

Détermination des concentrations en métaux labiles et dissous dans la Marne et ses affluents durant un épisode de temps de pluie

Yoann Louis ^a, Gilles Varrault*^a, Cindy Priadi ^b, Sophie Ayrault ^b, Mohammed Saad ^a et Florent Leroy ^a

^a LEESU (ex Cereve), Université Paris Est, AgroParisTech, 61 avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex

^b LSCE -Vallée, Bât. 12, avenue de la Terrasse, F-91198 Gif-sur-Yvette Cedex

*personne à contacter : varrault@univ-paris12.fr

1 Introduction

Lors d'un épisode de temps de pluie, des rejets urbains de temps de pluie (RUTP) peuvent survenir. Ils sont constitués de l'ensemble des eaux rejetées par (i) les installations d'épuration (mélange d'eaux usées et d'eaux pluviales traitées), par (ii) les déversoirs d'orage (mélange d'eaux usées et d'eaux pluviales non traitées), ainsi que par (iii) les exutoires pluviaux (eaux pluviales généralement non traitées), pendant un événement pluvieux et la période de temps qui lui succède, le système d'assainissement n'ayant pas encore retrouvé un fonctionnement nominal de temps sec (Chocat, 1997). Ces RUTP sont généralement riches en micropolluants métalliques et organiques provenant de la pollution atmosphérique, du lessivage des dépôts de temps sec et des retombées sèches accumulées sur les bassins versants et de l'érosion des matériaux urbains (Garnaud, 1999 ; Chebbo et Gromaire 2004 ;). Ces contaminants peuvent entraîner des effets toxiques chroniques affectant les populations animales. La pollution bactériologique peut quant à elle entraîner des risques sanitaires (cas de baignade notamment).

Concernant l'impact des micropolluants métalliques, il est généralement admis que le paramètre explicatif de la biodisponibilité d'une solution métallique est la concentration en métal ionique libre (dissous et non complexé) (Morel, 1983 ; Brown et Markich, 2000) sauf exceptions notoires (e.g. le méthyl-mercure, les complexes de la glycine). La détermination de la concentration en métal libre dans les cours d'eau étant extrêmement délicate d'un point de vue analytique, la pratique générale en sciences de l'environnement est de s'intéresser à la concentration en métal labile dont la détermination reste délicate mais est rendue possible grâce à l'utilisation de certains outils analytiques, la DGT (Davison et Zhang, 1994) et les techniques électrochimiques notamment (Buffle, 1988). Le métal labile représente la somme du métal libre et du métal faiblement lié à des ligands minéraux et organiques. Ce métal étant faiblement lié, il est susceptible de redevenir libre et donc biodisponible à court terme. C'est pourquoi nous nous intéressons à la concentration du métal labile afin d'estimer la concentration de métal potentiellement biodisponible.

Dans le cadre du Piren-Seine, une campagne de temps de pluie a été menée en octobre 2009 pour tenter de mettre en évidence l'impact des RUTP sur la qualité chimique et microbiologique de la marne sur le secteur *Trilbardou-Charentonneau*. Ces résultats seront présentés et interprétés dans un rapport qui sera finalisé en 2011. Dans le cadre de ce rapport, nous présentons les premiers résultats obtenus avec une nouvelle méthodologie nous permettant de réaliser une détermination rapide et simple de la concentration en métal labile dissous en solution. Les concentrations en métaux dissous totaux sont également présentées.

2 Méthodologie

2.1 L'évènement pluvieux

L'évènement pluvieux considéré a eu lieu le 5 octobre 2009 (cf. Annexe). L'évènement est assez important avec une hauteur d'eau précipitée, variable à l'échelle de l'est parisien, de 13 mm à Toussus le Noble, 13 mm à Melun et 17 mm à Paris. Afin de pouvoir présenter par la suite nos données en fonction du temps, il a été estimé un temps initial (le 5/10/09 à 9h30 : « temps 0 ») qui correspond approximativement au début de

l'évènement pluvieux.

2.2 Le débit de la Marne

Le débit observé sur la Marne, et notamment à la station de *Gournay* qui se situe approximativement au centre de notre zone de prélèvements, varie considérablement de manière importante à partir du 3 octobre (cf. Figure 1). En effet les débits mesurés passent d'environ $40 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ à plus de $80 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (débits mesurés à l'aide de la station ultrason de *Gournay*). Notons toutefois que durant cette campagne de temps de pluie, des mises en chômage de plusieurs ouvrages de navigation en amont et en aval du secteur échantillonné sur la Marne ont eu lieu avec un impact notable sur le débit mesuré à partir du 3 octobre 2009. Ainsi qu'en atteste le débit stable mesuré à la station de Châlons-en-Champagne, ces variations de débits ne sont pas dues à une lâchure de barrage sur la partie amont. Au début de l'évènement pluvieux (5 octobre à 9h30) le débit mesuré à Gournay est de l'ordre de $72 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ pour passer quelques heures plus tard à une valeur maximale de $83 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. La contribution du ruissellement au débit de la Marne à *Gournay* semble donc relativement faible comme cela sera confirmé par les mesures de conductivité effectuées pendant l'évènement pluvieux et par temps sec. En effet, dans le cadre de ce travail, deux campagnes de temps sec ont été menées les 23 et 29 septembre 2009 avec des débits respectifs de $46 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et $43 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ sans perturbations dues aux mises en chômage d'ouvrages de navigation.

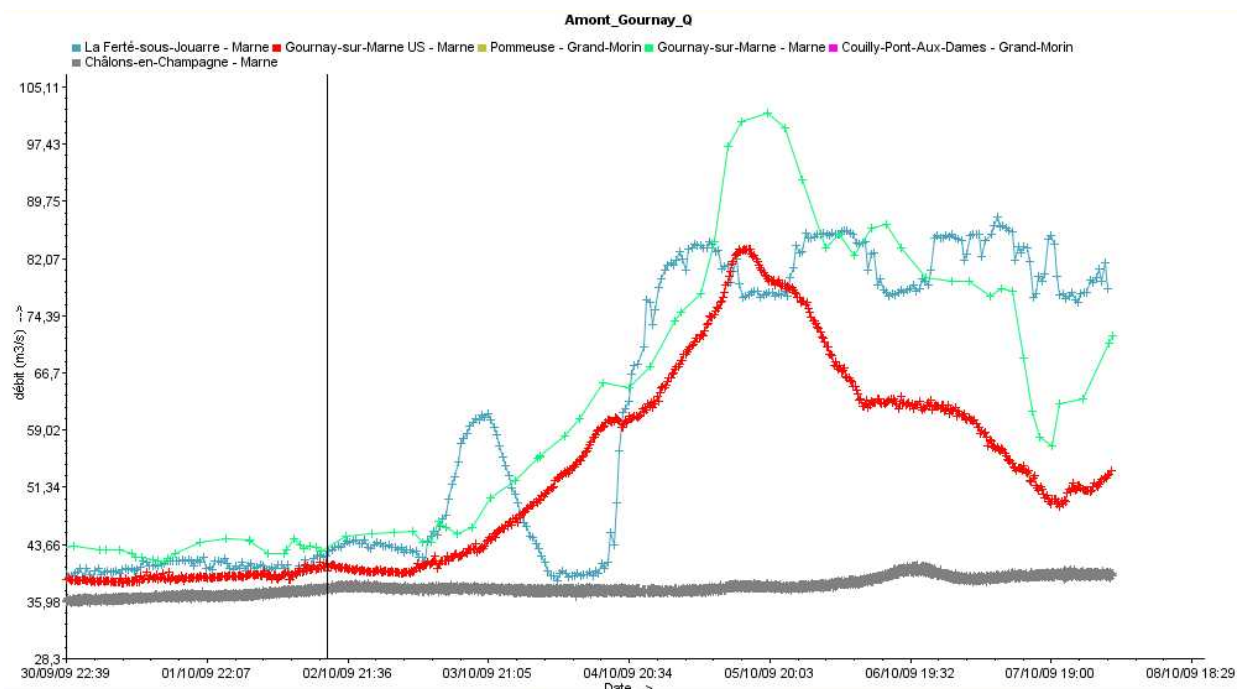


Figure 1: débits mesurés sur différentes stations de la Marne et du Grand-Morin entre le 30 septembre 2009 et le 8 octobre 2009.

Les données obtenues sur les stations « Marne » lors de cet épisode pluvieux ont donc été influencées par ces mises en chômage de biefs. Afin d'interpréter nos résultats de manière approfondie, dans le rapport à venir en 2011, il sera donc nécessaire d'en tenir compte. Nous faisons l'hypothèse que ces mises en chômage n'ont pas eu d'impact sur le fonctionnement hydrologique des trois affluents étudiés et dont les concentrations en métaux labiles et dissous sont également présentées dans ce rapport.

2.3 Les campagnes d'échantillonnage

Dates et sites de prélèvements:

Pour ces campagnes de temps sec et de temps de pluie, 8 sites ont été échantillonnés (Figure 2).

Cinq sur la Marne, il s'agit de l'amont à l'aval des sites de *Trilbardou*, *Chalifert*, *Gournay*, *Champigny* et *Charentonneau*, ce dernier étant situé juste avant la confluence Seine-Marne.

Trois affluents ont également été échantillonnés, il s'agit de :

- *La Beuvronne* : affluent rive droite de la Marne, le point de confluence est situé entre *Trilbardou* et

Chalifert

- *Le ru de Gondoire*: affluent rive gauche de la Marne, le point de confluence est situé entre *Chalifert* et *Gournay*
- *Le ru de Morbras* : affluent rive gauche de la Marne, le point de confluence est situé entre *Champigny* et *Charentonneau*

