison amont/aval Beauvois est édifiante pour les 6 éléments très sensibles à l'impact anthropique : ils augmentent entre 1,8 et 3,7 fois.

Sur la Brèche, dont le bassin ne comprend pas une agglomération moyenne comme Beauvais, la contamination est pourtant plus élevée que sur le Thérain : il s'agit là essentiellement d'impacts industriels, en particulier pour le cuivre. Ainsi en utilisant le Thérain amont comme référence naturelle pour la Brèche le facteur de contamination, (Me/Al)<sub>réf</sub> / (Me/Al)<sub>station</sub>, va de 2,4 pour le Pb à 9,9 pour le Cu.

## 6.3. Cas de la Seine à Chaillot

Le prélèvement LCM132 effectué sous le pont de Chaillot en rive droite le 29 mars 1999 est exceptionnel dans toute la série des laisses de crues examinées. Il s'agit d'un sable fin à moyen caractérisé par une teneur très faible en Al, Fe, Ti. Il est moyennement carbonaté (PIC = 2,6 soit environ 21,7% de carbonate de calcium) et donc essentiellement silicaté. Son degré de contamination pourtant est très élevé malgré une teneur en COP extrêmement faible (0,2%) : Cu=180, Pb=400, Zn=690, Hg=5,7, Cd=0,5 µg.g<sup>-1</sup>. Ces teneurs brutes correspondent aux niveaux les plus élevés du bassin malgré cette forte dilution par du sable quartzeux ; si on normalise à Al ou au COP les rapports correspondants sont encore plus élevés que ceux observés dans l'Eure, la Meauldre ou le Ru de Gally. Il s'agit là sans doute d'une contamination urbaine extrême. Ce site se trouve à moins d'un kilomètre à l'aval de la surverse du gros collecteur de l'Alma. Il se pourrait que ces particules viennent en fait du dessablage de ce collecteur de la rive droite de Paris lors des fortes crues.

## 7. Tendances générales pour les 6 années étudiées (1994-99)

Les tendances sont testées pour les stations Seine à Ivry (Figure 3A, 8 crues analysées), Marne à Maison - Alfort (figure 3A, 7 crues), Yerres à Villeneuve (figure 3B, 4 crues), Orge à Athis-Mons (figure 3B = Savigny dans les rapports précédents) (figure 3E, 8 crues, 14 échantillons) et Eure à Léry (figure 3C, 7 crues) (voir tableau 9, valeurs générales) (figures 3A et 3B voir *in fine*).

Pour Poses et Mantes nous avons effectué la moyenne des deux stations sauf pour la crue de mai 1998 à Poses qui n'a pas été prise en compte (tableau 12).

**Tableau 12.** Evolution des laisses de crues à l'exutoire du bassin (stations de Poses et/ou Mantes combinées).

	1994	1995	1996,XII	1997,III	1998, I	1998,V	1998, XI	1999,IV
<b>Cd/Al</b>	<b>0,86</b>	1,06	<b>0,56</b>	0,51	0,42	0,35	0,35	<b>0,52</b>
<b>Cu/Al</b>	<b>39</b>	33	<b>31</b>	22	22	21	20	<b>24</b>
<b>Hg/Al</b>	<b>0,34</b>	0,27	<b>0,26</b>	0,14	0,12	0,13	0,14	<b>0,18</b>
<b>Pb/Al</b>	<b>54</b>	44	<b>31</b>	27	24	24	22	<b>33</b>
<b>Zn/Al</b>	<b>159</b>	150	<b>120</b>	81	78	78	73	<b>96</b>
<b>P/Al</b>	<b>1140</b>	1440	<b>990</b>	810	780	590	700	<b>1015</b>

(en gras : moyenne de 2 échantillons), échantillons de mai 1998 à Poses non considéré.

Seine Ivry : la station ne présente pas (encore ?) de tendance nette pour aucun des éléments très sensibles à l'activité anthropique (Cd, Cu, Hg, Pb, Zn et P). L'échantillon de mai 99 est particulier pour Hg.

Marne à Maison-Alfort : le cuivre et le phosphore sont très stables ; une décroissance de Pb, Hg, Cd et Zn est possible.

Yerres à Villeneuve : sur les quatre années 1996 à 1999, il n'y a pas d'évolution nette pour aucun des éléments.

