

Comportements des contaminants en trace dissous et particulaires (As, Cd, Cu, Hg, Pb, Zn) dans la Seine

Z. Idlafkih⁽¹⁾, D. Cossa⁽²⁾ et M. Meybeck⁽¹⁾

(1) Laboratoire de géologie appliquée, Université Paris 6, 4 place Jussieu – T. 26 – 5^e étage, 75252 PARIS Cedex 05 France.

(2) Laboratoire de chimie des contaminants et modélisation. IFREMER, BP 1049 44037 NANTES cedex 01 France.

Résumé. – De janvier 1990 à mai 1992, la Seine à Poses (75 000 km², dernière station du Réseau National de Bassin avant l'estuaire) a fait l'objet d'une étude pilote très complète (70 échantillons). Les contaminants inorganiques en traces (As, Cd, Cu, Hg, Pb, et Zn) présentés ici ont été prélevés et analysés dans des conditions ultrapropres ainsi qu'en attestent les concentrations en solution (ng/l) As = 990, Cd = 27, Hg = 3, Pb = 500, Cu = 1700, Zn = 9200. La pollution du fleuve est reflétée par les teneurs moyennes dans les matières en suspension ($\mu\text{g/g}$) : As = 8,5, Cd = 4,9, Hg = 1,2, Pb = 184, Cu = 174, Zn = 611. Les métaux Cd, Hg, Pb, Cu et Zn sont essentiellement sous forme particulaire. L'arsenic est préférentiellement sous forme dissoute sauf lors des crues (où MES > 100mg/l) et présente un cycle saisonnier régulier. Lors des crues, l'arsenic et le mercure dissous sont dilués et les teneurs dans les suspensoïdes de tous ces éléments diminuent. Les médianes des valeurs des Kd (Coefficients de distributions) sont équivalentes à celles trouvées sur d'autres fleuves ($\cdot 10^4$) : As = 0,8, Cd = 16,3, Hg = 49,7, Pb = 44,7, Cu = 9,5, Zn = 5,4. Les stratégies de surveillance et de calcul des flux polluants doivent être adaptées aux variations de chacun des éléments.

Abstract. – From January 1990 to May 1992, 70 samples have been taken on the River Seine at Poses (75000 km²), the most downstream station, within a water quality pilot study. Inorganic pollutants (As, Cd, Cu, Hg, Pb, Zn) presented here have been sampled, pretreated and analysed in ultra-clean conditions to avoid any contamination. Dissolved levels are somewhat lower than early 80's survey : As = 990, Cd = 27, Hg = 3, Pb = 500, Cu = 1700, Zn = 9200 (in ng/l). The river pollution is more attested by contents in suspended matter : As = 8.5, Cd = 4.9, Hg = 1.2, Pb = 184, Cu = 174, Zn = 161 (in $\mu\text{g/g}$). Metals are essentially linked to the particulate matter while arsenic is more present in dissolved fraction excepted during floods when TSS exceed 100 mg/l, and is characterized by a seasonal cycle. During floods dissolved As and Hg are diluted. Contents of all elements in particulates are also decreasing. Median distributions coefficients (Kd) are equivalent to those found in other rivers ($\cdot 10^4$) : As = 0.8, Cd = 16.3, Hg = 49.7, Pb = 44.7, Cu = 9.5, Zn = 5.4. Water quality surveys and flux computations should be adapted to these specific variations.

1 INTRODUCTION

Le bassin versant de la Seine est très hétérogène du point de vue de la géologie et de l'occupation des sols. Par contre du point de vue climatique il est caractérisé par un régime pluvial océanique homogène sur l'ensemble du bassin. C'est un des fleuves les plus anthropisés dans le monde, il englobe sur son bassin versant 30% de la population française, 40% des industries de ce pays et une grande partie (80%) de sa surface est occupée par des activités agricoles. Ce fleuve est aussi le siège de rejets ponctuels, en particulier ceux de nombreuses stations d'épuration des eaux usées dont la station d'Achères, deuxième station mondiale en terme de rejets, avec 2 millions de mètres cubes par jour. La connaissance des apports en contaminants chimiques par ce fleuve vers son estuaire est fondamentale pour sa gestion et son aménagement. La quantification de ces apports se heurte, cependant, à un problème majeur lié à un manque de données fiables. Cette fiabilité concerne à la fois la fréquence de l'échantillonnage et la qualité des données pour les contaminants à l'état de traces. En effet, de 1980 à 1989, la Seine à Poses a été très peu échantillonnée, et la qualité des données des contaminants inorganiques a été remise en question par Bombled et Cossa (1992). Ces auteurs notent une tendance à la baisse des concentrations au cours du temps, sans doute en relation avec l'amélioration des techniques d'échantillonnages et

d'analyses. Pour la Seine, l'étude pilote, menée à Poses, apporte une réponse à ce problème (Cossa *et al.*, 1994).

Nous avons choisi de présenter ici l'exemple des contaminants en traces inorganiques. Dans les milieux fluviaux les contaminants en traces proviennent de sources variées. Les sources naturelles liées à l'érosion géologique donnent en général le « bruit de fond naturel » qui est perturbé par les apports liés aux activités anthropiques : effluents domestiques, effluents industriels, épandages des engrais agricoles, et apports atmosphériques. Dans les eaux naturelles ces contaminants se trouvent sous différentes formes chimiques (ions libres, complexes, formes particulières,...). En pratique, les chercheurs distinguent une phase dissoute et une phase particulaire qui peuvent être séparées par filtration à $0,45 \mu\text{m}$.

Dans ce travail sont exposés les niveaux et les comportements des contaminants en traces inorganiques (As, Cd, Cu, Hg, Pb, et Zn) en détaillant leurs variations saisonnières, et leurs relations avec le débit, à partir des résultats de l'étude pilote des apports en contaminants par la Seine.

2 SUIVI DE LA SEINE AU COURS DE L'ÉTUDE PILOTE

De janvier 1990 à mai 1992, la Seine a été le siège d'un suivi serré à Poses (29 échantillons par an). La

station Poses est le point le plus aval de la Seine non soumis aux influences de la marée dynamique et reçoit les eaux d'environ 80% de la surface totale du bassin et d'une très grande partie des sources de contamination liées à des origines variées (agricoles, urbaines et industrielles). Au cours de ce suivi, la fréquence d'échantillonnage adoptée était bimensuelle en période d'étiage et hebdomadaire lors des crues. Ainsi ont été acquis, 70 échantillons sur deux ans et demi. La qualité des données des contaminants en trace a été testée selon un protocole rigoureux (Cossa *et al.*, 1994). Les méthodes de prélèvement et de dosage sont décrites par Cossa *et al.*, 1994. Les laboratoires participants (*Institut français de recherche pour l'exploitation de la mer*, (IFREMER. Nantes), *laboratoire municipal et régional de Rouen* (LMRR) et *cellule anti-pollution du service de navigation de la Seine* (CAP du SNS)) ont employé des techniques évitant la contamination des échantillons lors de toutes les phases du travail. Outre les éléments contaminants présentés ici, les éléments et paramètres étudiés durant les 27 mois de l'étude sont : les variables classiques de la qualité des eaux (Débit, MES, pH, O₂ dissous, DBO₅, DCO), les estimateurs de la biomasse algale (Chlorophylle a, Phaéopigments), les ions majeurs, les nutriments et le carbone organique, les contaminants inorganiques, et des composés organochlorés. Les contaminants en traces inorganiques ont été analysés au laboratoire de chimie

des contaminant de l'IFREMER à Nantes par spectrophotométrie d'absorption atomique. Pour chaque élément ont été analysés à la fois la phase particulaire et la phase dissoute.

3 VARIABILITÉ DU DÉBIT LIQUIDE À POSES

Il est nécessaire d'analyser la variabilité du débit liquide à Poses durant la période de l'étude pilote, avant d'entamer l'étude du comportement des éléments chimiques.

Durant les années 1990, 1991 et 1992 le bassin de la Seine a connu une grande sécheresse. Les débits d'étiage sont descendus jusqu'à quelques dizaines de mètre cubes par seconde alors qu'ils étaient de l'ordre de 100 à 200 m³/s pendant les années antérieures. Les débits moyens annuels à Poses sont de 290 m³/s en 1990 et 364 m³/s en 1991 ; alors que le débit moyen interannuel de 1982 à 1989 est de l'ordre de 490 m³/s. Les débits mesurés à Poses au cours de cette étude ont varié entre quelques dizaines de mètres cubes par seconde à quelque centaines de mètres cubes par seconde en période d'étiage, mais atteignent des valeurs très fortes lors des crues (1 450 m³/s lors de la crue de 1990 et 2 040 m³/s lors de la crue de 1991). L'hydrogramme des débits des jours de l'échantillonnage (fig. 1A) montre deux grand pics de crues majeurs l'un en février 1990 et l'autre en janvier 1991 ; on observe aussi des petites crues où