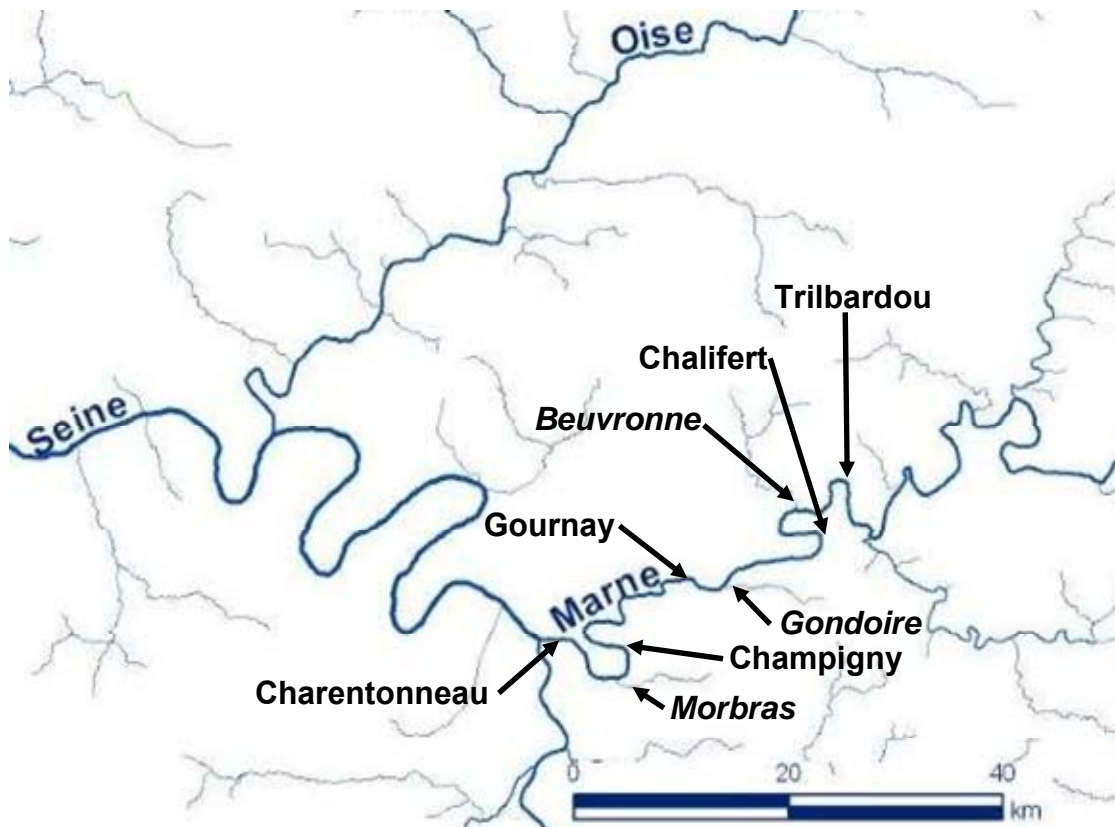


Figure 2 : Sites de prélèvements situés sur la Marne et ses affluents (en italique), campagne PIREN-SEINE 2009.

Deux campagnes de prélèvement par temps sec ont été réalisées les 23 et 29 septembre 2009, afin d'obtenir des valeurs de concentrations en métaux dissous totaux et dissous labiles de références. Les prélèvements ont été effectués à partir de ponts afin de s'affranchir des effets de berges.

Lors de la première campagne temps sec (23 septembre) les concentrations en métal dissous total ont été déterminées. Lors de la seconde campagne (29 septembre 2009) les concentrations en métaux dissous totaux, dissous labiles et dissous inertes ont été déterminées (débits de 46 m³/s pour le 23/09 et 43 m³/s pour le 29/09).

La campagne de temps de pluie a eu lieu du 5 octobre 2009 (à partir de 11h) au 6 octobre 2009 (jusqu'à minuit) soit une durée de 37 heures. Pour chaque site, les concentrations en métaux dissous total, dissous labiles et dissous inertes ont été déterminées.

2.4 Quantification des métaux labiles dissous : utilisation de disque chélatant

L'étude de la spéciation des métaux est généralement très délicate. Les principaux obstacles étant les problèmes de conservation et transport des échantillons, souvent responsables d'une modification de la spéciation des métaux et donc d'une mauvaise estimation de la fraction labile réellement présente dans le milieu.

Lors de cette campagne nous avons testé l'utilisation d'une nouvelle méthode de spéciation simple, robuste et fiable. De plus cette méthode est rapide ce qui nous permet de l'utiliser pour des mesures ponctuelles de concentration en métaux labiles. Cela est absolument nécessaire lors du suivi d'événements très ponctuels

comme ici durant un épisode de temps de pluie où les variations de la spéciation peuvent être très rapides.

La technique choisie repose sur l'utilisation d'un disque chélatant de marque EMPORE commercialisé par la société 3M. Le disque est constitué d'un polymère (polystyrenedivinylbenzene) fonctionnalisé par des groupements iminodiacétiques. Ces groupements sont les mêmes que ceux de la résine chélatante Chelex 100 utilisée comme phase fixatrice dans les DGT (Davison et Zhang, 1994) abondamment utilisés pour la quantification des métaux dissous labiles dans les systèmes aquatiques (Tusseau-Vuillemin *et al*, 2007). La technique DGT est parfaitement adaptée pour un suivi du milieu sur une période relativement longue (quelques jours à quelques semaines). La technique « disque chélatant » est quant à elle plutôt adaptée pour un suivi ponctuel dans la mesure où elle permet une spéciation rapide des métaux dissous (de l'ordre de quelques dizaines de secondes par échantillon). Cette technique semble donc parfaitement indiquée pour le suivi de l'impact des RUTP sur les concentrations en métaux labiles dans les milieux récepteurs car elle permet de prendre en compte les variations rapides de concentration. Elle a déjà été utilisée pour quantifier les métaux dissous labile en sortie de station d'épuration (Tushara Chaminda, 2009).

Ces disques chélatants peuvent être utilisés directement sur le terrain par simple passage de l'échantillon préalablement filtré à travers celui-ci. Le mode opératoire est identique à celui d'une simple filtration. Le métal labile dissous est fixé par le disque chélatant tandis que le métal inerte dissous (fortement complexé et non biodisponible) passe à travers le disque et est récupéré dans le « filtrat » pour être analysé par la suite. Le métal labile peut être récupéré par une simple élution à l'acide du disque chélatant afin d'être analysé. Notons que la concentration en métal labile peut également être obtenue par différence entre la concentration en métal dissous total et en métal inerte.

2.5 Procédure de conditionnement et utilisation des disques chélatants Empore (3M)

Un disque chélatant Empore est tout d'abord placé dans un support millipore Swinnex de 47 mm.

La première étape du conditionnement consiste à protoner les groupements fonctionnels afin d'éliminer au maximum les cations métalliques présents et de les remplacer par des protons. Cette étape se déroule de la manière suivante :

- Nettoyage fractionné avec 10 ml, 20 ml, 10 ml de HNO₃ 3M (laissé en contact 1 min après chaque addition d'acide) puis rinçage avec 50 ml d'eau ultra-pure.

Ensuite le disque est mis sous forme « ammonium », qui est la forme la plus active, de la manière suivante :

- 30 ml, puis 20 ml de tampon d'acétate d'ammonium 0.1M à pH 5.3 (laissé à chaque fois en contact 1 min entre chaque passage)
- Passage de 20 ml d'hydroxyde d'ammonium 2M puis rinçage avec 3 fois 20 ml d'eau ultra pure.

Une fois cette étape de conditionnement réalisée, les filtres sont prêts à être utilisés sur le terrain.

Ensuite après la campagne de prélèvement, ils peuvent être élués de manière à quantifier le métal labile pour chaque station. Afin d'éluer correctement les métaux fixés sur le disque, il est préconisé d'utiliser 2 extractions successives avec 10 à 15 ml d'acide nitrique 3M ultra-pur (gamme optima- Fisher), en laissant tremper le disque au contact de l'acide pendant 1 minute (95% des métaux fixés sont élués - données constructeur)

Un support muni de son disque chélatant est réservé pour chacun des points étudiés pour toute la durée de la campagne temps de pluie ; il y aura donc au total 5 disques pour les points Marne et 3 disques pour les affluents.

2.6 Protocole des prélèvements destinés à l'analyse de métaux Dissous (LSCE) et Labile (LEESU)

- Sur le terrain les prélèvements sont réalisés dans un flacon en polyéthylène de 1L fixé à une canne de prélèvement.
- Le flaconnage utilisé pour le prélèvement est rincé 2 fois avec l'eau brute avant le prélèvement proprement dit. La mesure des paramètres globaux est effectuée dans l'eau du deuxième rinçage.

Afin de minimiser au maximum les pertes par adsorption et surtout l'évolution de l'échantillon labile lors du stockage puis du transport de celui-ci, les filtrations et passages sur disques chélatants sont effectués

immédiatement sur le terrain de la manière suivante :

- 20 à 30 ml d'échantillon brut sont passés sur un filtre en polycarbonate de 0,22 μm afin de le rincer
- 120 à 150 ml d'échantillon sont passés sur ce filtre.
- Un premier volume de 20 ml est utilisé pour nettoyer le disque chélatant
- Un volume de 50 ml d'échantillon filtré est passé à travers le disque, le « filtrat » est récupéré dans un tube de 50 ml, acidifié avec 250 μl d'acide nitrique ultra-pur puis conservé à 4°C jusqu'à l'analyse.
- Enfin un volume de 20 (si colmatage rapide) à 50 ml d'échantillon filtré est récupéré dans un tube de 50ml pour la mesure du métal total dissous, acidifié avec 250 μl d'acide nitrique ultra-pur puis conservé à 4°C jusqu'à l'analyse.

Des blancs d'expérience et de terrain sont réalisés à différentes étapes de la campagne (tubes utilisés, filtration d'eau ultra-pure en bord de route, ...) afin de vérifier les éventuels problèmes de contamination.

L'analyse des métaux (cadmium, cobalt, cuivre, nickel, zinc, plomb) dissous totaux ainsi que des métaux inertes dissous a été effectuée par ICP-MS au laboratoire des sciences du climat et de l'environnement (LSCE) à Gif sur Yvette.

Les concentrations en métaux labiles dissous sont calculées par différence entre le métal total dissous mesuré (après filtration à 0,22 μm) et le métal inerte mesuré après passage de l'échantillon dissous sur le disque chélatant. Les incertitudes absolues sur les concentrations en métaux labiles sont donc la somme des incertitudes absolues des concentrations en métal dissous total et en métal inerte. Ainsi, les valeurs d'erreurs obtenues pour le métal labile peuvent être dans certains cas relativement importantes. Notons que dans le futur, il sera possible de quantifier les métaux labiles dissous par simple élution des disques chélatants, cela nous permettra de réduire les incertitudes.

3 Résultats et discussions

3.1 Les concentrations en métaux labiles dissous et dissous totaux par temps sec

Les concentrations en métaux labiles dissous et totaux dissous sont présentées ci-dessous (cf. Tableaux 1 et 2) et nous serviront de référence de temps sec. Les concentrations en métaux dissous totaux ont été mesurées à deux reprises, les 23 et 29 septembre tandis que les concentrations en métaux labiles ont été mesurées en duplicat uniquement lors de la campagne du 29 septembre. La figure 3 illustre l'évolution des concentrations en métal total dissous et dissous labile de l'amont vers l'aval lors de la campagne du 29 septembre.

Les concentrations en métaux totaux dissous mesurées dans des situations hydrologiques similaires lors des deux campagnes de temps sec sont assez peu variables en un même site mis à part certains cas (le cuivre et le zinc dans la *Gondoire* par exemple). Les concentrations mesurées sont, quel que soit le métal considéré, du même ordre de grandeur que celles mesurées durant l'été 2004 lors d'une campagne Piren-Seine précédente menée dans des conditions hydrologiques similaires (Tusseau-Vuillemin *et al*, 2005) mais plutôt dans la fourchette basse. Lors de cette campagne, il avait été mis en évidence des concentrations en métaux dissous totaux généralement plus faibles en Marne que dans la Seine à l'aval de l'agglomération parisienne.

Concernant les concentrations en métal labile dissous, les duplicats réalisés montrent un accord tout à fait correct (différence inférieure à 25% dans la plupart des cas) sauf pour le nickel notamment à la station *Charentonneau*. Comme pour le métal dissous total, les concentrations en métaux labiles sont du même ordre de grandeur que celles mesurées durant l'été 2004 avec la technique DGT mais également plutôt dans la fourchette basse.