Orges à Athis-Mons : l'ensemble des éléments, y compris le phosphore est en nette réduction.

**Seine à Poses/Mantes : on observe une tendance à la réduction pour les cinq métaux : Cu, Cd, Hg, Pb et Zn entre 1994 et 1999** (tableau 12). Pour le phosphore une diminution est possible mais moins marquée. Les fluctuations d'une crue à l'autre sont modérées même si la crue de Mai 1999 est généralement plus contaminée.

Eure à Léry : l'ensemble des échantillons présente une grande constance en phosphore, cuivre, zinc et pas de tendance pour Cd. Contrairement aux autres stations récurrentes du bassin le plomb a même tendance à augmenter.

Ces diminutions, si elles étaient confirmées lors de la crue de janvier 2000, peuvent s'expliquer soit par une décroissance au fil des crues d'un stock de sédiments fluviaux particulièrement à l'aval de Paris, soit par une réduction de rejets. La constance des teneurs en particulier pour l'Eure où elles atteignent des valeurs élevées fait plutôt penser à un stock de particules contaminées très important, par exemple sur les sols, on a une remarquable constance de rejets.

## 8. Conclusions et perspectives

### 8.1. Tendances

Pour la première fois dans les études du Piren-Seine, on peut mettre en évidence une réduction possible entre 1994 et 1999 des métaux les plus sensibles aux activités anthropiques (Cd, Cu, Hg, Pb et Zn). Cette réduction n'est pas encore (?) sensible sur la Seine à Ivry (ni sur l'Yerres entre 1996 et 1999) ; elle est possible pour Pb, Hg, Cd et Zn sur la Marne à Maison - Alfort, et très probable à Poses pour les cinq métaux. Sur l'Orge (1996-1999) la réduction des teneurs des cinq métaux et du phosphore est nette. Pour ce dernier élément une évolution est possible à Poses mais encore peu significative.

**Il nous apparaît important de confirmer cette évolution avec : (i) l'analyse de certains échantillons de 1998 et de 1999 qui n'ont pu être passés, (ii) l'analyse des échantillons pris lors de la grande crue de décembre 1999 - janvier 2000 depuis Montereau jusqu'à Poses.**

Il sera important également de comparer l'évolution des teneurs avec celles observées à l'entrée de l'estuaire par A. Ficht (SNS-Rouen).

### 8.2. Distribution géographique

Le gradient de contamination observé dans le bassin entre les stations non contaminées situées à la sortie des massifs forestiers en tête de bassin, y compris sur certaines petites rivières d'Ile de France, et

celles les plus contaminées, également situées sur des petits cours d'eau d'Ile de France, est exceptionnel.

**Il serait intéressant de compléter notre connaissance de l'extension de la contamination par d'autres rivières entre les ordres 2 et 4** telles que Ru de Gazeran (forêt de Rambouillet), Juigne, Ecole, mais aussi Bièvre et Croult. L'impact urbain, bien marqué à Beauvais, pourrait être étudié pour Rambouillet, Chalon et confirmé pour Reims.

L'ensemble de nos analyses devront aussi être comparées avec celles du Réseau Métaux sur sédiment pour la même période.

### **8.3. Bilan des transports de métaux particuliers**

Ce bilan doit combiner à la fois les flux de MES et les niveaux de contamination des laisses de crues sur une douzaine de stations de référence du bassin pour la période d'étude 1994-août 2000 pour une quinzaine d'éléments traces.

Sur 6 années hydrologiques le bilan des MES est possible en s'appuyant sur : (i) les suivis du RNB, (ii) les relations établies entre les MES\* théoriques pondérées par les débits et la distribution temporelle des MES, (iii) la connaissance approfondie des relations MES-débits acquises par le Piren-Seine, (iv) la distribution spatiale des MES sur les petits cours d'eau (voir ce Rapport Piren-Seine spécifique sur la distribution des MES) et son contrôle lithologique et pédologique, validé en utilisant les flux de CS-137 dont l'analyse sur les MES et les laisses de crues a déjà été commencée par Ph. Bonté et S. Sogon (CEA/CNRS Gif sur Yvette).

Le bilan annuel des éléments traces particulière devra combiner les teneurs observées lors des crues dans les laisses et les teneurs estimées des flux d'étiages en s'appuyant sur l'évolution saisonnière des teneurs étudiée à Poses par A. Ficht et qui a fait l'objet dans le reste du bassin des travaux d'Idlafkih.