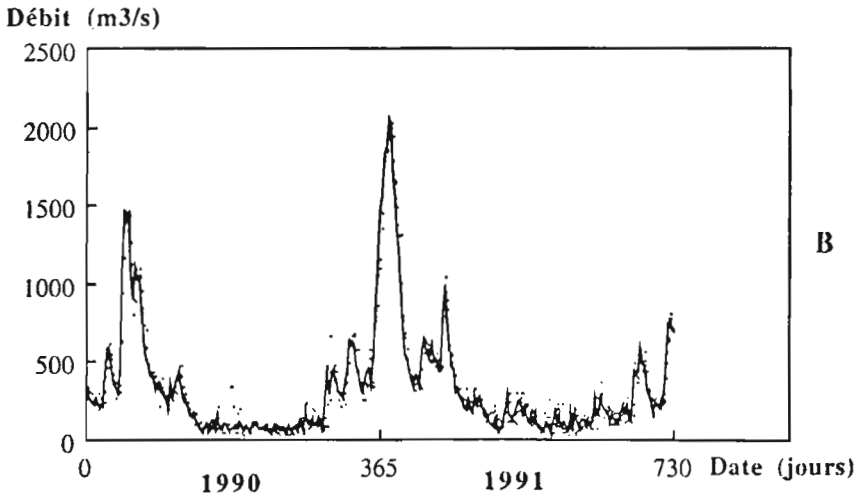
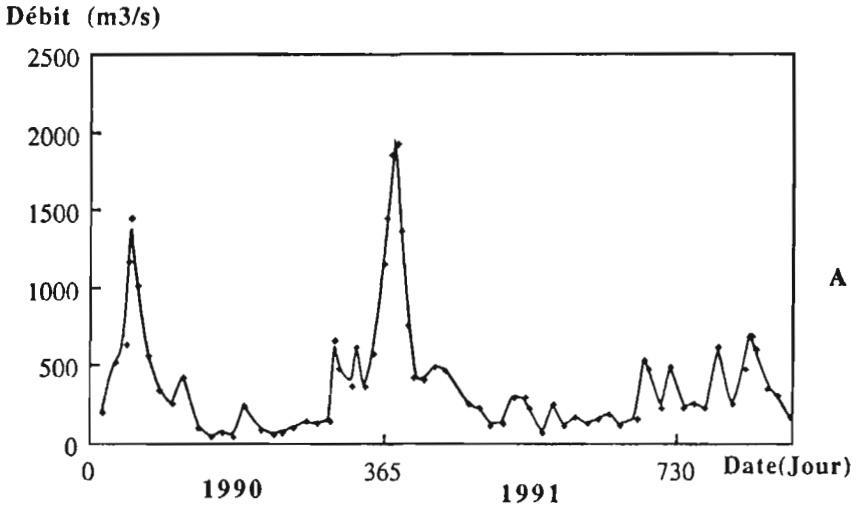


Fig. 1. – Seine à Poses, 1990-92.

Hydrogramme des débits mesurés lors des prélèvements (A) comparé à l'hydrogramme des débits journaliers (B).

Fig. 1. – Daily water discharges (B) compared to discharges during sampling operations (A).

les débits atteignent 400 à 700 m³/s (25 avril 1990, 29 octobre 1990, 27 novembre 1990, 5 mars 1991, et en mars et avril 1992). L'hydrogramme des débits journaliers à Poses (fig. 1B) montre aussi les deux grandes crues ainsi qu'un ensemble de petites crues. Cependant, la comparaison précise des deux hydrogrammes (fig. 1) montre que, bien qu'on ait adopté une stratégie d'échantillonnage de haute fréquence lors de l'étude pilote, on n'a pas pu échantillonner certaines petites crues, comme la crue du 25 Mars 1991 (1 037 m³/s). Les deux grandes crues et la plupart des petites crues ont toutefois été parfaitement échantillonnées, et dans l'ensemble, les résultats obtenus restent excellents. Il faut noter aussi que cette évolution de débit est tout à fait conforme au régime pluvial océanique de la Seine dont les hautes eaux sont en janvier et février.

4 VARIABILITÉ DU DÉBIT SOLIDE À POSES, RÉGIME DES MATIÈRES EN SUSPENSION (MES)

Une grande partie des contaminants en traces est associé à la phase particulière (matières en suspensions) qui est souvent le vecteur principal de ces éléments dans les milieux fluviaux.

Les résultats obtenus lors de notre étude pour les matières en suspensions confirment les connaissances antérieures : les concentrations en

MES sont très variables. En périodes d'étiage, les variations de la biomasse algale, la remise en suspension des dépôts sédimentaires par la navigation, les rejets, ainsi que l'érosion du bassin donnent des variations allant de quelques milligrammes par litre à 30 ou 40 mg/l. Lors des grandes crues, le lessivage des sols du bassin ainsi que la remise en suspension des sédiments meubles du fond du fleuve, entraînent une augmentation considérable des concentrations en MES qui atteignent des valeurs de l'ordre de 200 mg/l.

Il faut noter aussi une grande dépendance entre le régime de MES et le régime du débit liquide : les concentrations en MES les plus élevées sont enregistrées lors des crues, et on observe pratiquement pour chaque pic de débit un pic de MES (fig. 2A). Cependant, il existe une différence de comportement des MES lors des deux crues principales. Lors de la crue de février 1990, le pic de MES coïncide avec le pic du débit et les concentrations en MES sont relativement constantes par tranche de débit lors de la montée de la crue et lors de la décrue (les concentrations lors de la décrue sont légèrement supérieures à celle enregistrées lors de la montée de la crue), ce qui est rarement observé dans les rivières (Meybeck, 1992). Pour la crue de janvier 1991, le pic de MES précède celui du débit, et les concentrations en MES lors de la décrue sont beaucoup plus faibles et deviennent comparables à celles observées en étiage en phase de décrue. Ceci évoque un

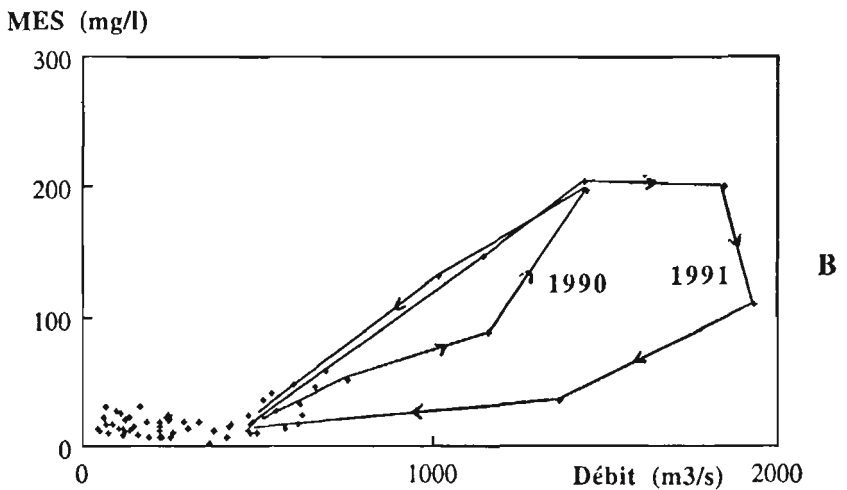
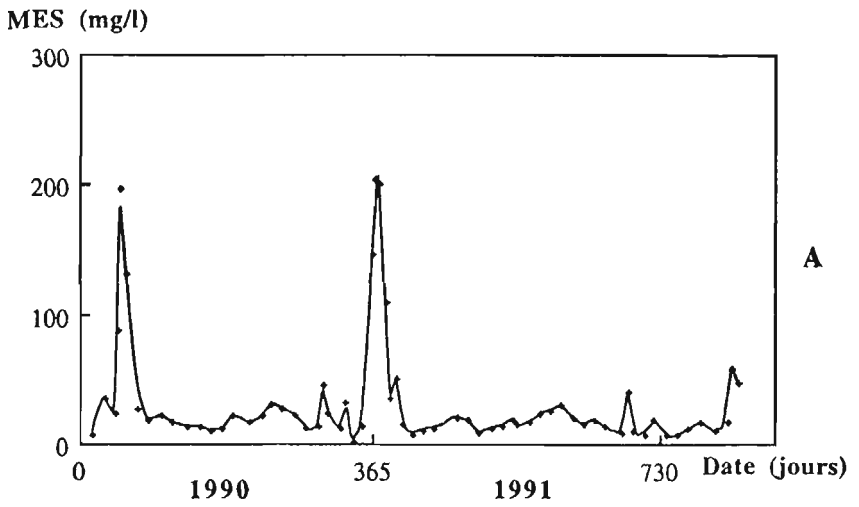


Fig. 2. – Seine à Poses, 1990-92.

Variation saisonnière des MES de janvier 1990 à mai 1992 (A).

Relation MES-débit pour la même période (B).

Fig. 2. – Seasonal variation of TSS from January 1990 to May 1992 (A).

TSS-water discharge relationship (B).

phénomène d'épuisement partiel du matériel particulaire disponible sur le bassin versant et/ou dans le lit de la rivière. Cette différence de comportement, lors des deux crues majeures, traduit le caractère hétérogène du bassin de la Seine, sur le plan de la géologie et sur celui de l'hydrologie : un nombre important d'affluents (Marne, Oise, Aube... etc.) ont des contributions respectives aux concentrations en matières en suspensions à Poses lors des crues qui varient dans le temps. La variation des concentrations en MES avec le débit hydrique est caractérisée par des cycles d'hystérésis qui sont décrits lors des deux grandes crues (fig. 2B). Ce diagramme montre qu'il faut dépasser un seuil de débit (ici de l'ordre de $500 \text{ m}^3/\text{s}$) pour avoir une

augmentation notable des concentrations en MES ; il illustre de plus la différence de comportement des MES lors des deux crues.