Mis à part les cas du zinc et du cadmium, où d'une manière étonnante, les stations situées en amont (*Trilbardou* et *Chalifert*) semblent être un peu plus contaminées que les stations de l'aval, les concentrations en métal total dissous sont relativement constantes de l'amont vers l'aval lors de nos deux campagnes de temps sec. Pour les stations situées sur la Marne, les concentrations en métaux labiles dissous semblent montrer une tendance à la décroissance de l'amont vers l'aval. Toutefois, mis à part pour le zinc, cette tendance n'est pas statistiquement significative en raison des incertitudes élevées.

Tableau 1 : Concentrations en métal total dissous obtenues par temps sec en septembre 2009.

Métal total dissous

Lieu de prélèvement	Date	Co($\mu\text{g/L}$)	Ni($\mu\text{g/L}$)	Cu($\mu\text{g/L}$)	Zn($\mu\text{g/L}$)	Cd($\mu\text{g/L}$)	Pb($\mu\text{g/L}$)
Trilbardou	23/09/2009	0.14	1.09	0.87	0.97	0.122	0.04
	29/09/2009	0.13	1.00	0.82	7.04	0.013	0.06
Beuvronne	23/09/2009	0.68	3.66	0.59	12.32	0.029	0.50
	29/09/2009	0.46	2.95	0.56	8.81	0.019	0.41
Chalifert	23/09/2009	0.15	1.09	0.82	1.04	0.053	0.06
	29/09/2009	0.13	1.00	0.78	2.43	0.013	0.38
Thorigny	23/09/2009	0.14	1.09	1.67	4.00	0.020	0.12
	29/09/2009	0.13	1.05	0.74	4.00	0.011	0.06
Gondaire	23/09/2009	0.17	1.47	0.84	2.57	0.019	0.15
	29/09/2009	0.21	1.52	3.31	7.39	0.007	0.25
Gournay	23/09/2009	0.15	1.21	0.91	1.28	0.022	0.12
	29/09/2009	0.13	1.07	0.80	2.16	0.008	0.05
Champigny	23/09/2009	0.15	1.10	0.85	2.23	0.010	0.06
	29/09/2009	0.13	1.01	0.75	2.20	0.009	0.06
Morbras	23/09/2009	0.24	1.89	1.78	7.42	0.026	0.14
	29/09/2009	0.24	1.88	1.58	7.55	0.021	0.17
Charentonneau	23/09/2009	0.15	1.12	0.85	2.04	0.011	0.08
	29/09/2009	0.14	1.11	0.78	3.20	0.009	0.10

Tableau 2 : Concentrations en métal total labile obtenues par temps sec en septembre 2009. Pour les stations situées sur la Marne, la mesure est réalisée en duplicats.

Métal labile dissous

Lieu de prélèvement	Date	Co($\mu\text{g/L}$)	Ni($\mu\text{g/L}$)	Cu($\mu\text{g/L}$)	Zn($\mu\text{g/L}$)	Cd($\mu\text{g/L}$)	Pb($\mu\text{g/L}$)
Trilbardou	29/09/2009	0.07	0.48	0.12	6.26	0.008	0.06
	29/09/2009	0.07	0.58	0.17	6.20	0.007	0.06
Beuvronne	29/09/2009	0.22	1.13	0.25	2.01	0.012	0.16
Chalifert	29/09/2009	0.05	0.34	0.18	1.52	0.007	0.34
	29/09/2009	0.07	0.54	0.17	1.78	0.007	0.38
Thorigny	29/09/2009	0.04	0.32	0.17	3.36	0.006	0.06
	29/09/2009	0.07	0.59	N.D	2.71	0.006	0.06
Gondaire	29/09/2009	0.07	0.35	1.44	4.72	0.004	0.25
Gournay	29/09/2009	0.03	0.17	0.10	1.42	0.003	0.05
	29/09/2009	0.06	0.43	0.17	1.41	0.003	0.05
Champigny	29/09/2009	0.02	0.12	0.07	1.10	0.003	0.06
	29/09/2009	0.04	0.29	0.12	1.43	0.004	0.06
Morbras	29/09/2009	0.02	0.25	0.32	3.07	0.004	0.10
Charentonneau	29/09/2009	0.03	0.05	N.D	2.06	0.004	0.09
	29/09/2009	0.04	0.25	0.12	2.28	0.004	0.09

Les fractions de cuivre et de cadmium labiles sont respectivement de l'ordre de 20% et 50% pour les stations situées en Marne ce qui est remarquablement similaire aux résultats obtenus lors de la campagne de 2004 utilisant la méthode DGT sur la bassin de la Seine (Tusseau-Vuillemin *et al*, 2005). Nous pouvons donc noter que la spéciation des métaux réalisée par les approches DGT et disque chélatant semble, dans le cas présent, donner des résultats similaires avec une fraction de cuivre et cadmium labile équivalente pour les deux méthodes.

Programme PIREN-Seine : détermination des concentrations en métaux labiles et dissous dans la Marne et ses affluents durant un épisode de temps de pluie

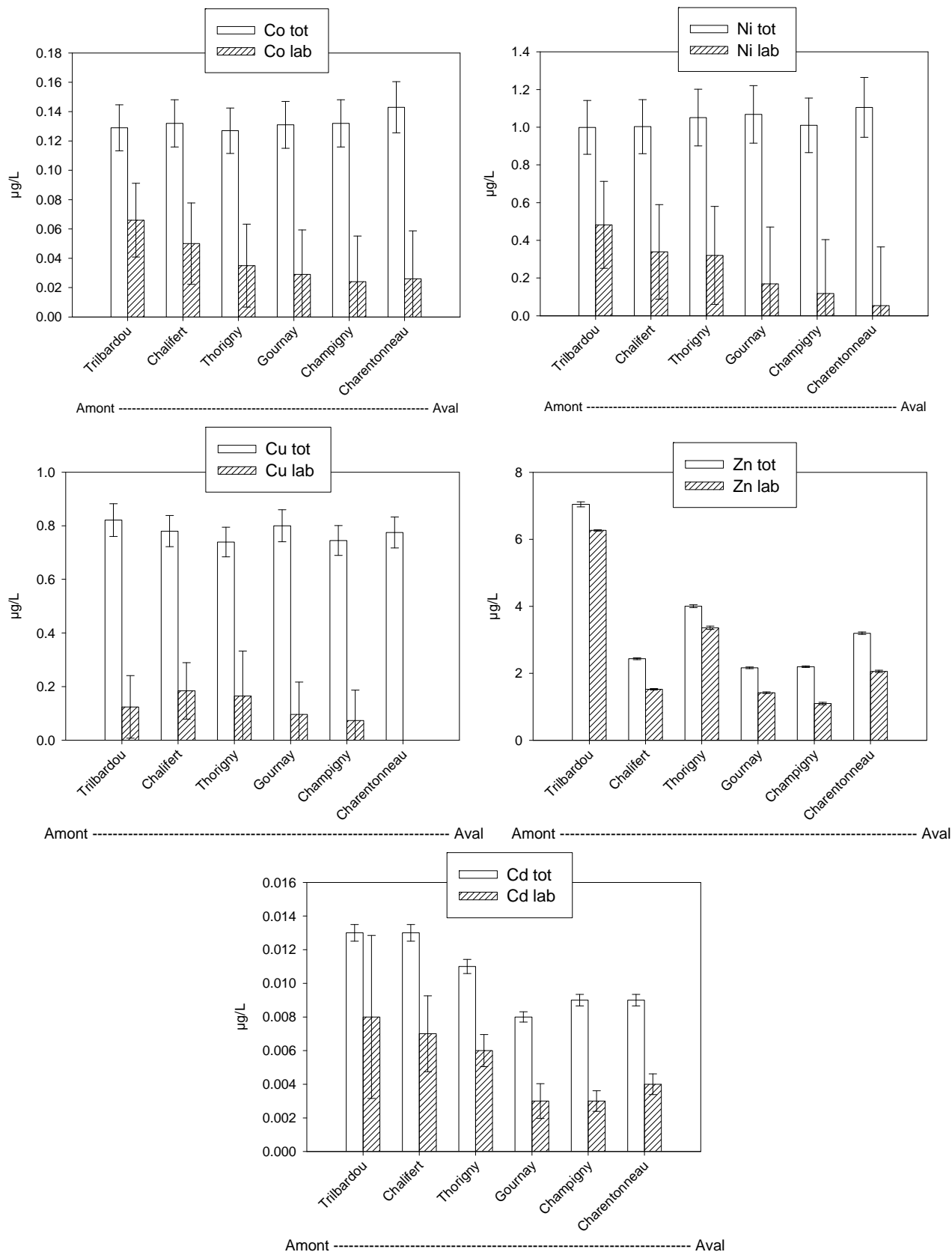


Figure 3 : concentrations en cobalt, nickel, cuivre, zinc et cadmium dissous totaux et labiles relevées aux stations situées sur la Marne par temps sec.

3.2 Les concentrations en métaux labiles dissous et dissous totaux par temps de pluie

Les concentrations en cobalt, nickel, cuivre, zinc et plomb labiles dissous et dissous totaux sont présentées dans les figures suivantes (4, 5, 6, 9, 12) pour les stations de *Chalifert* (Marne amont) et *Charentonneau* (Marne Aval) et pour les trois affluents (Ru de *Gondoire*, Ru de *Morbras* et la *Beuvronne*).

Etant données les perturbations du fonctionnement hydrologique de la Marne imposées par la mise en chômage de certains ouvrages de navigations, les résultats obtenus pour les stations situées en Marne seront présentés dans ce rapport mais ils ne seront interprétés de manière plus approfondie que dans le futur rapport lié à cette campagne de temps de pluie.

✓ La conductivité pour les stations situées sur la Marne

Les mesures de conductivité réalisées sur le terrain durant la campagne de temps de pluie ne montrent pas de variations très importantes (amplitude moyenne de 430 à 480 $\mu\text{S}/\text{cm}$) quelque soit le point de prélèvement situé sur la Marne (conductivité moyenne de 450 $\mu\text{S}/\text{cm}$). D'après ces mesures de conductivité et en prenant une conductivité théorique de 120 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour les eaux de ruissellement (Mouchel *et al.*, 2009), nous pouvons estimer que la contribution maximale des eaux de ruissellement au débit total de la Marne est de l'ordre de 10%.

Station amont : Chalifert :

✓ Métal total dissous

Globalement, on peut observer sur la figure 4 qu'environ 2h et 18h après le début de l'évènement pluvieux, les concentrations en métaux dissous totaux sont plus élevées et atteignent des concentrations supérieures au niveau de temps sec (4 fois supérieures pour le cobalt, 8 fois supérieures pour le plomb à $t=2\text{h}$). Aux temps plus élevés, les concentrations en plomb total dissous demeurent nettement inférieures au niveau de temps sec. Entre ces deux pics de concentrations observés, les concentrations en métal total sont proches des références de temps sec et même plutôt inférieures.