### **Références**

Avoine, J., Boust, D., et Guillaud, J.F. (1986). Flux et comportement des contaminants dissous et particuliers dans l'estuaire de la Seine, Rapp. P ; - *V Réun. Cons. Int. Explor. Mer.* **186**, 392-411.

Horowitz A.J., Meybeck M., Idlafkih Z., Biger E. (1999). Variations in trace elements geochemistry in the Seine river basin based on floodplain deposits and bed sediments. *Hydrol. Processes* (sous presse)

Idlafkih, Z. (1998). Transport des ions majeurs, nutriments carbone organique et métaux particuliers dans un fleuve anthropisé : la Seine. *Thèse de l'Université Paris VI*, 204 p. + annexes.

Idlafkih Z., Meybeck M., Bourguignon O. (1997). Comparaison de cinq stations amont-aval de Paris en 1994-95 : nutriments, carbone organique et métaux particuliers. In : *Rapport Piren-Seine 1996, IV, Lab. Géol. Appliquée, Univ. Paris VI*, 57 p.

Meybeck, M. (1998). Man and river interface : multiple impacts on water quality illustrated by the river Seine. *Hydrobiologia* **373-374**, 1-20.

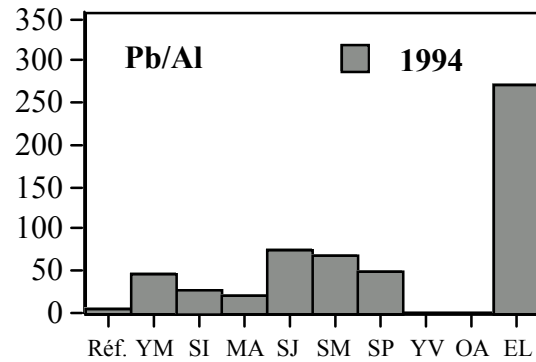
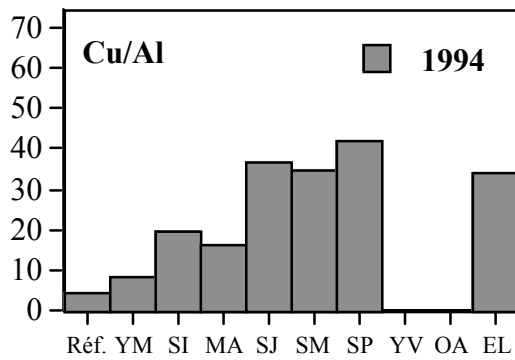
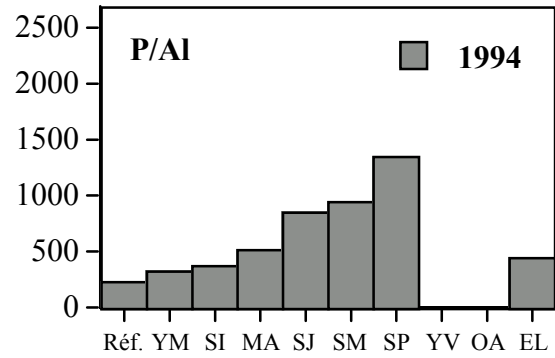
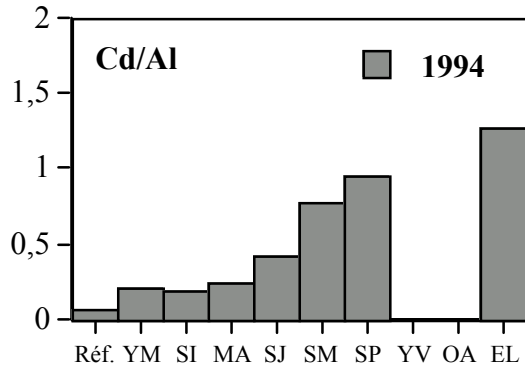
Meybeck M., Horowitz A., & Ragu A. (1999). Indicateurs de contamination métallique dans le bassin de la Seine: principe et application aux sédiments de crue. Rapport Piren-Seine 1998. Thème 5.1, p. 5.3-5.20.