5 NIVEAUX DE CONTAMINATION DES EAUX DE LA SEINE

Dans la Seine à Poses, les concentrations en As, Hg et Cu dissous sont faibles et sont relativement comparables aux moyennes mondiales dans les fleuves non contaminés. Par contre, les concentrations en Cd, Pb et Zn sont largement supérieures aux moyennes mondiales (6 fois pour le Cd, 10 fois pour le Pb et 30 fois pour le Zn) (fig. 3). Les concentrations moyennes en éléments dissous pon-

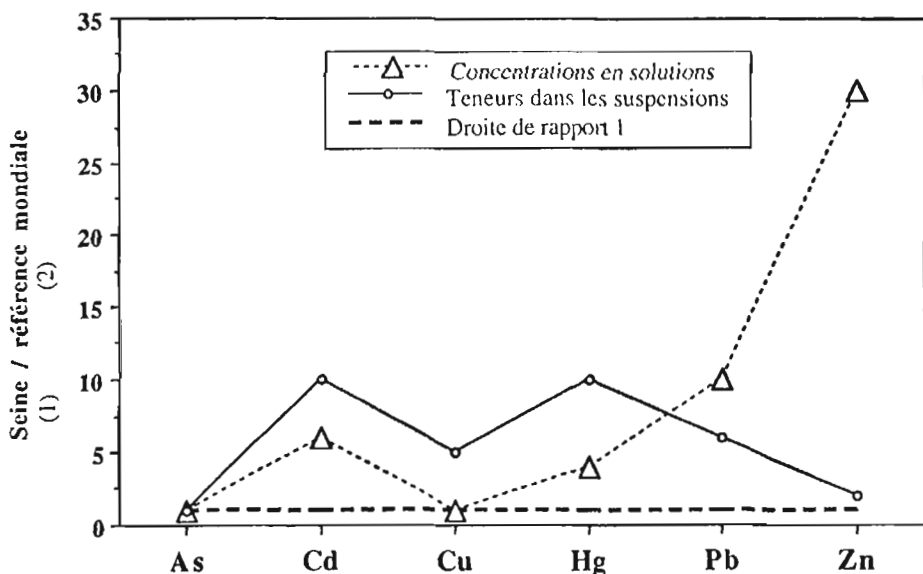


Fig. 3. – Niveau de contamination de la Seine. Rapport des concentrations moyennes et des teneurs moyennes dans les MES, dans la Seine (étude pilote) sur les concentrations moyennes et les teneurs moyennes dans les MES, dans des fleuves non pollués estimées d'après des travaux récents de Boyle, Cossa, Elbaz, Martin et Edmond ; (Meybeck, 1992).

Fig. 3. – Levels of inorganic contaminants in the Seine. Ratio of average Seine dissolved concentration and contents in suspended matter, in the Seine over global average contents in unpolluted rivers.

dérées par le débit (de janvier 1990 à mai 1992) sont (en $\mu\text{g/l}$) de : As = 0,99, Cd = 0,027, Hg = 0,003, Pb = 0,5, Cu = 1,7, et Zn = 9,2.

Les teneurs dans les MES montrent aussi des valeurs comparables aux moyennes mondiales pour l'arsenic, des teneurs relativement plus élevées pour le plomb (6 fois), le cuivre (5 fois) et le zinc (2 fois), et des teneurs très supérieures aux moyennes mondiales pour le cadmium (10 fois) et le mercure (10 fois) (fig. 3). Les teneurs moyennes dans les MES sont (en $\mu\text{g/g}$) de : As = 8,5, Cd = 4,9, Hg = 1,2, Pb = 184, Cu = 174, et Zn = 611.

Toutefois, une très grande différence peut apparaître avec les valeurs obtenues à partir des données du réseau de surveillance de la qualité de l'eau en routine. Ainsi les valeurs en solution sont parfois inférieures d'un facteur 10 (ou plus) à celles du Réseau National de Bassin (RNB) pendant les années 1980 sur la Seine. Elles sont également très inférieures à celles compilées par la CEE sur l'ensemble des fleuves européens surveillés en routine (Wei Wen Huang *et al.*, 1992).

Ces grandes différences mettent en évidence le risque élevé de contamination des échantillons lorsqu'on ne peut pas travailler en conditions ultra propres, ainsi que l'intérêt très limité d'analyser les contaminants en traces inorganiques «dissous» dans des conditions non propres tant pour suivre les tendances que pour estimer les flux (Meybeck, 1992).

Une comparaison des concentrations moyennes en phase dissoute et particulaire dans la Seine, le Rhin et le Rhône est présentée dans les figures 4A et 4B. Le Rhin est le plus contaminé pour l'ensemble des éléments sous forme dissoute; la Seine vient souvent en deuxième position sauf pour l'arsenic et le cadmium. Pour les formes particulières on retrouve en général le même ordre que pour les formes dissoutes.

6 COMPORTEMENT DES CONTAMINANTS EN TRACES DANS LA SEINE À POSES

6.1 Variations saisonnières

L'**arsenic dissous** (fig. 5A) présente un cycle saisonnier régulier déjà décrit par Michel *et al.* (1992). Les concentrations les plus faibles (de l'ordre de 1 $\mu\text{g/l}$) sont relevées en janvier, février, mars, et avril; on note ensuite une augmentation progressive jusqu'au mois d'août (concentrations maximales de l'ordre de 2 $\mu\text{g/l}$), suivie d'une diminution progressive jusqu'au mois de décembre. Lors des deux crues majeures (février 1990 et janvier 1991) une légère augmentation en arsenic dissous est observée sous forme de petits pics. Les concentrations en **arsenic particulaire** (exprimés en ng/l) (figure 5A) varient peu en étiage, où les valeurs sont inférieure aux concentrations en arsenic dissous, les concentrations sont de l'ordre de 0,1 à 0,2 $\mu\text{g/l}$. Lors des crues l'arsenic particulaire devient dominant et peut atteindre des concen-

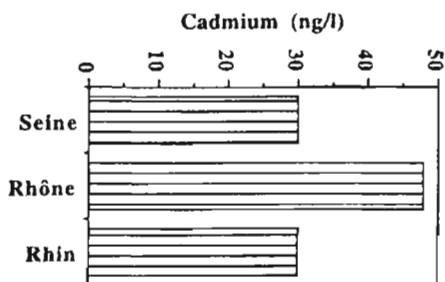
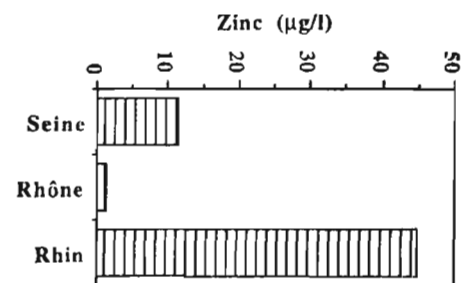
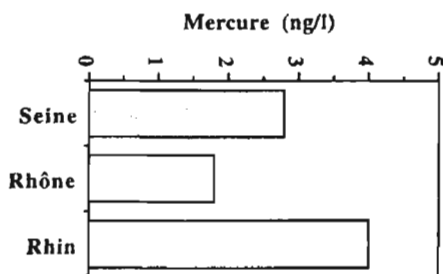
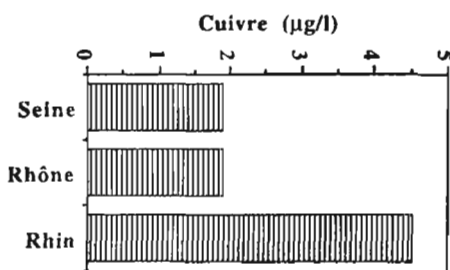
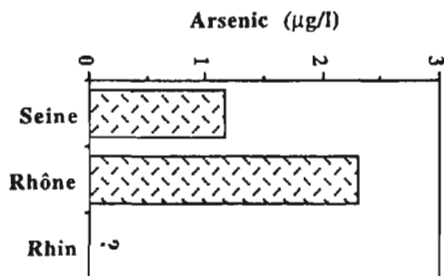
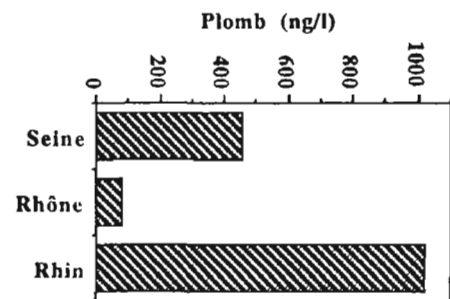


Fig. 4A. – Comparaison des concentrations moyennes en solution des métaux et arsenic dans la Seine (étude pilote), le Rhône (As : Seyler *et al.*, 1990; Hg : Cossa *et al.*, 1990; Cd, Cu et Pb : Elbaz-Poulichet, 1988; et Zn) : et le Rhin (As : Seyler, 1985; Dorten *et al.*, 1991; Cd : Valenta, 1984; Pb., Cu et Zn : Van der Weijden *et al.*, 1989).

Fig. 4A. – Comparative levels of dissolved inorganic contaminants in the Seine, the Rhône and the Rhine.