✓ Métal labile dissous

Globalement, la tendance observée pour les concentrations en métal labile dissous est très proche de ce qui est observé pour le métal total dissous avec des concentrations supérieures au niveau de temps sec pour le premier prélèvement de temps de pluie et ensuite des niveaux plutôt inférieurs (cf. Figure 4).

Station aval: Charentonneau :

✓ Métal total dissous

La concentration en nickel total dissous varie très peu en fonction du temps écoulé après le début de la pluie se maintenant à un niveau très peu supérieur au niveau de temps sec, tout comme pour le site de *Chalifert* (cf. Figure 5). Pour le cobalt, le cuivre et le zinc, la variabilité est légèrement plus importante. Les niveaux de concentration en métal dissous total sont assez supérieurs au niveau de temps sec, surtout une vingtaine d'heures après le début de la pluie pour atteindre des valeurs deux à quatre fois supérieures aux niveaux de temps sec. Les concentrations en plomb total dissous sont globalement inférieures au niveau de temps sec, mis à part pour le dernier échantillonnage réalisé 40 heures après le début de la pluie où la concentration atteint plus de cinq fois la concentration de temps sec.

✓ Métal labile dissous

Pour le cobalt, le nickel et le cuivre les concentrations en métal labile dissous montrent une tendance à la décroissance au cours du temps (cf. Figure 5). Au premier prélèvement, ces concentrations sont nettement plus élevées que le niveau de temps sec (respectivement d'un facteur 6, 8 et 20 pour le cobalt, le cuivre et le nickel), elles décroissent ensuite au cours du temps pour se rapprocher du niveau de temps sec tout en restant légèrement supérieures.

Pour le zinc, les variations de concentrations en zinc labile suivent globalement les variations de zinc total et sont globalement supérieures au niveau de temps sec. Les concentrations en plomb labile sont faibles par rapport au temps sec, excepté en fin d'évènement où la concentration atteint jusqu'à cinq fois le niveau de temps sec.

Programme PIREN-Seine : détermination des concentrations en métaux labiles et dissous dans la Marne et ses affluents durant un épisode de temps de pluie

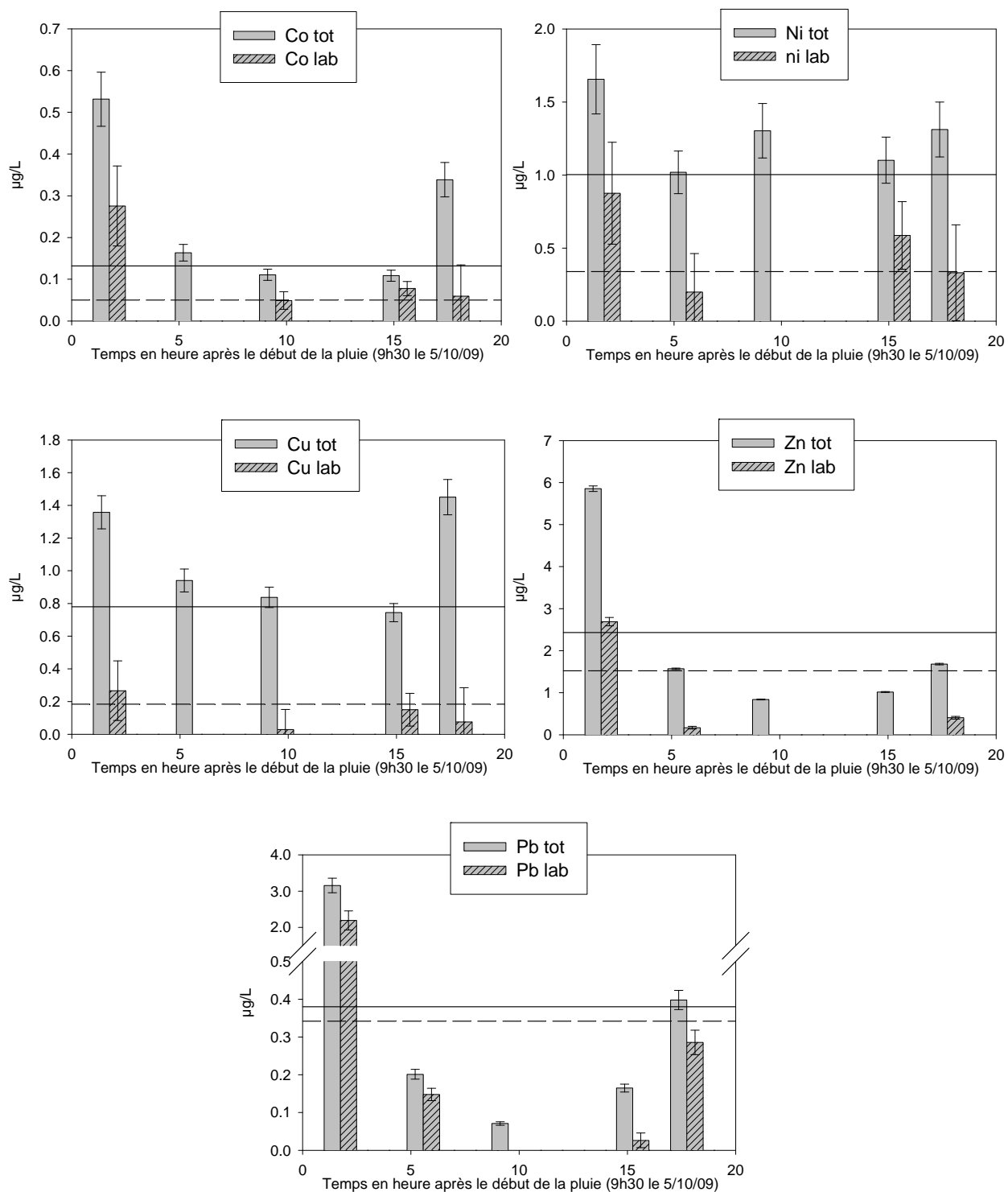


Figure 4 : concentrations en cobalt, nickel, cuivre, zinc et plomb dissous totaux et labiles dissous relevées à la station de Chalifert lors de l'épisode de temps de pluie en fonction du temps écoulé après le début de l'évènement pluvieux. La référence de temps sec figure en trait plein pour le dissous total et en tirets pour le dissous labile.

Programme PIREN-Seine : détermination des concentrations en métaux labiles et dissous dans la Marne et ses affluents durant un épisode de temps de pluie

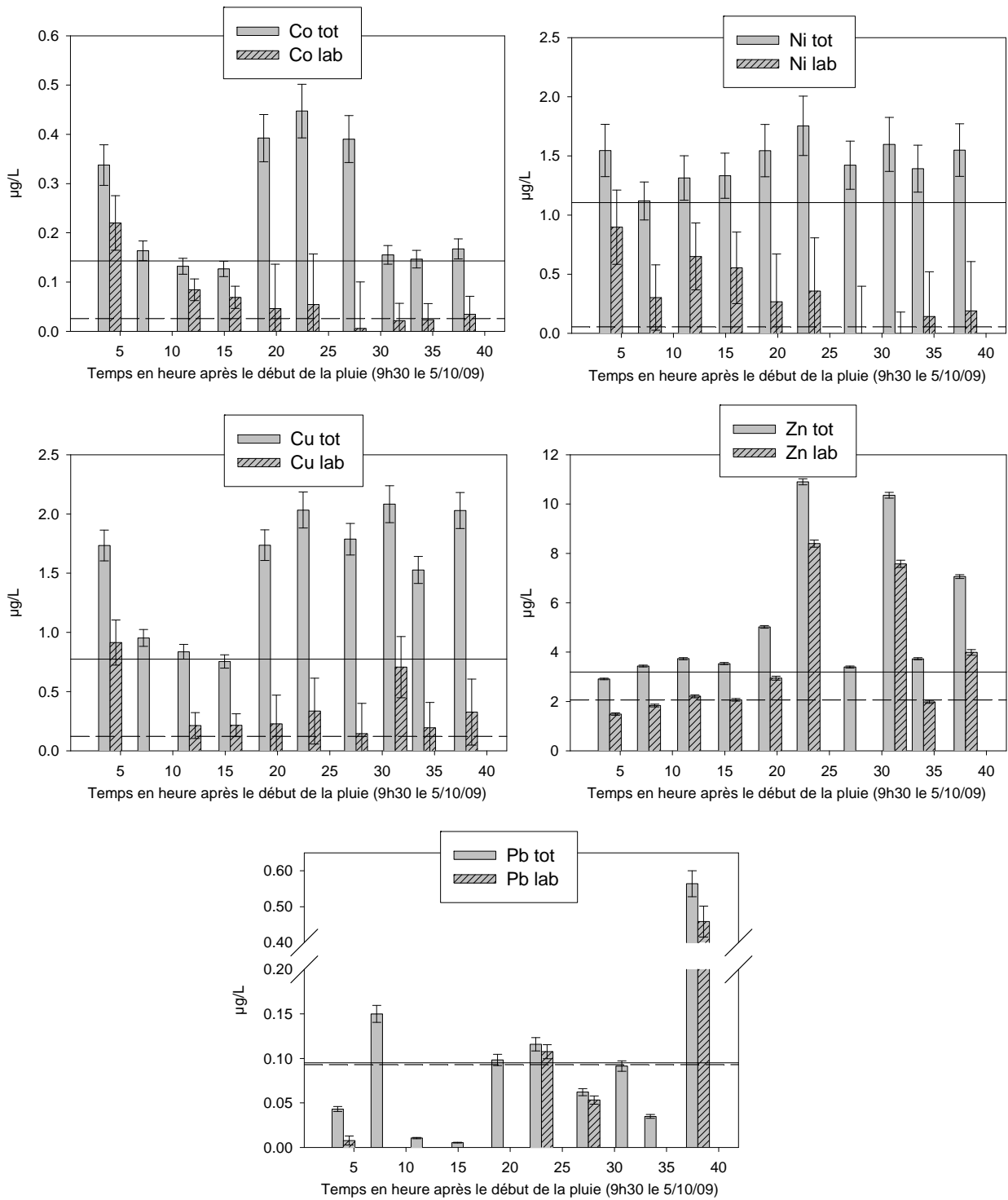


Figure 5 : concentrations en cobalt, nickel, cuivre, zinc et plomb dissous totaux et labiles dissous relevées à la station de Charentonneau lors de l'épisode de temps de pluie en fonction du temps écoulé après le début de l'évènement pluvieux. La référence de temps sec figure en trait plein pour le dissous total et en tirets pour le dissous labile.