Meybeck M., Mouchel J.M., Idlafkih Z., Andreassian V., Thibert S. (1998). Transferts d'eau, de matière dissoute et particulaire dans le réseau fluvial. In : Meybeck M., De Marsily G., Fustec E. (eds), *La Seine en son bassin*, 345-389.

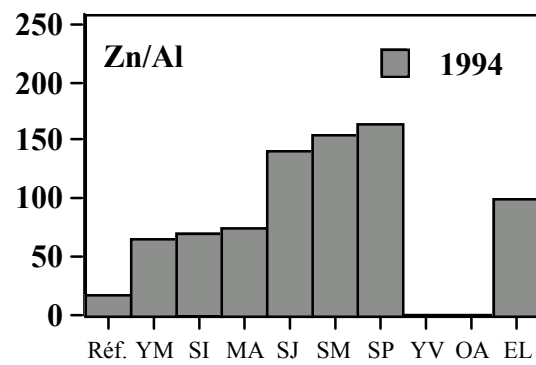
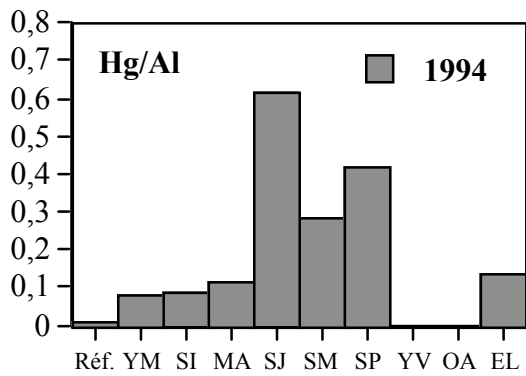
Mouchel J.M., Boët P., Hubert G., Guerrini M.C. (1998). Un bassin et des hommes : une histoire tourmenté, p.77-125. In : Meybeck M., De Marsily G., Fustec E. (eds), *La Seine en son bassin*, 345-389.

Thévenot D., Meybeck M., Chestérikoff A., Chevreuil M. (1998). Métaux : sources multiples et accumulation. In : Meybeck M., De Marsily G., Fustec E. (eds), *La Seine en son bassin*, 391-437.

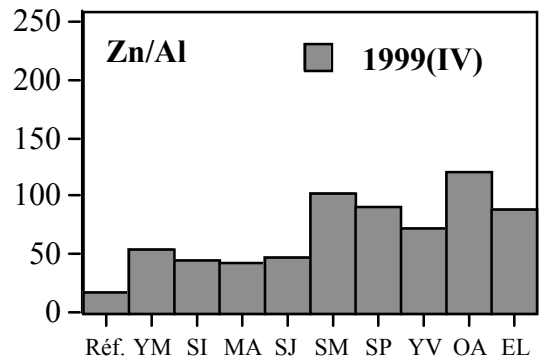
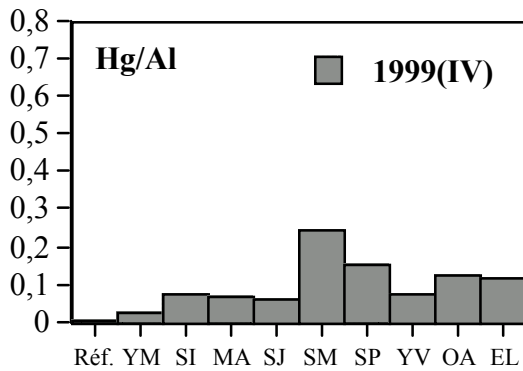
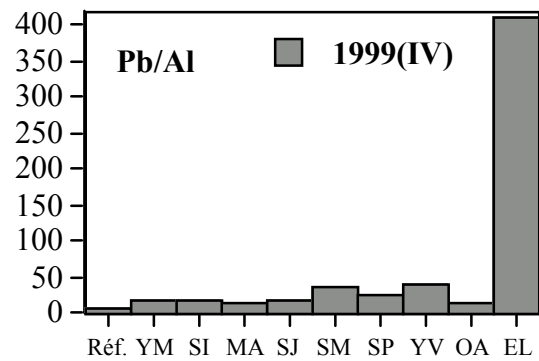
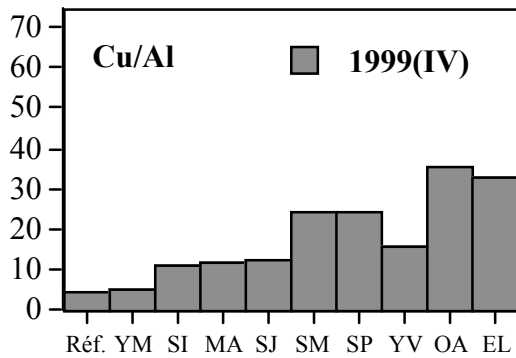
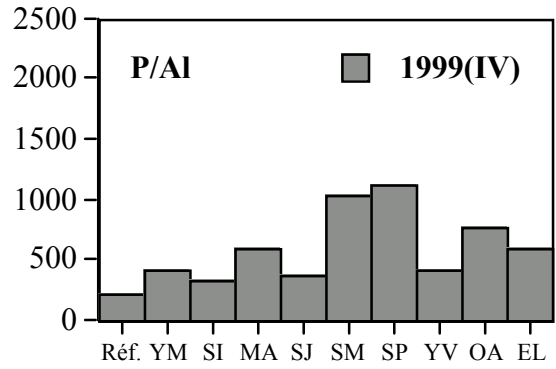
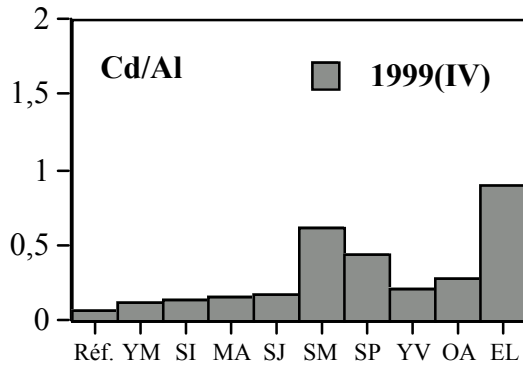
Thibert S. (1994). Exportations naturelles et anthropiques des ions majeurs et des éléments nutritifs dans le bassin de la Seine. *Thèse de l'Université Paris VI*, 202 p + annexes