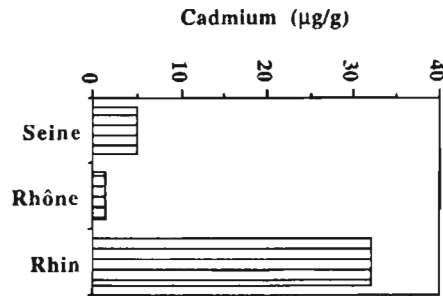
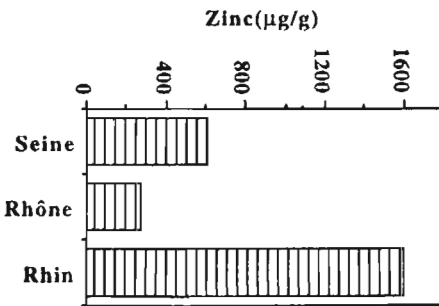
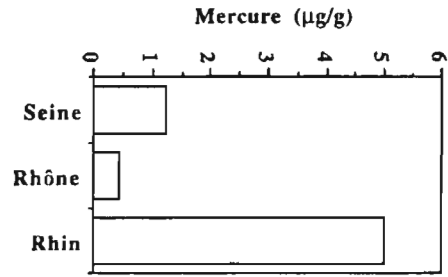
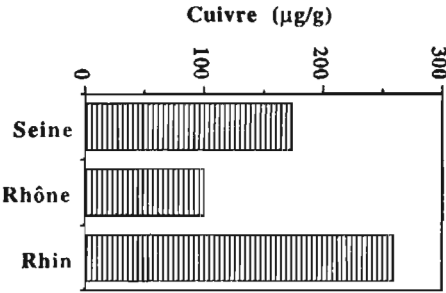
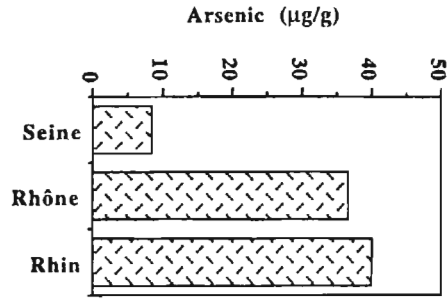
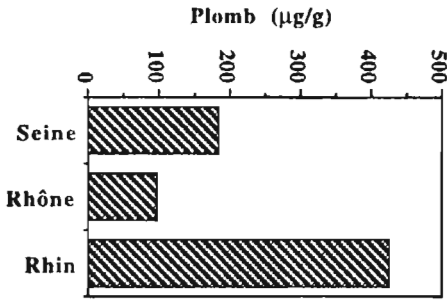


Fig. 4B. – Comparaison des teneurs en métaux et arsenic dans les matières en suspensions trouvées dans la Seine (étude pilote), le Rhône (As et Zn : Thomas et Martin, 1982 ; Hg, Cd, Pb et Cu : Elbaz-Poulichet, 1988) et le Rhin (As : Seyler, 1985 ; Hg : Van Pagee *et al.*, 1988 ; Cd, Pb, Cu et Zn : Van der Weijden *et al.*, 1989).

Fig. 4B. – Comparative levels of particulate inorganic contaminants in suspended water in the Seine, the Rhône and the Rhine.

trations de l'ordre de $2 \mu\text{g/l}$. Les teneurs en **arsenic particulaire** (fig. 6A) varient entre 6 et $14 \mu\text{g/g}$ de MES, on note une diminution importante lors des crues et également lors des pics de phytoplancton en mai et août.

Pour les métaux (fig. 5 B, C, D, E et F), au contraire de l'arsenic, les concentrations des formes particulières (exprimée en ng/l) sont toujours dominantes par rapport aux concentrations des formes dissoutes. En raison de la variabilité relativement faible des teneurs en métaux dans les particules par rapport à la variabilité des MES, les variations des concentrations des formes particulières (exprimée en ng/l) sont d'abord liées aux variations des MES. Pendant les deux grandes crues, lorsque les MES augmentent considérablement, on observe une chute importante des concentrations en Cd, Pb, Cu et Zn dissous et une chute plus faible en Hg dissous. Les teneurs dans les MES diminuent aussi considérablement. On note aussi une baisse importante des teneurs des métaux dans les MES lors des pics de phytoplancton en mai et août, ceci peut être lié à une modification dans la nature des MES qui contiennent une grande quantité de matières algales lors des poussées algales printanières et estivales.

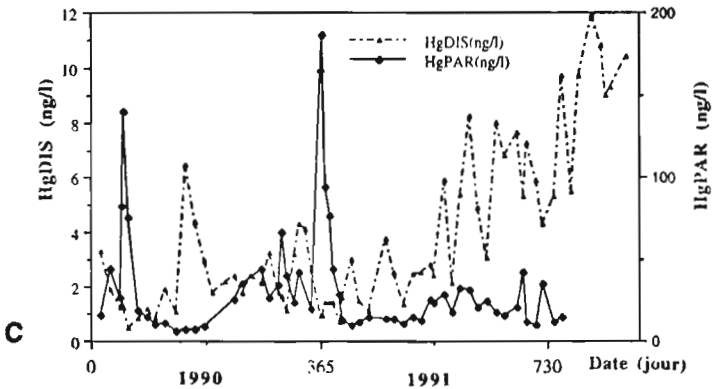
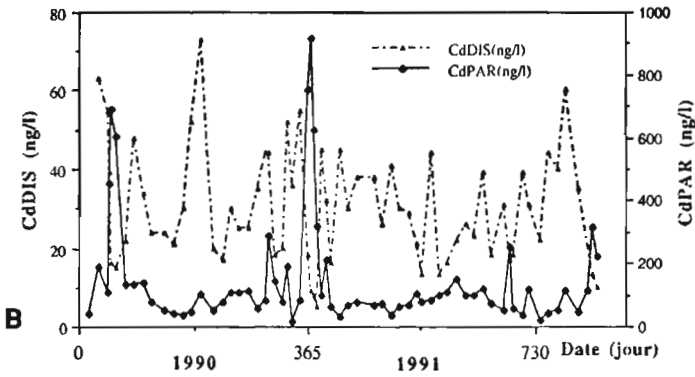
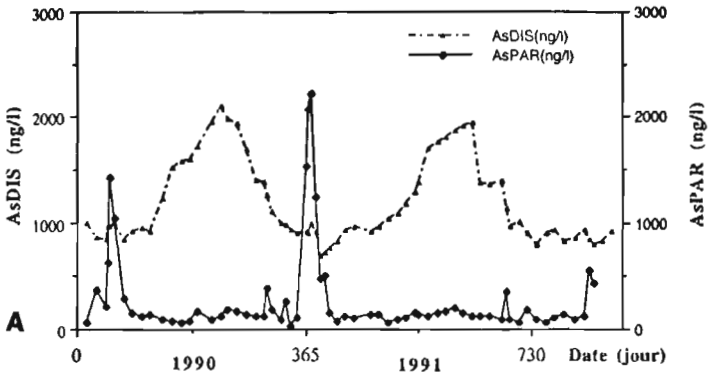
Le **cadmium dissous** varie en général de 10 à 50ng/l . Cependant deux grands pics sont observés le 10 juillet 1990 ($> 70 \text{ng/l}$) et le 12 février 1992 ($> 60 \text{ng/l}$); ces points peuvent correspondre soit à des rejet ponctuels, soit à de petites crues d'affluent

pollué. Le **cadmium particulaire** (fig. 6B) montre des teneurs dans les MES qui sont plus basses lors des crues (3 à $3,5 \mu\text{g/g}$ de MES), et présentent des variations importantes en étiage (entre 3,5 et $7 \mu\text{g/g}$).

Le **mercure dissous** présente des concentrations qui varient très peu (entre 1 et 3ng/l) de janvier 1990 à juin 1991, et on note un seul pic ($> 6 \text{ng/l}$), sans relation avec le débit, le 30 mai 1990 qui peut être lié à un rejet. Après juin 1991 on note une tendance à l'augmentation du mercure dissous qui dépasse alors les 10ng/l pendant les premiers mois de l'année 1992. Les teneurs en **mercure particulaire** dans les MES (fig. 6C) diminuent lors des grandes crues ($0,5 \mu\text{g/g}$ de MES) et les teneurs maximales sont enregistrées le 10 octobre 1990 et le 23 octobre 1991 ($> 2,4 \mu\text{g/g}$).

Le **plomb dissous** présente des concentrations qui varient entre des valeurs minimales de l'ordre de 150 à 200ng/l , et des valeurs élevées de l'ordre de $1\,000 \text{ng/l}$. En périodes printanières et estivales les variations en plomb dissous sont anticorrélées aux variations des pigments totaux, et en dehors de ces périodes on note une dilution importantes lors des grandes crues. Les teneurs en **plomb particulaires** diminuent lors des crues (teneurs de l'ordre de $100 \mu\text{g/g}$ de MES), en étiage on note des variations comparables aux variations du plomb dissous.