Les affluents : la *Beuvronne*

✓ La conductivité

Au premier prélèvement, la conductivité est légèrement inférieure à la conductivité de temps sec et diminue ensuite tout au long de l'épisode. Le premier prélèvement a donc été réalisé au tout début de l'évènement pluvieux avec une contribution modérée du ruissellement au débit de la *Beuvronne* (vraisemblablement inférieure à 10%). Lors de notre dernier prélèvement la contribution du ruissellement au débit de la *Beuvronne* est estimée à plus de 30%. En raison de la taille relativement importante du bassin versant de la *Beuvronne* (207.6km² pour 23.9km de long) et du temps d'écoulement des eaux de ruissellement, le retour à une situation de temps sec n'a pas été atteint et il est possible que le maximum de la contribution des eaux de ruissellement au débit n'ait pas été atteint, même 24h après le début de l'évènement pluvieux, ce qui correspond ici à notre dernier prélèvement.

✓ Métal total dissous

Mis à part pour le nickel, les concentrations mesurées sont nettement supérieures à la valeur de temps sec, d'un facteur 3 pour le cobalt, le zinc et le plomb, d'un facteur 8 pour le cuivre (cf. Figure 6). Les valeurs les plus basses sont mesurées au début de l'évènement avec une tendance à l'augmentation au cours de l'évènement spécialement pour le plomb et le zinc. Dans le cas du nickel les concentrations mesurées sont très peu variables durant l'évènement et d'un niveau équivalent à celui de temps sec. Il apparaît donc que les RUTP ont un impact important sur les concentrations du cuivre, du cobalt, du zinc et du plomb.

✓ Métal labile dissous

Au début de l'évènement les concentrations en cuivre et cobalt labiles sont nettement au dessus des niveaux de temps sec. Pour le nickel et le plomb les concentrations sont au niveau du temps sec alors que pour le zinc, elle est inférieure. Pour le cobalt, le nickel et le cuivre, les concentrations en métal labile diminuent assez nettement au cours du temps pour atteindre, en fin d'évènement, des niveaux de temps sec (voire inférieur pour le nickel). Pour le zinc et le plomb la tendance est inversée dans la mesure où les concentrations augmentent au cours du temps et atteignent des valeurs supérieures au niveau de temps sec d'un facteur 2 pour le zinc et jusqu'à 5 pour le plomb.

✓ La fraction de métal labile

Les fractions de cobalt, nickel et cuivre labiles, exprimés en % du métal total dissous, diminuent au cours du temps (cf. Fig. 7). Etant donnée la très forte affinité des métaux traces et en particulier du cuivre pour la matière organique dissoute, cette tendance peut assez simplement s'expliquer ici par une augmentation de la concentration en carbone organique dissous (COD) au cours du temps qui pourrait entraîner une complexation des métaux les faisant passer sous une forme majoritairement inerte. Il apparaît d'ailleurs que les fractions labiles de cobalt et de cuivre sont anti-corrélées de manière statistiquement significative (au seuil 0.1) avec la concentration en carbone organique dissous (cf. Fig. 8). Pour le zinc et le plomb, l'évolution de leur fraction labile au cours du temps n'a pas pu être expliquée par les paramètres physico-chimiques globaux et pas non plus en particulier par la concentration en COD.

Programme PIREN-Seine : détermination des concentrations en métaux labiles et dissous dans la Marne et ses affluents durant un épisode de temps de pluie

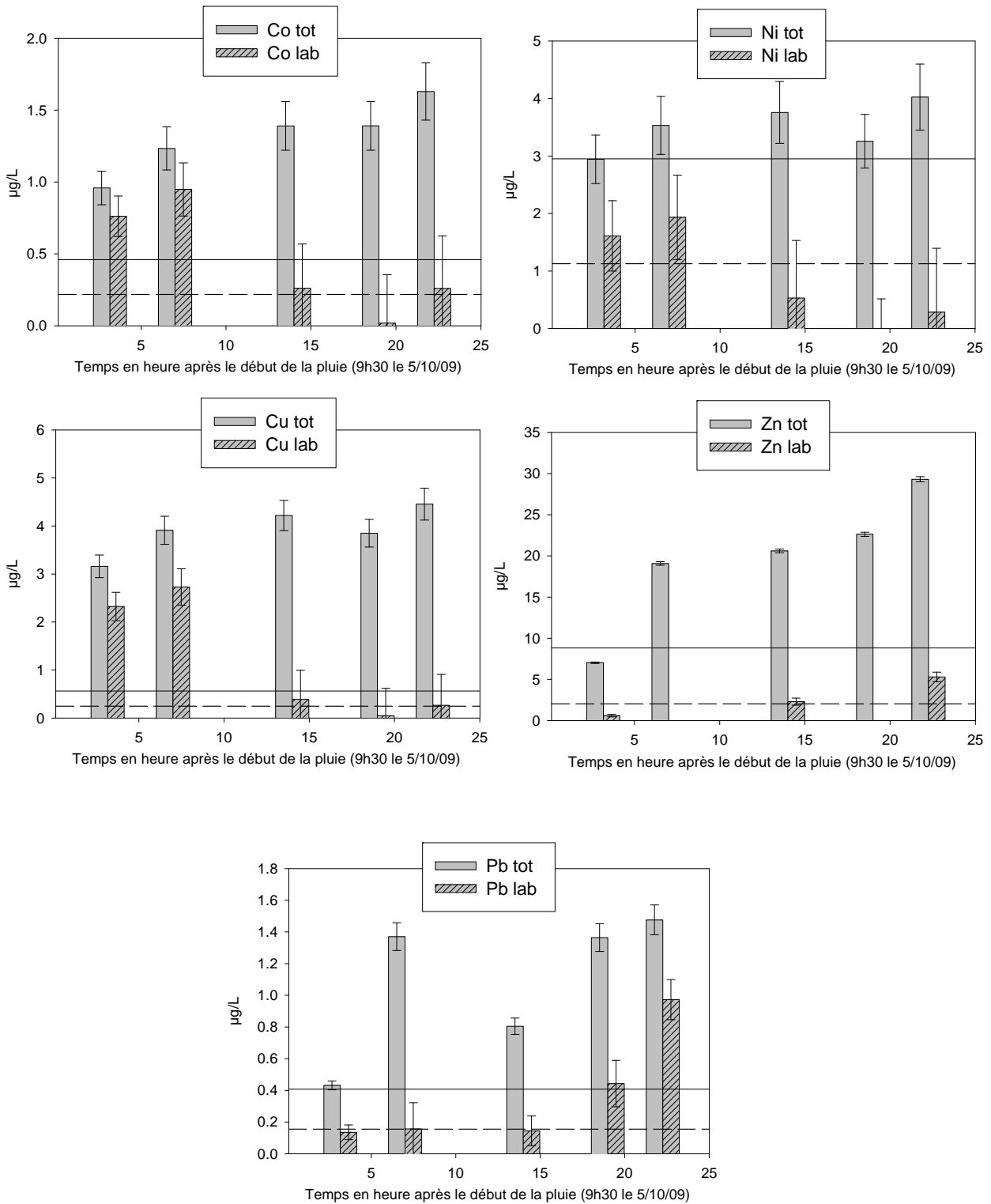


Figure 6 : concentrations en cobalt, nickel, cuivre, zinc et plomb dissous totaux et labiles dissous relevées à la station de la Beuvronne lors de l'épisode de temps de pluie en fonction du temps écoulé après le début de l'évènement pluvieux. La référence de temps sec figure en trait plein pour le dissous total et en tirets pour le dissous labile.

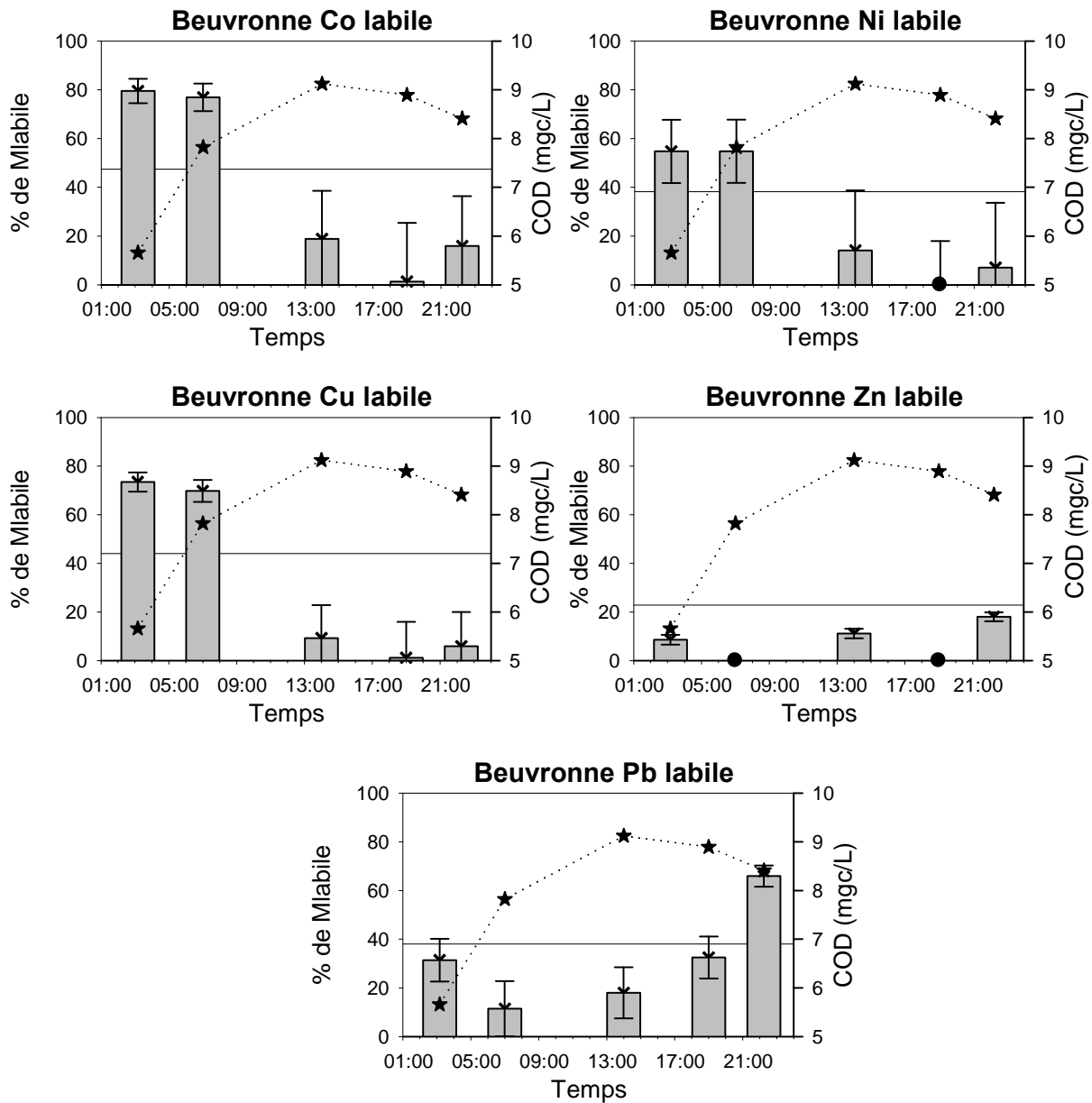


Figure 7 : fraction de cobalt, nickel, cuivre, zinc et plomb labiles (en % du total) pour la Beuvronne ; en trait plein, valeur obtenue par temps sec ; les points représentent des valeurs négatives par différence, mais pour lesquelles des valeurs de métal labile et inerte ont bien été mesurées ; ★ reliés par des pointillés : valeurs de COD.