**Figure 2A.** Profils longitudinaux 1994 normés à Me/Al. Réf. = niveau de référence du bassin.



YM = Yonne à Monterau, SI = Seine à Ivry, SJ = Seine à Puteaux/Jatte, SM = Seine à Mantes, SP = Seine à Poses, YV = Yerres à Villeneuve, OA = Orge à Athis Mons, EL = Eure à Léry.



**Figure 2B.** Profils longitudinaux 1999 normés à Me/Al. Réf. = niveau de référence du bassin. YM = Yonne à Monterau, SI = Seine à Ivry, SJ = Seine à Puteaux/Jatte, SM = Seine à Mantes, SP = Seine à Poses, YV = Yerres à Villeneuve, OA = Orge à Athis Mons, EL = Eure à Léry.

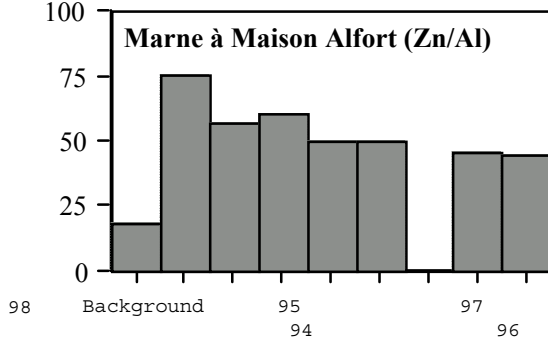