Le **cuivre dissous** présente des concentrations qui varient entre des valeurs minimales de l'ordre de 500



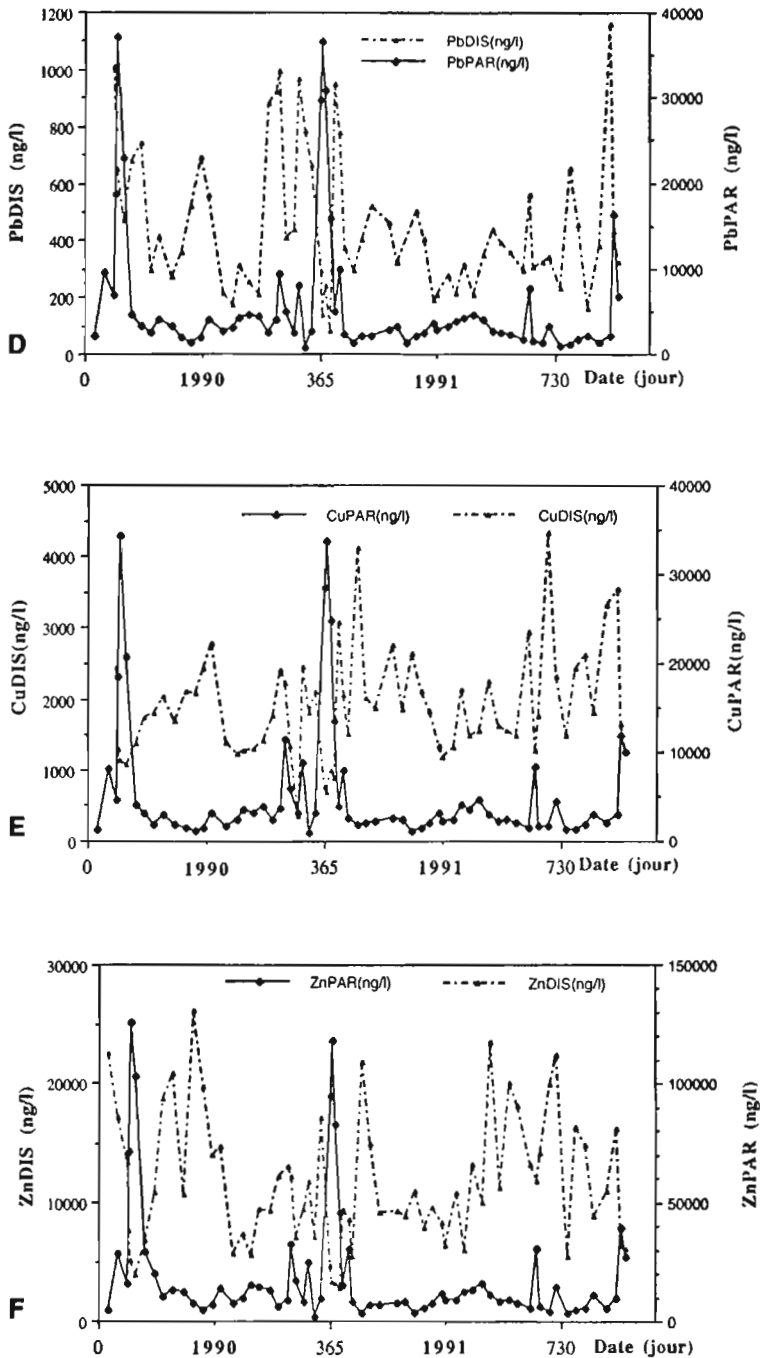


Fig. 5. – Seine à Poses, 1990-92.

Évolution saisonnière des concentrations en arsenic et en métaux.

DIS : concentration en phase dissoute (en ng/l).

PAR : concentration en phase particulaire exprimée (en ng/l).

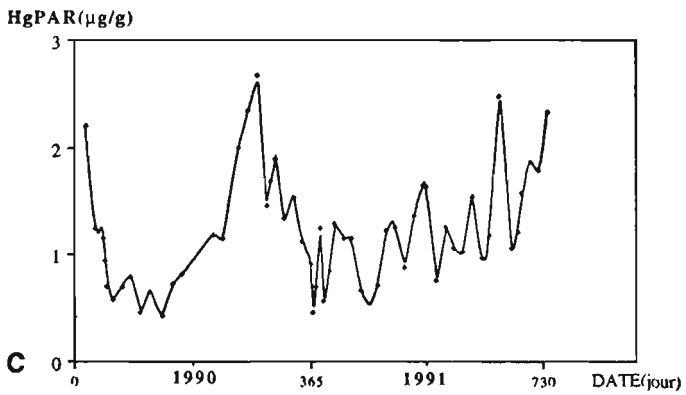
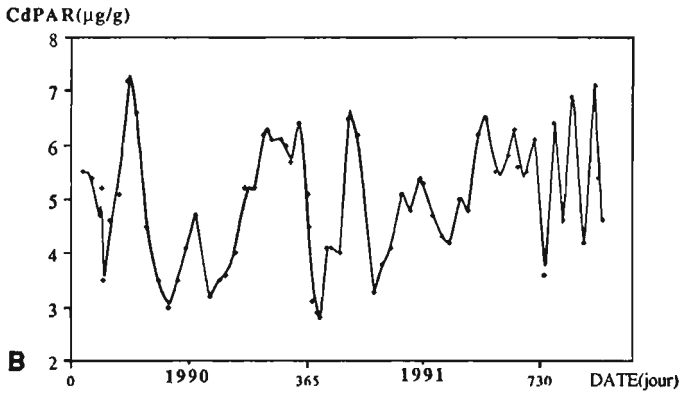
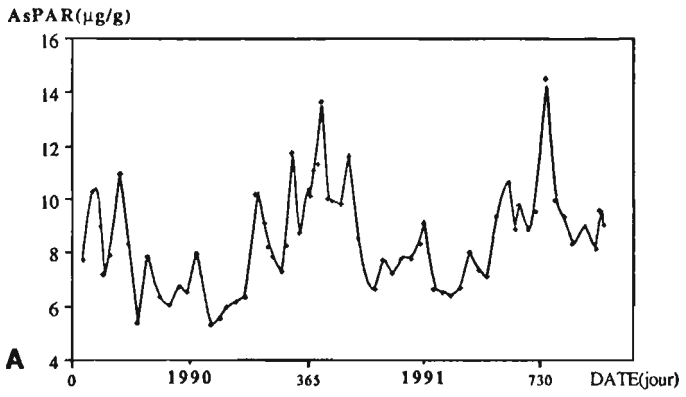
A : arsenic, B : cadmium, C : mercure, D : plomb, E : cuivre, F : zinc.

Fig. 5. – Seasonal variation of inorganic contaminants in the Seine water.

DIS: dissolved concentrations (ng/l).

PAR: contribution of the particulate phase to the total concentration (ng/l).

A: arsenic, B: cadmium, C: mercure, D: plomb, E: cuivre, F: zinc.



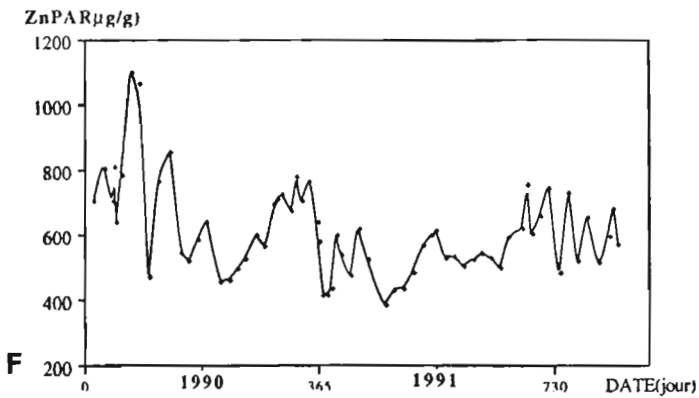
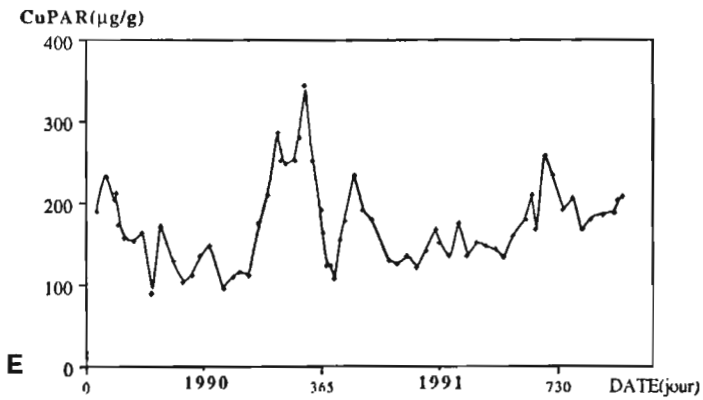
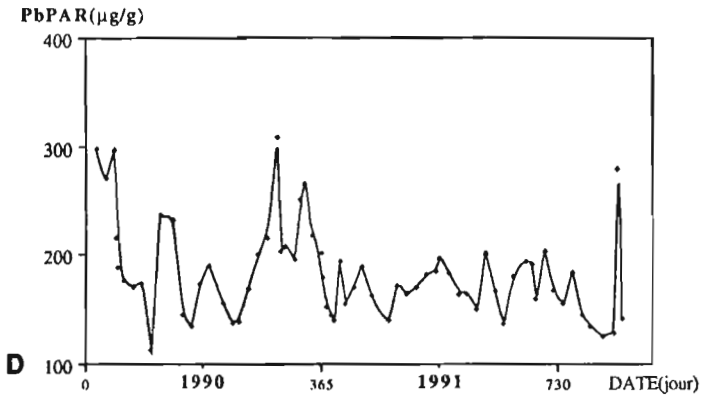


Fig. 6. – Seine à Poses, 1990-92.

Évolution saisonnière des teneurs en arsenic et en métaux dans les matières en suspension (en $\mu\text{g/g}$).

Fig. 6. – Seasonal variation of inorganic contaminants contents in suspended water.

à 1 000 ng/l et des valeurs maximales de l'ordre de 4 000 ng/l. Les variations sont liées aux grandes crues qui s'accompagnent d'une diminution des concentrations. En étiage, un effet du phytoplancton en période printanière et estivale est perceptible, il se traduit par certaines variations des concentrations du cuivre dissous anticorrelées aux variations des concentrations en pigments totaux. Les teneurs en **cuivre particulaire** dans les MES varient comme le plomb en diminuant lors des crues. Ces teneurs varient entre des valeurs de l'ordre de 100 µg/g et des valeurs qui dépassent les 300 µg/g.