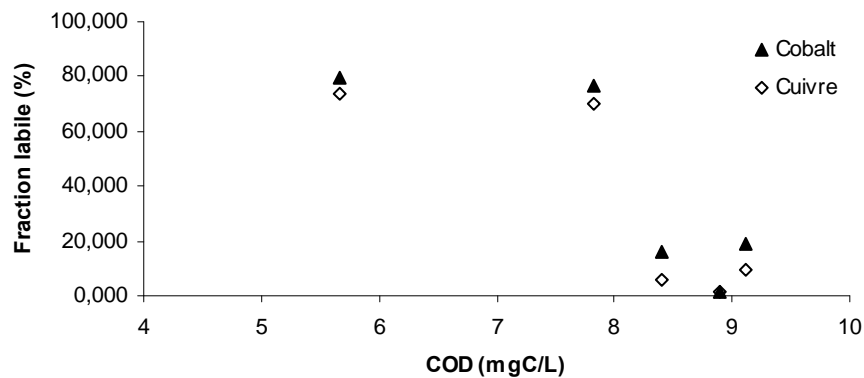


Figure 8 : variation de la fraction labile de cobalt et de cuivre en fonction de la concentration en carbone organique dissous pour la Beuvronne.

Les affluents : la *Gondoire*

✓ La conductivité

La conductivité mesurée au cours de l'évènement indique que la contribution du ruissellement au débit de la *Gondoire* est très importante dès le premier prélèvement (environ 60%) et diminue, contrairement au cas de la *Beuvronne*, au cours de l'évènement mais reste élevée même pour notre dernier prélèvement réalisé 20 heures après le début de l'évènement pluvieux (environ 40%). Le retour à une situation de temps sec n'a donc pas été atteint.

✓ Métal total dissous

Comme dans le cas de la *Beuvronne*, les concentrations en nickel et cobalt restent relativement constantes au cours du temps à un niveau à peine supérieur à celui de temps sec pour le nickel et à un niveau largement supérieur (facteur 4) à celui de temps sec pour le cobalt. (cf. Fig. 9). La concentration en zinc décroît de manière très importante au cours de l'évènement passant de $25 \mu\text{g.L}^{-1}$ à $4 \mu\text{g.L}^{-1}$, ce qui est inférieur au niveau de temps sec. Le comportement du cuivre est tout à fait similaire à celui du zinc avec une concentration qui passe de $6 \mu\text{g.L}^{-1}$ à $3 \mu\text{g.L}^{-1}$ qui est très proche du niveau de temps sec. Comme dans le cas de la *Beuvronne*, l'évolution de la concentration de ces deux métaux est fortement liée à la fraction d'eau de ruissellement constituant le débit : plus la fraction d'eau issue du ruissellement est importante plus les concentrations en ces deux métaux sont importantes. Pour le plomb les concentrations sont très variables d'un prélèvement à l'autre sans tendance claire mais demeurent nettement au-dessus des niveaux de temps sec (jusqu'à un facteur 10).

✓ Métal labile dissous

Les concentrations en cuivre, cobalt, nickel et plomb présentent leurs valeurs les plus importantes entre 8h et 18h après le début de l'évènement pluvieux. Les concentrations sont très nettement supérieures au niveau de temps sec pour le cobalt et le plomb, et également pour le nickel mais dans une moindre mesure. Pour le cuivre les concentrations en début et en fin de prélèvement sont inférieures au niveau de temps sec. Pour le zinc, les concentrations évoluent sans tendance claire et sont du niveau du temps sec.

✓ La fraction de métal labile

Sur la *Gondoire*, et contrairement à la *Beuvronne*, on retrouve une fraction labile relativement faible en début d'épisode pluvieux (cf. Fig. 10) et qui augmente au cours du temps pour le cuivre et le zinc jusqu'à l'avant dernier prélèvement. Pour le cobalt et le nickel, la fraction labile augmente brusquement au deuxième prélèvement et se maintient à un niveau élevé jusqu'à l'avant dernier prélèvement. Pour ces quatre métaux, la fraction labile chute brusquement au dernier prélèvement. Pour le plomb, la fraction labile varie de manière importante au cours de l'évènement (entre 10 et 80% du total) sans tendance claire.

Pour le cuivre, nous pouvons constater que pour les quatre premiers prélèvements, la croissance de la fraction labile est anti-corrélée à la concentration en COD de manière statistiquement significative (au seuil 0.05) (cf. Fig. 10 et 11). Comme dans le cas de la *Beuvronne*, il semble donc que la matière organique dissoute en complexant les métaux traces, particulièrement le cuivre, diminue leur labilité. La fraction labile obtenue pour le dernier prélèvement ne suit pas cette tendance sans que cela ait pu être expliqué par les paramètres physico-chimiques globaux autres que le COD. La tendance semble identique pour le zinc mais elle n'est pas statistiquement significative.

Programme PIREN-Seine : détermination des concentrations en métaux labiles et dissous dans la Marne et ses affluents durant un épisode de temps de pluie

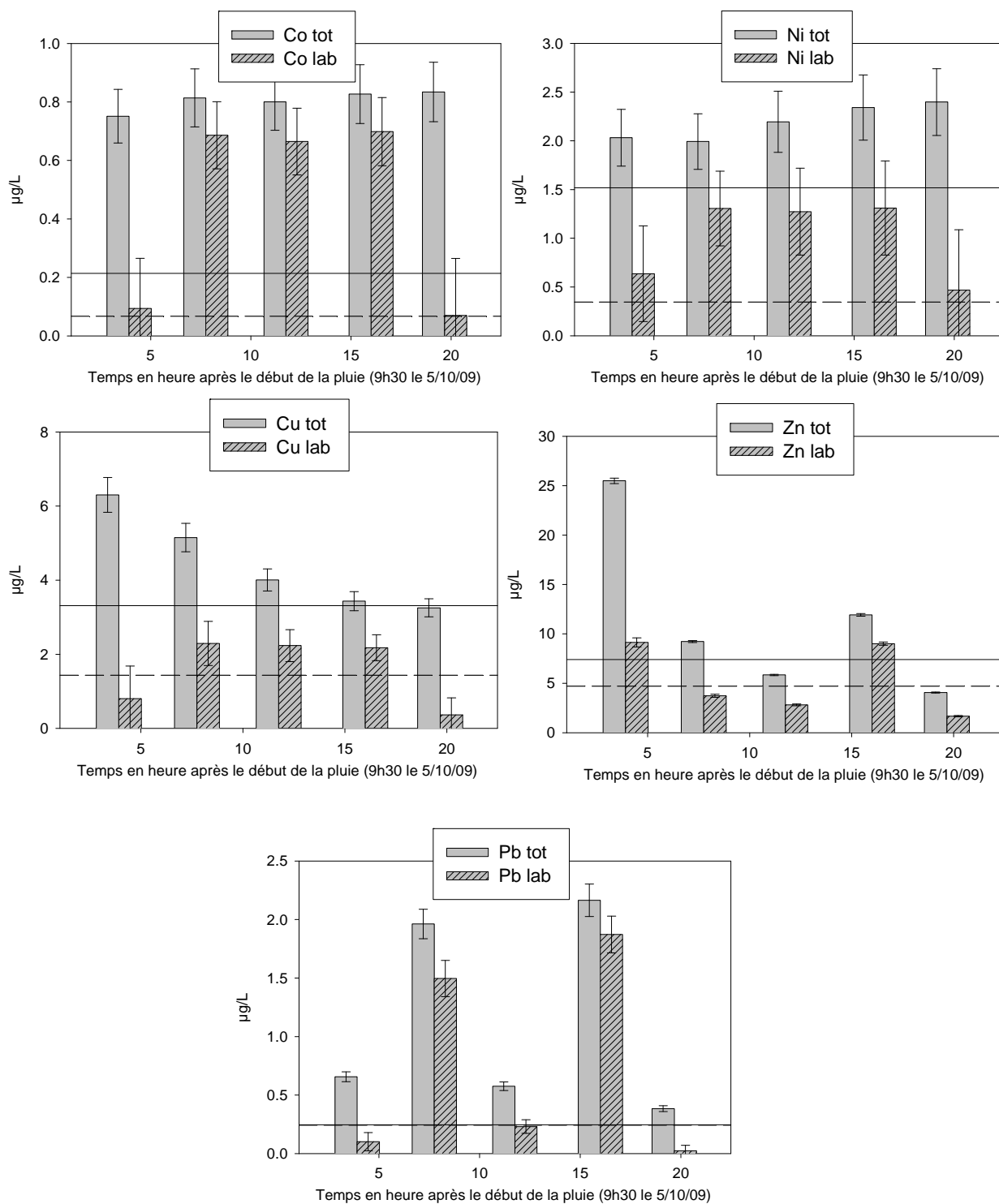


Figure 9 : concentrations en cobalt, nickel, cuivre, zinc et plomb dissous totaux et labiles dissous relevées à la station de la Gondoire lors de l'épisode de temps de pluie en fonction du temps écoulé après le début de l'évènement pluvieux. La référence de temps sec figure en trait plein pour le dissous total et en tirets pour le dissous labile.