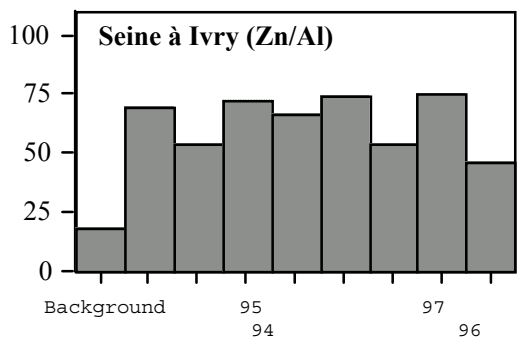
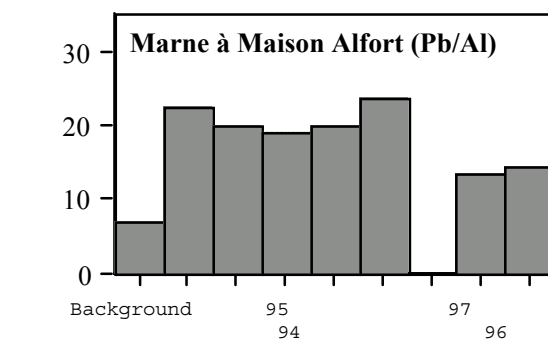
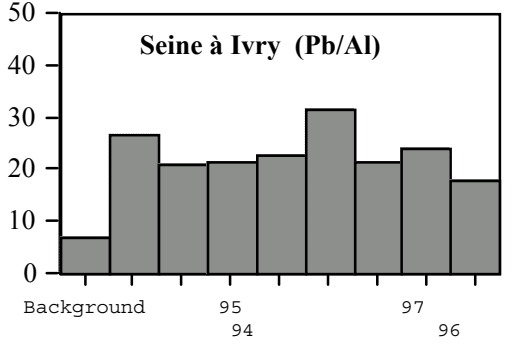
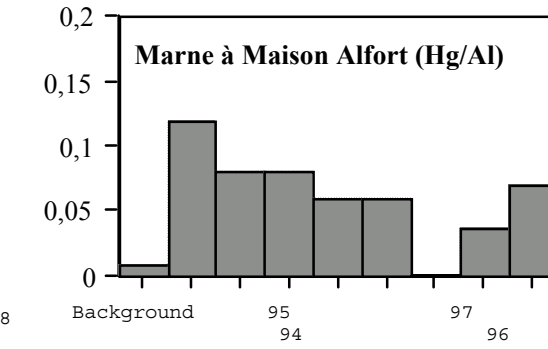
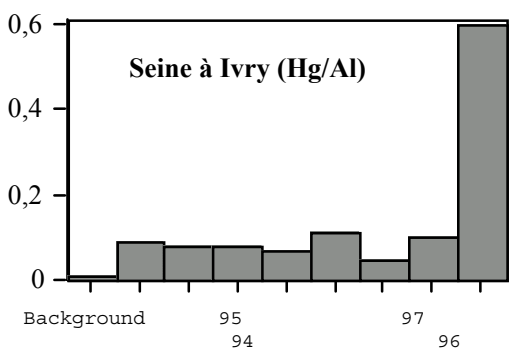
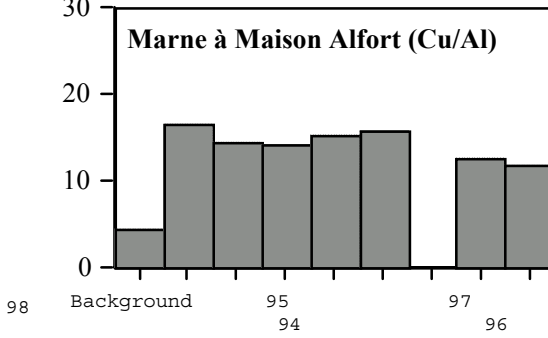
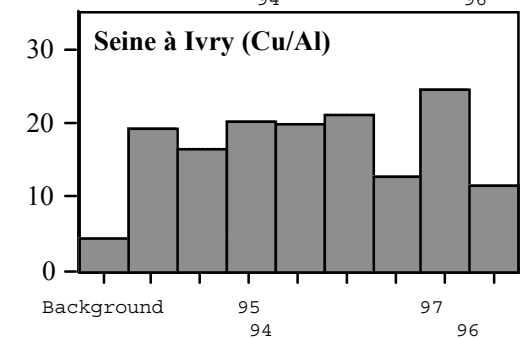
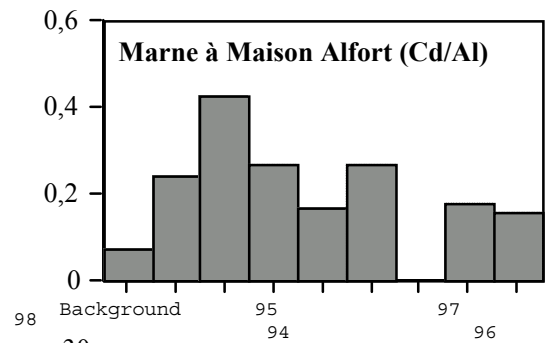
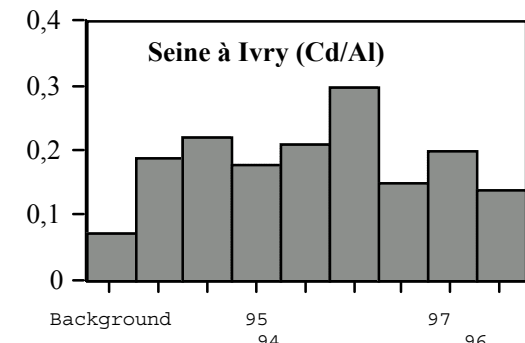


Figure 3A. Variations temporelles des rapports Me/Al pour les diverses stations.