Le **zinc dissous** montre des concentrations variants de 3 000 ng/l à 26 000 ng/l. On enregistre des diminutions considérables lors des grandes crues (dilutions) et des variations plus ou moins importantes en étiage, marquées par des périodes où le zinc dissous devient plus dominant que le particulaire. Les teneurs en **zinc particulaire** dans les MES (400 à 1 000 (µg/g)) présentent aussi des variations comparables à celles observées pour le plomb et le cuivre.

6.2 Comportement des métaux et de l'arsenic avec le débit

L'**arsenic dissous** montre une relation de dilution claire avec le débit (fig. 7A). Cette relation de dilution s'exprime aussi par la variation saisonnière qui montre une augmentation progressive des concentrations en arsenic dissous de janvier à août suivi d'une diminution progressive de

août à décembre (août : basse eaux, décembre et janvier : hautes eaux). Les teneurs en arsenic particulaire dans les MES ne montrent pas une relation nette avec le débit (fig. 7B).

Pour les métaux étudiés les relations des formes dissoutes avec le débit (fig. 7A) montrent des nuages de points dispersés et, en général, des variations lors des crues du même ordre que les variations observées en périodes d'étiages. Les **teneurs en métaux particulaires** (fig. 7B) montrent une augmentation avec le débit pour les débits < 500 m³/s; et on assiste à une diminution progressive des teneurs de ces métaux dans les MES lorsque le débit dépasse 500 m³/s.

Pour le **mercure dissous** deux nuages de points se distinguent (fig. 7A) :

- un groupe variant entre 1 et 4 ng/l de mercure dissous et montrant une légère dilution lors des grandes crues et qui correspond à des données antérieures à août 1991, les concentrations sont restées constantes entre 1 et 2 ng/l pour les débits supérieures à 500 m³/s.

- un groupe montrant des concentrations variables entre 4 et 12 ng/l et qui correspond à des données depuis août 1991 jusqu'à la fin de cette étude en mai 1992. L'examen de la chronique des concentrations en mercure dissous montre que l'augmentation des concentrations depuis août 1991 s'est faite progressivement et elle a atteint le maximum entre 10 et 12 ng/l en avril et mai 1992. Ceci peut correspondre à des rejets ponc-

tuels dans la Seine, mais la possibilité d'une contamination des échantillons lors des analyses reste toutefois une hypothèse à évaluer.

Les teneurs en **mercure particulaire** avec les MES montrent des variations comparables à ce qui a été décrit pour le mercure dissous (fig. 7B).

7 DISCUSSION ET CONCLUSIONS

7.1 Coefficient de distribution entre la phase particulaire et la phase dissoute des contaminants en traces inorganiques

Le coefficient de distribution entre la phase particulaire et la phase dissoute (K_d) est donné par la formule ci dessous. Pour chaque élément, K_d est calculé pour chaque échantillon.

$$K_d = \frac{\text{élément particulaire (ng/g de MES)}}{\text{élément dissous (ng/g d'eau)}}$$

Les valeurs obtenues pour ces coefficients de distribution sur les données de l'étude pilote sont très semblables à ceux obtenues par d'autres auteurs sur les grands fleuves. On note pour l'étude pilote les valeurs moyennes suivantes en log (décimal) K_d : (As = 3,91, Cd = 5,3, Hg = 5,74, Pb = 5,7, Cu = 5,04, Zn = 4,83). Trefry *et al.* (1985) avancent des valeurs similaire sur le Mississippi avec des log K_d de : Cd = 4,62, Pb = 5,6 et Cu = 4,23).

7.2 Typologie des contaminants en traces inorganiques

Le tableau I récapitule l'ensemble des résultats concernant les niveaux et les comportements des contami-

Tableau I. – Typologie des comportements des contaminants en traces dans la Seine à Poses, 1990-92.

(1) supérieur aux moyennes mondiales : (0) 0 à 2 fois, (+) 2 à 9 fois, (++) ≥ 10 fois, NS : non significatif. (2) moyenne des log (décimaux) des K_D .

Table I. – Behaviour types of inorganic contaminants.

(1) exceeding world average : (0) 0 à 2 times, (+) 2 à 9 times, (++) ≥ 10 fois. NS : non significant. (2) mean of log K_D .

		As	Hg	Cd	Pb	Cu	Zn
Facteur de pollution (1)	dissoute	(0)	(+)	(+)	(++)	(0)	(++)
	particulaire	(0)	(++)	(++)	(+)	(+)	(+)
K_D (2)		3,91	5,74	5,3	5,7	5,04	4,83
relation avec le débit des métaux:	dissous	Dilution	Dilution	NS			
	particulaires		Dilution	augmentation des teneurs dans les particules jusqu'à 500 m3/s puis dilution par les forts débits			
relation MES-teneurs dans les particules		Diminution des teneurs des différents éléments quand les MES augmentent lors des crues					
Remarques		non adsorbé	peu adsorbé	adsorption sur les MES lors des crues			

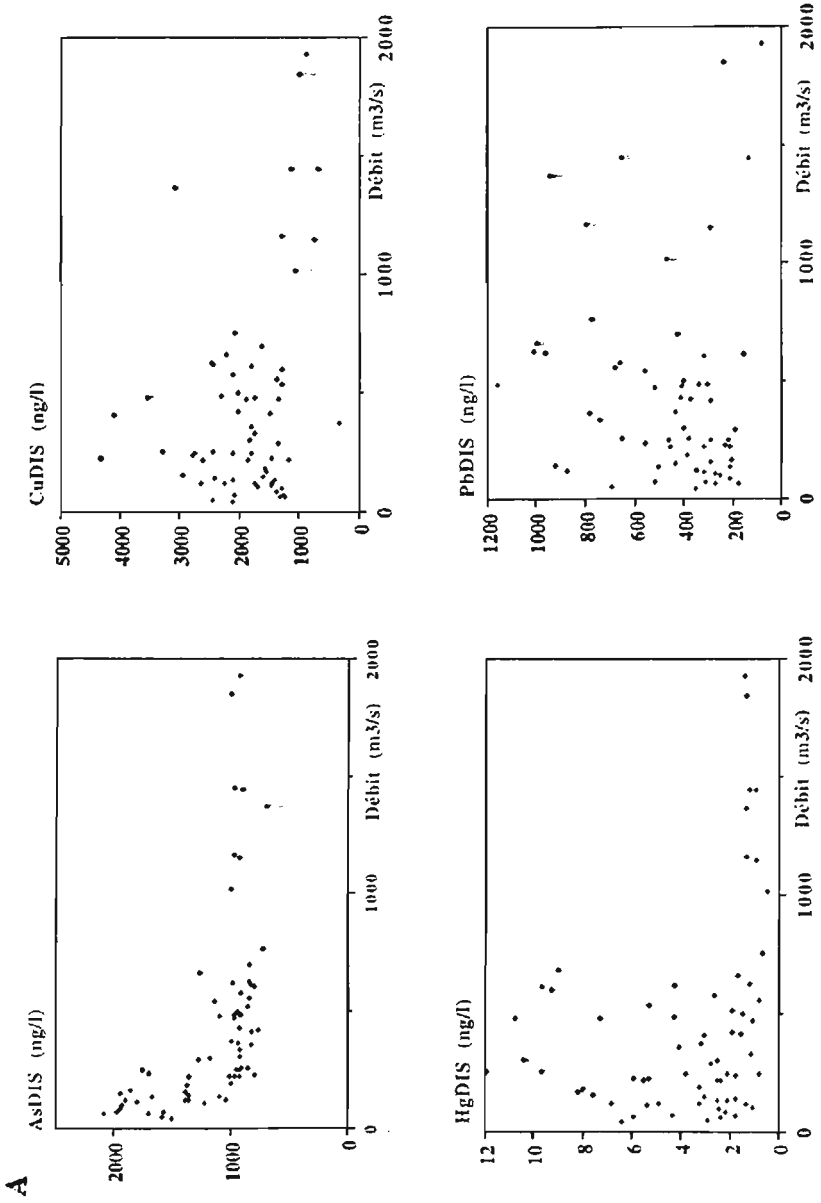


Fig. 7. – Seine à Poses, 1990-92.

A. Variations des concentrations en As, Hg, Cu et Pb dissous en fonction du débit.

Fig. 7. – A : variation of dissolved As, Hg, Cu and Pb with river discharge.