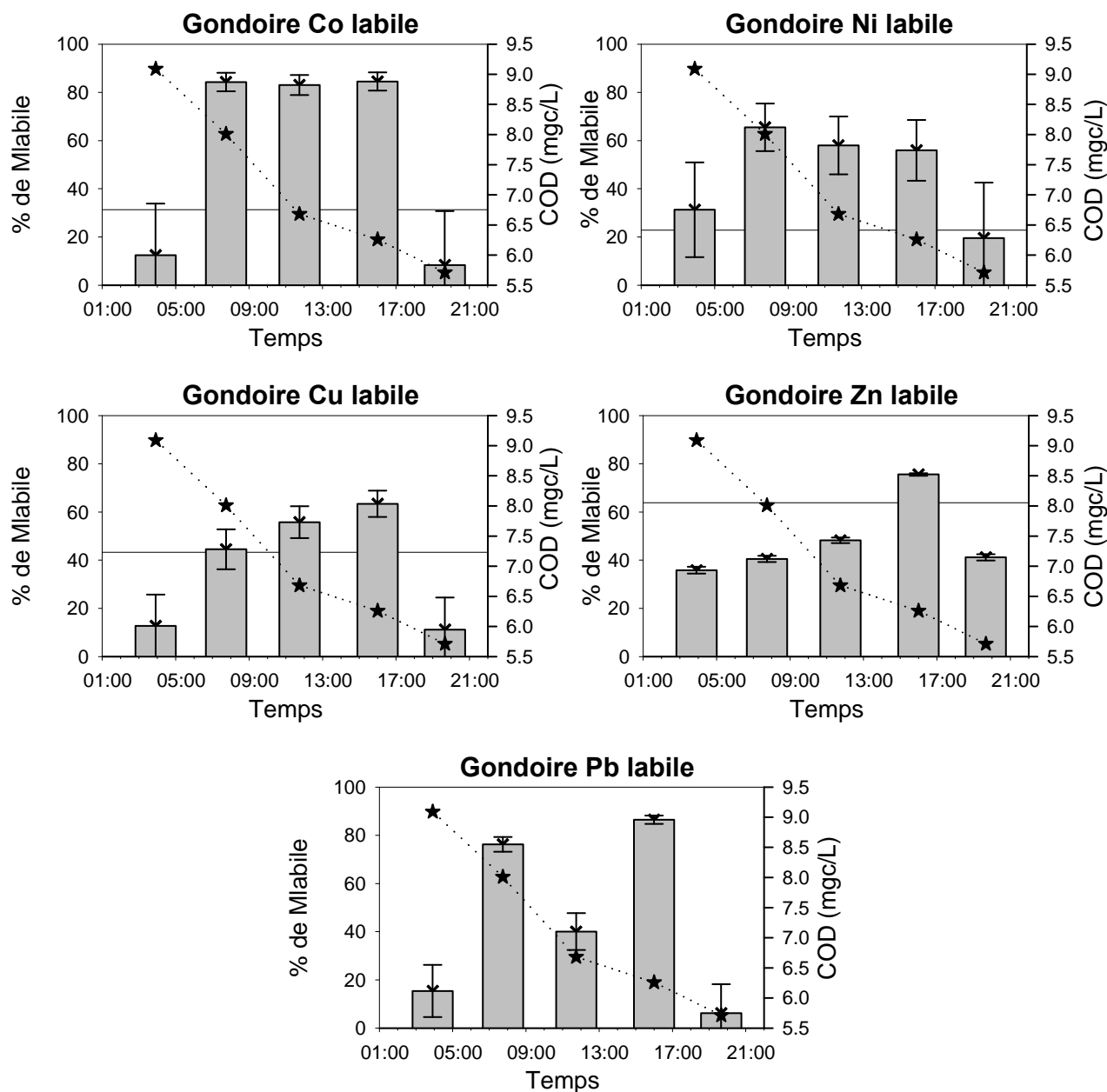


Figure 10 : fraction de cobalt, nickel, cuivre, zinc et plomb labiles (en % du total) pour la Gondoire ; en trait plein, valeur obtenue par temps sec ; ★ reliés par des pointillés : valeurs de COD.

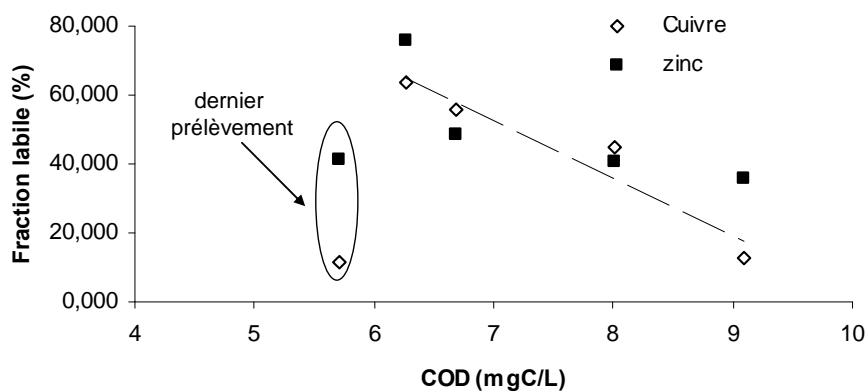


Figure 11 : variation de la fraction labile de cuivre et de zinc en fonction de la concentration en carbone organique dissous pour la Gondoire.

Les affluents : le *Morbras*

✓ La conductivité

La conductivité mesurée au cours de l'évènement indique que la contribution du ruissellement au débit du *Morbras* est assez importante dès le premier prélèvement (environ 25%) et augmente au cours de l'évènement pour atteindre une contribution d'environ 40%. Comme pour la *Beuvronne* et la *Gondoire* le retour à une situation de temps sec n'a pas été atteint et la contribution du ruissellement au débit du *Morbras* augmente avec le temps comme dans le cas de la *Beuvronne*.

✓ Métal total dissous

Les concentrations en cuivre, zinc et plomb diminuent brusquement au deuxième prélèvement et se maintiennent ensuite à des niveaux nettement supérieurs aux niveaux de temps sec (d'un facteur 10 dans le cas du plomb et d'un facteur 5 pour le cuivre et le zinc) (cf. Figure 12). Il est possible que, n'ayant pas échantillonné au tout début de l'évènement pluvieux, les concentrations maximales atteintes au cours de l'évènement n'aient pas été mesurées. Comme dans le cas de la *Beuvronne* et de la *Gondoire*, les concentrations en nickel et cobalt restent relativement constantes au cours du temps à un niveau à peine supérieur à celui de temps sec pour le nickel et à un niveau largement supérieur (facteur 4) à celui de temps sec pour le cobalt.

✓ Métal labile dissous

Globalement, les concentrations de métal labile se situent nettement au dessus de celles mesurées par temps sec (cf. Figure 12). Aucune tendance claire concernant l'évolution de ces concentrations n'a pu être mise en évidence pour le cobalt et le nickel. Pour le cuivre, le zinc et le plomb, une tendance à la diminution de la concentration au cours du temps peut être observée.

✓ La fraction de métal labile

L'évolution au cours du temps des fractions de cobalt, nickel, cuivre et zinc labiles ne montre pas de tendance claire. Aucune relation n'est observée avec la concentration en COD (cf. Fig. 13). Concernant le plomb, nous pouvons observer que l'évolution au cours de l'évènement de sa fraction labile est corrélée positivement avec la concentration en COD (au seuil de 0.1). Alors que le plomb est connu pour sa relativement forte affinité avec la matière organique dissoute (Milne, 2003), il apparaît de manière étonnante que sa labilité augmente avec la concentration en COD. En effet, comme dans le cas de la *Beuvronne* (pour le cuivre et le cobalt) et de la *Gondoire* (pour le cuivre) une diminution de la labilité des métaux est attendue avec l'augmentation de la concentration en COD.

Programme PIREN-Seine : détermination des concentrations en métaux labiles et dissous dans la Marne et ses affluents durant un épisode de temps de pluie

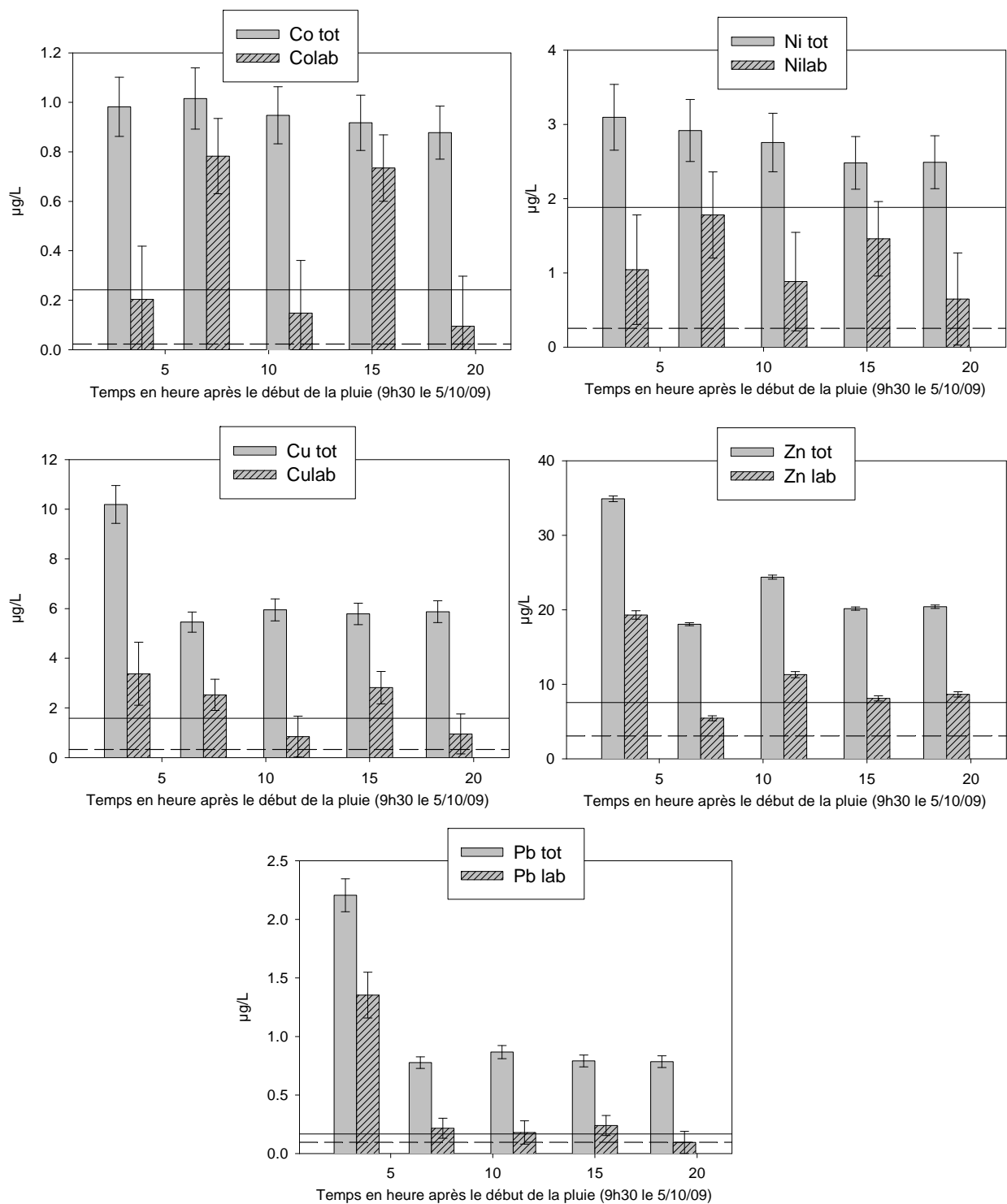


Figure 12 : concentrations en cobalt, nickel, cuivre, zinc et plomb dissous totaux et labiles relevées à la station du Morbras lors de l'épisode de temps de pluie en fonction du temps écoulé après le début de l'évènement pluvieux. La référence de temps sec figure en trait plein pour le dissous total et en tirets pour le dissous labile.