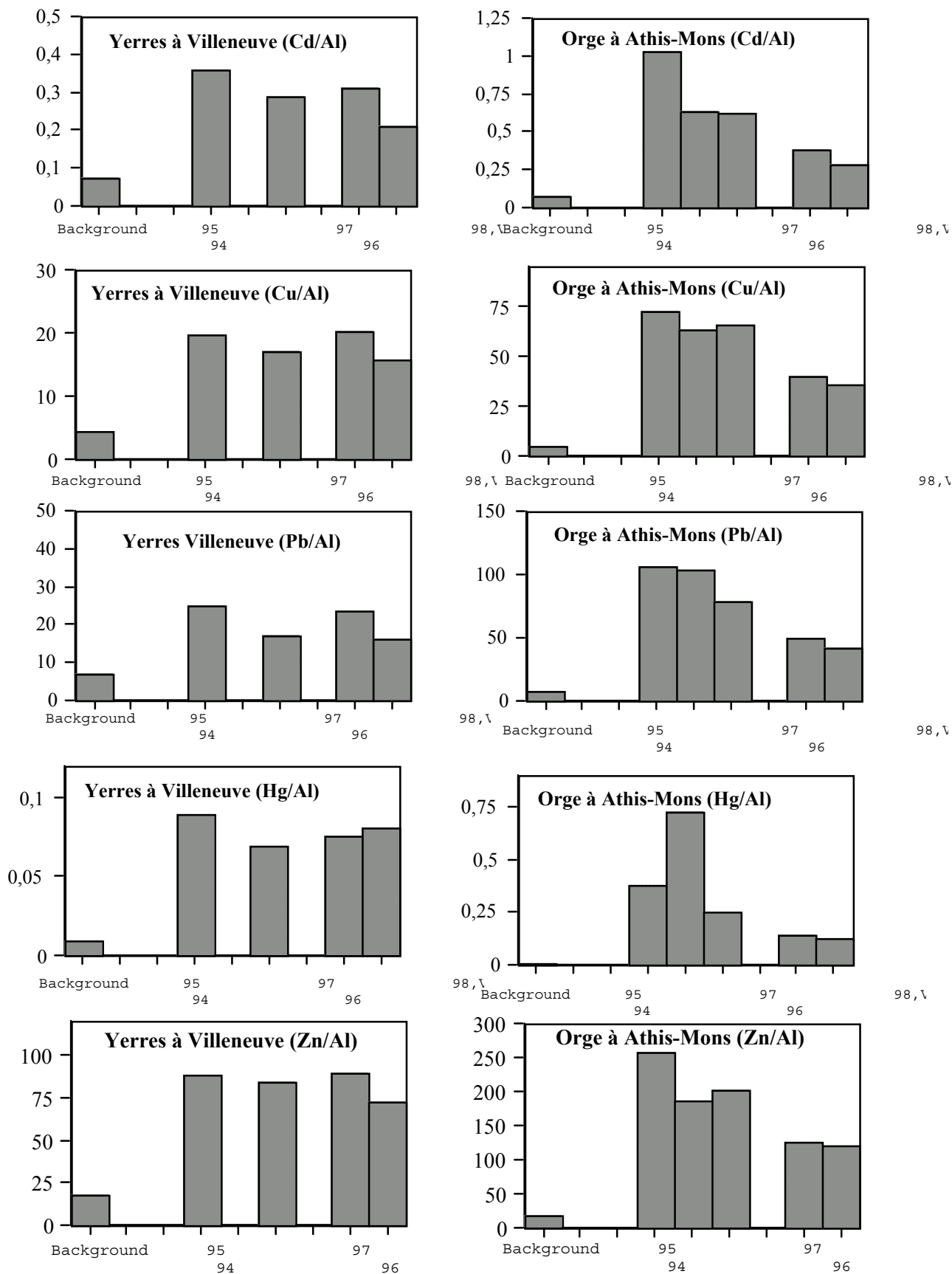


Figure 3B. Variations temporelles des rapports Me/Al pour les diverses stations.