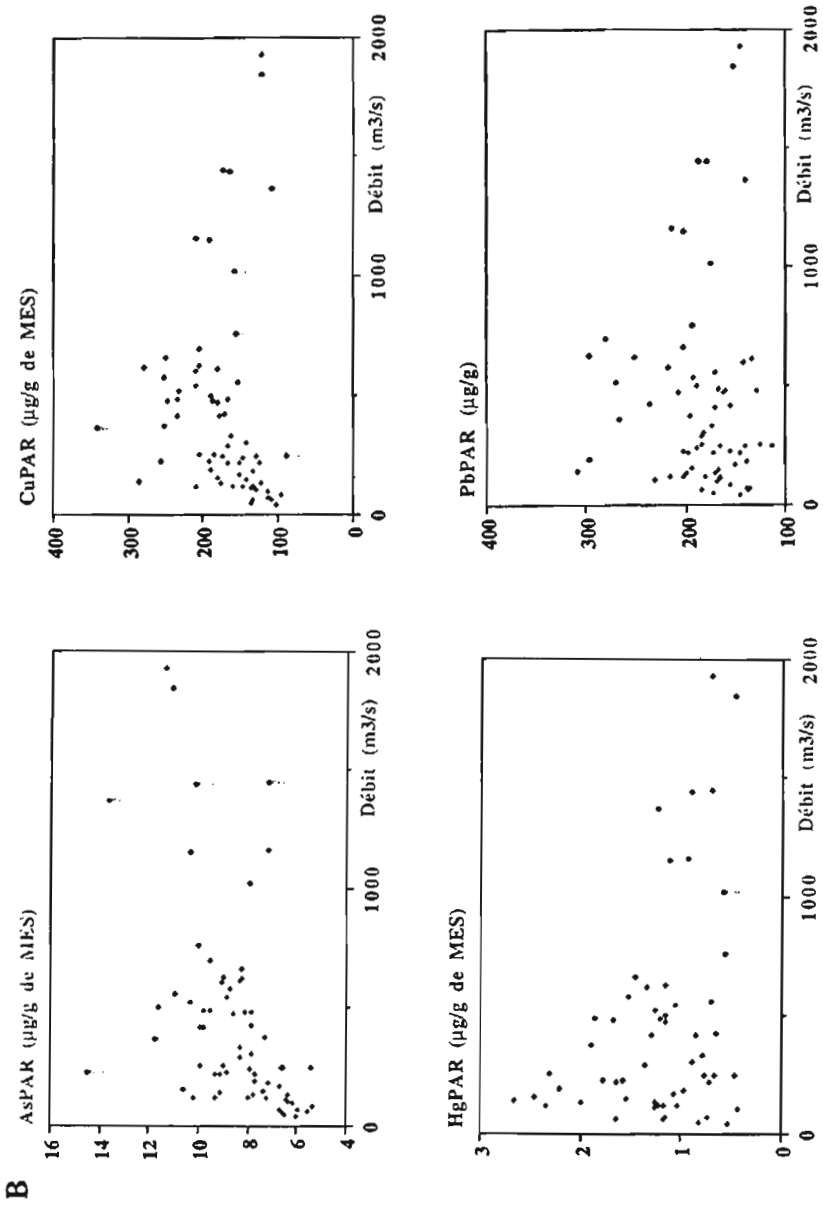


Fig. 7. – Seine à Poses, 1990-92.

B : Variations des teneurs en As, Hg, Cu et Pb dans les suspensions en fonction du débit.

Fig. 7. – B : variation of As, Hg, Cu and Pb particulate content with river discharge.

nants en traces dans la Seine à Poses.

Pendant la période 1990-1992 la Seine à Poses présente des niveaux élevés en Hg, Cd, Pb, et Zn qui traduisent une forte contamination identifiable dans la phase dissoute ou particulaire. Le zinc et le plomb présentent une concentration plus importante en phase dissoute alors que le mercure est plus concentré en phase particulaire. Les concentrations en As et Cu ne sont en revanche pas très différentes des niveaux non contaminés.

Le comportement de ces contaminants en traces est très dépendant de la variation du débit liquide, et du débit solide (MES).

L'étude des variations saisonnières et des variations de ces éléments avec le débit et avec les MES a permis de mettre en évidence trois groupements de comportements différents :

— l'arsenic dissous présente un cycle saisonnier régulier, ainsi qu'une nette relation de dilution avec le débit. la phase particulaire domine seulement lors des crues et on ne note pas de phénomène d'adsorption sur les MES.

— le mercure dissous présente une légère dilution avec le débit, la phase particulaire est toujours prédominante. Lors des crues on note une adsorption du mercure dissous sur les MES. A partir de juin 1991 on observe une tendance à l'augmentation des concentrations en mercure dissous pouvant être liée à des rejets ponctuels dans la Seine.

— Pour les autres métaux (Cd, Cu, Pb et Zn), la phase particulaire est toujours dominante. Lors des

crues, la phase dissoute de ces métaux s'adsorbe considérablement sur les particules de MES.

Il faut noter aussi que chaque métal subit deux types de variations au cours de l'année : une variation en étiage correspondant à des débits inférieurs à $500 \text{ m}^3/\text{s}$; et une variation lors des crues correspondant à des débits supérieurs à $500 \text{ m}^3/\text{s}$.

La quantification des apports par la Seine en ces contaminants inorganiques doit donc prendre en compte ces variations. le choix d'une méthode de calcul de flux doit prendre en considération toutes les causes des variations temporelles de l'élément ainsi que les relations avec le débit et les MES.

7.3 Evaluations des flux des polluants

Malgré une légère dilution des concentrations en solution lors des crues et une chute modérée des teneurs en arsenic et en métaux dans les suspensions lorsque les MES augmentent, les flux des métaux et d'arsenic augmentent nettement avec le débit (fig. 8 A et B), Les raisons en sont les suivantes : (i) le débit varie de plus d'un ordre de grandeur ($100 \leq Q \leq 2\,000 \text{ m}^3/\text{s}$) de même que les MES ($20 \leq \text{MES} \leq 200 \text{ mg/l}$) pour la période de l'étude. (ii) les concentrations en solution et les teneurs dans la matière particulaire ne sont diluées que d'un facteur 3 à 5 au plus pour la même période. (iii) les MES augmentent avec le débit : les flux des MES varient ainsi de 2 à 400 kg/s entre les étiages et les crues. (iv) les

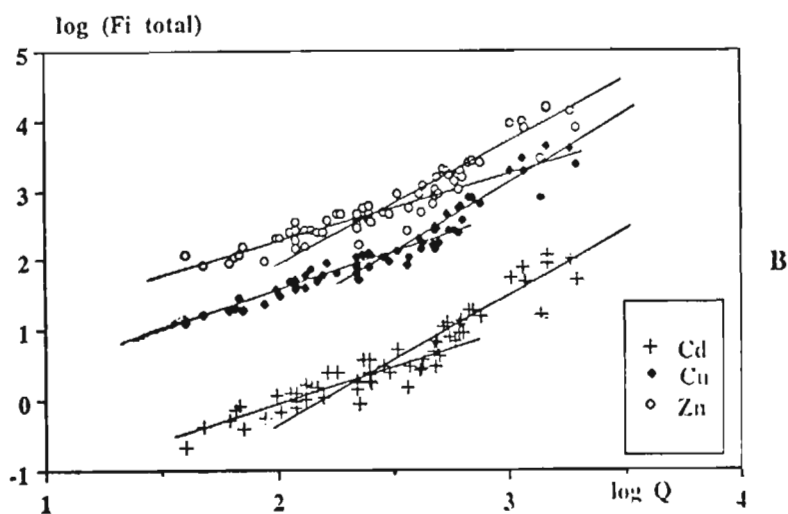
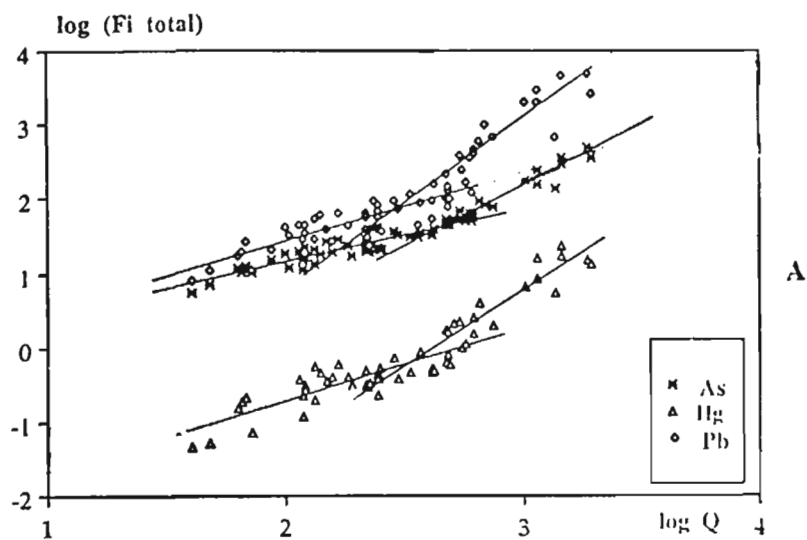


Fig. 8. — Seine à Poses, 1990-92.

Variation du flux instantané total ((dissous + particulaire) (Kg/s)) (en log Fi) en fonction du débit (m^3/s) (en log Q). (A) : As, Hg, et Pb ; (B) : Cd, Cu et Zn.

Fig. 8. — Instantaneous total contaminant flux Fi vs river discharge Q, both in log scale. (A): As, Hg et Pb; (B): Cd, Cu et Zn.