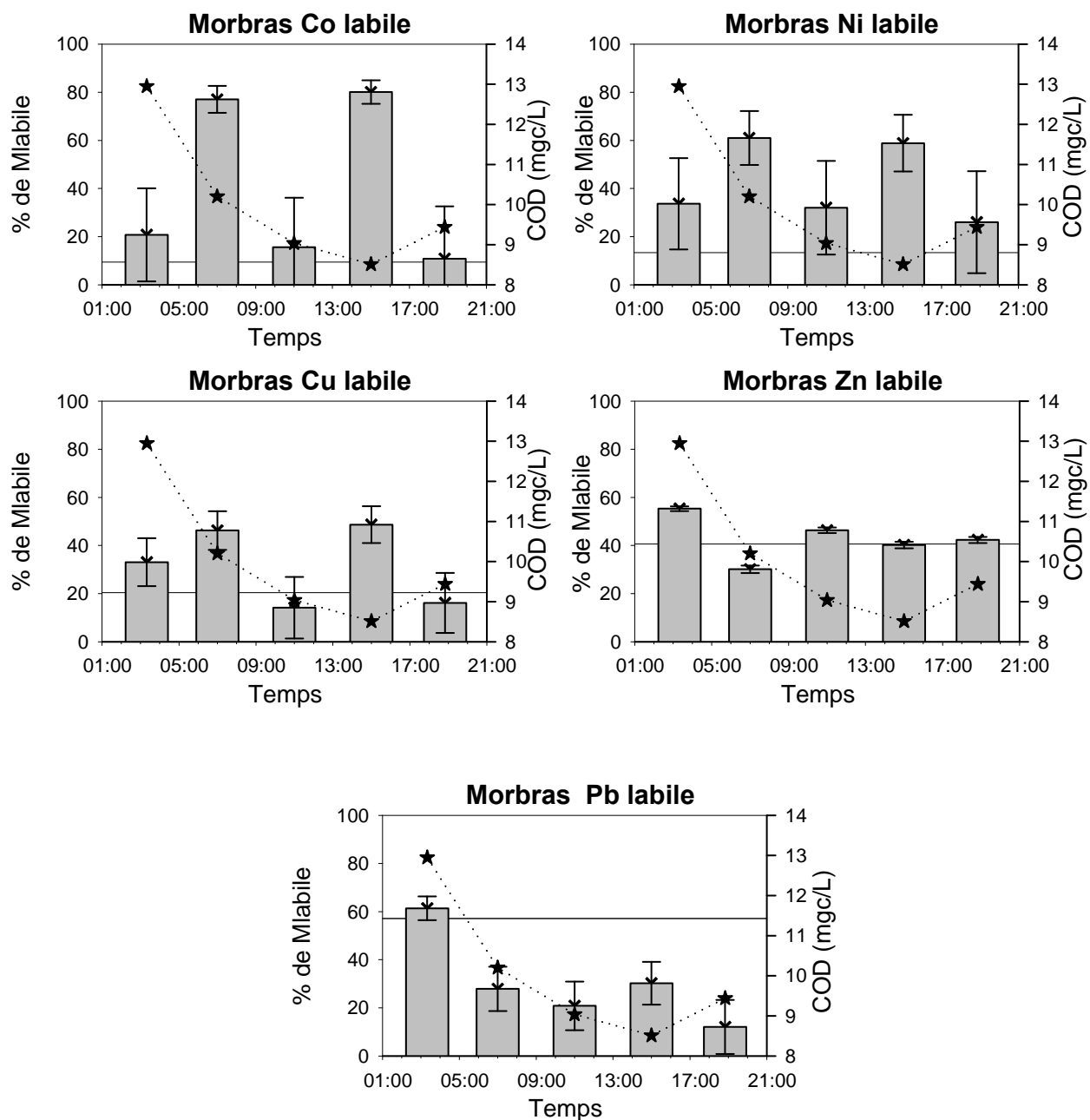


Figure 13 : fraction de cobalt, nickel, cuivre, zinc et plomb labiles (en % du total) pour le Morbras ; en trait plein, valeur obtenue par temps sec ; ★ reliés par des pointillés : valeurs de COD.

4 Conclusion :

Lors de cette campagne de temps de pluie, l'influence d'un épisode de temps de pluie sur les teneurs dissoutes et particulaires de micropolluants organiques et métalliques ainsi que sur les teneurs en certains microorganismes a été étudiée. L'ensemble de ces résultats sera présenté dans un rapport à venir. Dans le cadre de ce rapport, nous avons exclusivement abordé le cas des micropolluants métalliques dissous totaux et labiles dissous. Au cours de cette campagne et dans le cadre du programme Piren-Seine, nous avons utilisé pour la première fois, une méthode simple et rapide permettant de quantifier les concentrations en métaux dissous labiles dans le milieu récepteur durant un épisode de temps de pluie. Il s'agit d'un disque chélatant (qui se présente comme un simple disque de filtration) constitué d'un polymère (polystyrenedivinylbenzene) fonctionnalisé par des groupements iminodiacétiques. Ces groupements sont les mêmes que ceux de la résine chélatante Chelex 100 utilisée comme phase fixatrice dans les DGT. Si la technique DGT est parfaitement adaptée pour un suivi du milieu sur une période relativement longue (quelques jours à quelques semaines). La technique « disque chélatant » est, quant à elle, plutôt adaptée pour un suivi ponctuel dans la mesure où elle permet une spéciation rapide des métaux dissous (de l'ordre de quelques dizaines de secondes par échantillon). Cette technique semble donc parfaitement indiquée pour le suivi de l'impact des RUTP sur les concentrations en métaux labiles dans les milieux récepteurs car elle permet de prendre en compte les variations rapides de concentration.

Les concentrations en métaux dissous totaux et métaux labiles ont donc été déterminées lors d'un événement pluvieux (5 et 6 octobre 2009) en Marne sur cinq stations du tronçon *Trilbardou-Charentonneau* ainsi que sur trois de ses affluents : la *Beuvronne*, la *Gondoire* et le *Morbras*. Au préalable deux campagnes de temps sec avaient été menées de manière à fournir une « référence de temps sec » pour les métaux dissous et labiles.

La mise en chômage d'ouvrages de navigation en amont et en aval du secteur échantillonné sur la Marne a eu un impact notable sur le débit mesuré à partir du 3 octobre 2009 et pendant toute la durée de la campagne. Dans le cadre du futur rapport « temps de pluie », la situation hydrologique de cette campagne de temps de pluie sera modélisée afin de pouvoir interpréter de manière approfondie les résultats obtenus. En tout état de cause, en se basant sur les conductivités mesurées, il apparaît que la contribution des eaux de ruissellement au débit global de la Marne semble être faible, de l'ordre de 10%. La situation est différente pour les affluents puisque la contribution du ruissellement à leur débit global atteint jusqu'à 30 à 50%.

Concernant les concentrations en métaux dissous totaux en Marne, à *Charentonneau*, l'impact de l'épisode pluvieux est significatif dans la mesure où les niveaux de concentration en métaux dissous totaux sont nettement supérieurs aux niveaux de temps sec : ils atteignent en effet des valeurs deux à cinq fois supérieures au niveau de temps sec notamment pour le cuivre, le cobalt, le zinc et le plomb. Pour les affluents, la tendance est identique avec une augmentation des concentrations légèrement plus marquée que dans le cas de la Marne.

Concernant les concentrations en cobalt, nickel et cuivre labile en Marne, à *Charentonneau*, elles montrent une tendance à la décroissance au cours de l'événement. Au premier prélèvement, ces concentrations sont nettement plus élevées que le niveau de temps sec (jusqu'à un facteur 8 pour le cuivre). Elles décroissent ensuite au cours du temps pour se rapprocher du niveau de temps sec tout en restant légèrement supérieures. Pour les affluents, les concentrations en métaux labiles sont supérieures aux concentrations de temps sec mais cela varie fortement d'un métal à l'autre et d'un affluent à l'autre.

La fraction de métal labile montre dans certains cas une relation avec la concentration en COD. En effet les fractions labiles de cuivre et cobalt dans le cas de la *Beuvronne* et la fraction labile de cuivre dans le cas de la *Gondoire* sont anti-corrélées de manière statistiquement significative avec la concentration en COD. Il apparaît donc que la matière organique dissoute semble diminuer la labilité de certains métaux ce qui est en accord avec la très forte affinité complexante de celle-ci notamment avec le cuivre. De manière plus étonnante, dans le cas du *Morbras*, la fraction labile de plomb est statistiquement significativement positivement corrélée avec la concentration en COD. La MOD, dans ce cas précis, augmenterait la labilité du plomb alors que son affinité complexante pour le plomb est également forte.

La méthodologie utilisée pour la quantification des métaux labiles dissous dans le cadre de ce rapport a montré une réelle efficacité et simplicité. Les duplicats effectués lors de la deuxième campagne de temps sec ont permis de montrer que la répétabilité de cette méthode semblait tout à fait correcte.

5 Références bibliographiques

Brown, P. L. et Markich S. J., 2000. Evaluation of the free ion activity model of metal-organism interaction: extension of the conceptual model, *Aquatic Toxicology*, 51, 177-194

Buffle J., 1988. Complexation reactions in aquatic systems, Ellis Horwood, 692 pp

Chebbo G. et Gromaire M.C., 2004. The experimental urban catchment 'Le Marais' in Paris: what lesson can be learned from it?, *Journal of Hydrology*, 299, 312-323

Chocat B., 1997. Encyclopédie de l'hydrologie urbaine et de l'assainissement, Lavoisier Tec & Doc 1124 p

Davison W., Zhang H., 1994. In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin film gels, *Nature*, 367, 546-548

Garnaud S., 1999. Transfert et évolution géochimique de la pollution métallique en bassin versant urbain, Thèse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 392 pages + annexes

Tusseau-Vuillemin M-H., Buzier R., Mériadec C., Chardon I, Elbaz-Poulichet F., Seidel J-L, Mouchel J-M. et Varrault G., 2005. Du réseau à la rivière et De la Marne à Andrésey : métaux labiles, dissous et particulaires, Rapport Piren-Seine 2005, 19 pages + annexes

Mouchel J-M., Bentayeb K., Passerat J., Ouattara K., Servais P., Ayrault S., Priadi-Rianti C., Moulin L., Gourlay C., Uher E., Moreau-Guigon E., Labadie P., Teil M-J., Dinh T., Tamtam F., Tlili K., Blanchard M., Eurin J., Alliot F., Desportes A., Bourges C., Chevreuil M., 2009. Influence d'un déversement de temps de pluie sur les teneurs dissoutes et particulaires de micro-polluants et les bactéries indicatrices fécales en Seine, Rapport Piren-Seine 2009, 42 pages + annexes

Milne C-J, Kinniburgh D.G., Van Riemsdijk WH., Tipping E., 2003. Generic NICA-Donnan Model Parameters for Metal-Ion Binding by Humic Substances, *Environmental Science and Technology*, 2003, 37 (5), 958-971

Morel F. M. M., 1983. Principles of aquatic chemistry, John Wiley & Sons. New York

Tushara Chaminda G.G., Nakajima F., Furumai H., Kasuga I. et Kurisu F., 2009. Zn and Cu complexation with DOM in wastewater treatment plant effluent. 19ème congrès international de la SETAC

Tusseau-Vuillemin M-H., Gourlay C., Lorgeoux C., Mouchel J-M., Buzier R., Gilbin R., Seidel J-L., Elbaz-Poulichet F., 2007. Dissolved and bioavailable contaminants in the Seine river basin, *Science of the total environment*, 375 (1-3), 244-256

Annexe : Animation satellite du 5 octobre 2009.

Animation satellite du 5/10/2009 (source : <http://www.meteo.fr>)