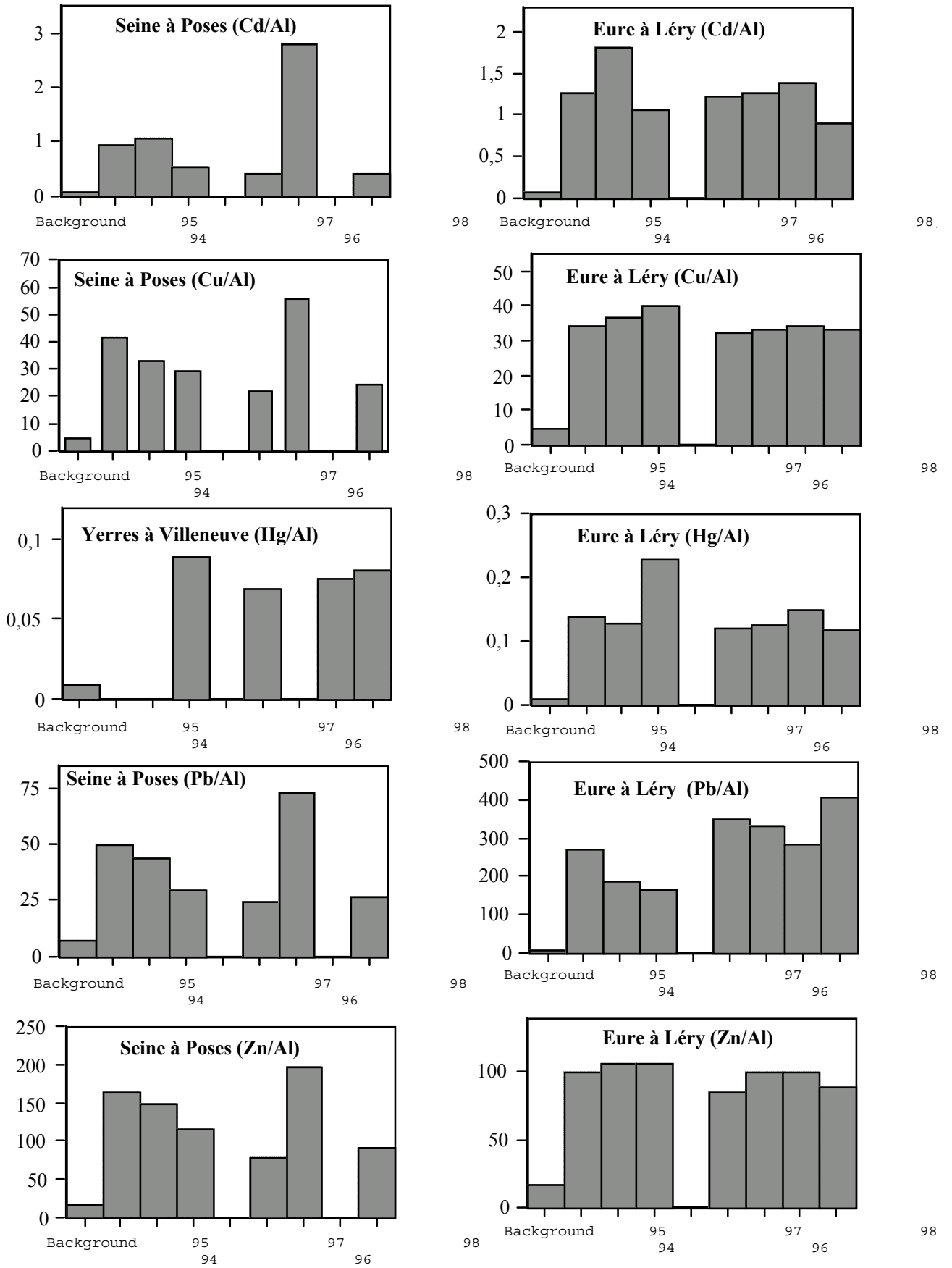


Figure 3C. Variations temporelles des rapports Me/Al pour les diverses stations