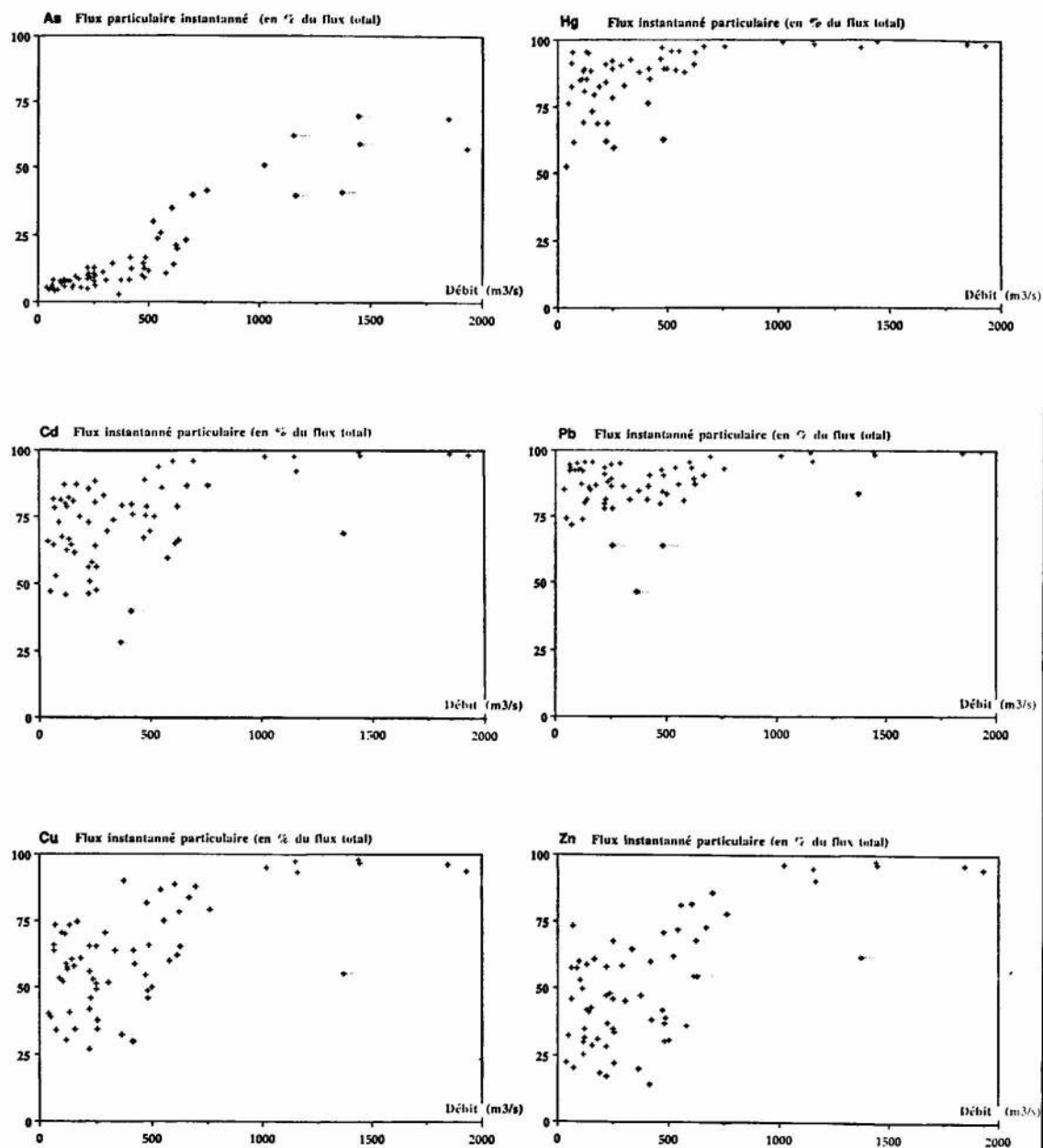


Fig. 9. — Seine, Poses amont, 90-92.

Variation du flux instantané de la phase particulaire (exprimé en % du flux instantané total) de l'arsenic et des métaux en fonction du débit.

Fig. 9. — Instantaneous flux of particulate contaminant, expressed in % of total flux, vs river discharge Q.

métaux sont essentiellement liés à la matière particulaire. L'essentiel des flux se situe donc lors des crues. Ces graphiques montrent aussi que pour chaque élément on peut distinguer deux droites de régression avec une coupure à un débit de l'ordre de $500 \text{ m}^3/\text{s}$: la première regroupant les valeurs observées en étiage (MES autochtones) et la deuxième les valeurs enregistrées lors des crues (apport de MES allochtones).

Lorsqu'on représente la proportion (en %) du flux de métaux et d'arsenic transportés sous forme particulaire, par rapport au transport total (dissous + particulaire), on remarque que cette proportion augmente lors des crues pour les raisons citées plus haut, particulièrement pour les éléments les plus associés aux matières en suspension (Hg et Pb) (fig. 9). Ces graphiques montrent aussi que la proportion du flux particulaire du Hg, Cd et Pb est toujours supérieure à 50 %, alors que pour le Cu et le Zn cette proportion ne dépasse les 50 % que lorsque le débit devient supérieur à $500 \text{ m}^3/\text{s}$. La proportion du flux particulaire en As par contre ne dépasse les 50 % que lorsque le débit dépasse les $1\,000 \text{ m}^3/\text{s}$. De plus, on note de très bonnes corrélations entre les flux de MES et flux de ces contaminants (avec des coefficients de corrélations toujours $R \geq 0,9$).

La surveillance des crues, même pour une rivière peu turbide comme la Seine, est donc une priorité pour l'établissement des bilans d'apports de métaux et d'arsenic au milieu marin. Il convient donc de baser l'échan-

tillonnage non plus sur des intervalles de temps fixés au préalable, ce qui se pratique depuis 25 ans dans le réseau de la surveillance, mais bien sur la distribution temporelle des volumes d'eau écoulés, voire, dans la mesure du possible, sur les flux de matière particulaire passés à la station. Ce dernier point requiert bien sûr une surveillance quasi journalière des MES, complètement absente des réseaux actuels en France.

REMERCIEMENTS

Ce travail a bénéficié du soutien financier de l'Agence de l'Eau Seine Normandie et du Ministère Français de l'Environnement. Il a été réalisé en collaboration avec le Service de la Navigation de la Seine (SNS) et le Laboratoire Municipal et Régional de Rouen (LMRR). Nous sommes particulièrement redevables à : A. Ficht (SNS), M. Berthois et A. Lenormand (LMRR) ainsi qu'à B. Averty, J. Sanjuan et B. Bombled (IFREMER), pour leur aide sur le terrain et au laboratoire.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Bombled B. & Cossa D., 1992. Etude pilote des apports en contaminants par la Seine : niveau de contamination, variations saisonnières et flux des éléments en traces à Poses en 1990-1991. Rapport interne IFREMER, Labo. de chimie des contaminants et modélisation, DEL/CCM, Sept 1992, 34 p., Annexes.
- Cossa D. & Lucon M., 1990. Etude pilote des apports en contaminants par la Seine. Rapport d'avancement n° 1. Rapport interne IFREMER, Labo. de

- chimie des contaminants et modélisation, DEL/CCM, Octobre 1990, 7 p.
- Cossa D., Meybeck M., Idlafkih Z., & Bormbled B., 1994. Etude pilote des apports en contaminants par la Seine, Rapport Final, IFREMER-ME-AESN. 67 pages et annexes.
- Dorten W.S., Elbaz-Poulichet F., Mart L. & Martin J.M., 1991. Reassessment of the river input of trace metal into the mediterranean sea. *Ambio*, 20, 2-6.
- Elbaz-Poulichet F., 1988. Apport fluviaux et estuariens de plomb, cadmium et cuivre aux océans, comparaisons avec l'apport atmosphérique. Thèse de doctorat de l'Université Paris VI, 210 p annexes.
- Huang Wei Wen, Giannoni A. & Meybeck M., 1992. Etablissement des flux polluants. Chapitre 7 : Surveillance des flux des micropolluants inorganiques. Rapport interne Agence de l'Eau Seine-Normandie. 61 p annexes.
- Meybeck M., 1992. Etablissement des flux polluants. Rapport inter-Agences. Agences de l'Eau.
- Michel P., 1993. L'Arsenic en milieu marin. *Repère Océan*, 4. IFREMER, SDP, BREST. 62 p.
- Michel P., Averty B. & Colandini V., 1992. Improvement in Arsenic speciation using Hybrid Generation and Atomic Absorption Spectrometry. *Microchim. Acta*, 109 : 35-38.
- Seyler P., 1985. Formes chimiques et comportement de l'arsenic en milieu estuarien. Thèse de doctorat de l'Université Paris VI. 194 p annexes.
- Seyler P. & Martin J.M., 1990. Arsenic and selenium in pristine river-estuarine system : the Krka (Yougoslavia). *Mar. Chem.*, 34 :137-151.
- Thomas A.J. & Martin J.M., 1982. Chemical Composition of River Suspended Sediment : Yangtze, Mackenzie, Indus, Orinoco, Parana, and French Rivers (Seine, Loire, Garonne, Dordogne, Rhône). *Mitt. Geol.-Paläont. Inst. Univ. Hamburg*, Mai 1982, p. 555-564.
- Trefry J.M., Nelsen T.A., Trocine R.P., Metz S. & Vetter T.W., 1985. Trace metal fluxes through the mississippi river delta system. ICES, Symposium on contaminant fluxes through the coastal zone, Nantes, France.
- Valenta P., Simoes-Goncalves M.L.S. & Sugawara M., 1984. Voltametric studies on the speciation of Cd and Zn by amino acids in sea water. in *Complexation of traces metals in natural water*. C. J. M. Kramer and J. C. Duinker Martinus Nijhoff Publishers eds. : 357-365.
- Van der Weijden C.H. & Middelburg M., 1989. Hydrogeochemistry of the river Rhine. *Wat. Res.*, 10 : 1247-1266.
- Van Pagee J.A., 1988. Mathematical modelling as a tool for assessment of North sea pollution. in *Pollution of the North sea* Salomons and al. Springer Verlag ed.
- Xiao Ming Z., 1989. Comportements biogéochimiques du selenium et de l'arsenic dans les milieux fluviaux, estuariens et marins. Thèse de doctorat de l'Université Paris VI. 192 p.