4.1.5. Transport et caractérisation des MES dans le bassin de la Seine : identification de signatures naturelles et anthropiques

Laure Tessier[1], Philippe Bonté[1], Jean-Marie Mouchel[2], Irène Lefèvre[1], Stéphane Sogon[1], Sophie Ayrault[3], Marie-Françoise Le Cloarec[1].
[1] LSCE, CEA-CNRS Gif sur Yvette, [2] CEREVE, ENPC Champs sur Marne, [3] LPS, CEA-CNRS Saclay
(laure.tessier@lsce.cnrs-gif.fr *)*

Piren-Rapport-Tessier-415-2003-03-11.doc

4.1.5. Transport et caractérisation des MES dans le bassin de la Seine : identification de signatures naturelles et anthropiques 1
1. Introduction 1
2. Méthodologie 2
2.1. Echantillonnage 2
2.2. Analyses élémentaires 5
2.2.1 Préparation des échantillons 5
2.2.2 Analyse par Activation Neutronique 5
3. Analyses statistiques 6
4. Distribution spatiale des groupes d'éléments mis en évidence par l'ACP 6
4.1. Variabilité spatiale des teneurs en calcium 6
4.2. Variabilité spatiale des teneurs en Terres Rares 8
4.3. Variabilité spatiale des teneurs en thorium 10
4.4. Variabilité spatiale des teneurs en hafnium et sodium 11
4.5. Variabilité spatiale des teneurs en Fe, Sc, Co et Rb 12
4.6. Variabilité spatiale des teneurs en Cs 13
4.7. Variabilité spatiale des teneurs en Cr, Zn et Sb 16
4.7.1 Impact du ruissellement sur les teneurs en zinc des MES 17
5. Conclusions et perspectives 19
6. Bibliographie 20

1. Introduction

Au cours des dernières décennies, conséquence du développement de l'urbanisation et des activités industrielles et agricoles, les eaux du bassin de la Seine ont vu leur qualité se dégrader. L'importance de ces impacts anthropiques sur le fonctionnement du système fluvial est particulièrement bien mise en évidence par l'étude de polluants persistants tels que les métaux lourds, ou de certains nutriments comme les nitrates et les phosphates. En revanche, le suivi de ces seuls marqueurs est, le plus souvent, insuffisant pour déterminer l'origine précise de ces contaminations, pour la plupart générées par de multiples activités. Parallèlement, compte tenu de la forte affinité de ces éléments pour les particules fines et la forte mobilité de celles-ci dans le réseau hydrographique, les suivis des Matières En Suspension (MES) et des polluants qu'elles transportent sont apparus de plus en plus indispensables pour caractériser les processus de transfert des polluants dans les bassins, vers les lacs, les réservoirs, et surtout les océans. Ces suivis répondent aux exigences posées par les Conventions Internationales de Paris et d'Oslo, qui font obligation aux pays de fournir des estimations de flux annuels de polluants susceptibles de mettre en évidence leur réduction sur des périodes courtes.

La plupart des études actuelles évoquées à l'instant se consacrent à une palette très limitée de marqueurs pris le plus souvent isolément, et, en général, traités comme les polluants eux-mêmes. Cette approche ne permet guère d'identifier les sources, le plus souvent diversifiées, de ces seuls éléments, ni de suivre leur devenir. Or, chaque source de pollution est un émetteur de multiples éléments, ces éléments pouvant être en proportions variables d'une source à l'autre. Les processus de transferts des polluants, incluant la recherche des sources comme des puits, seront sans doute mieux cernés par

l'analyse d'une plus large palette d'éléments, l'objectif final étant de pouvoir établir les signatures multiélémentaires associées aux différentes composantes des transferts particulaires en rivières.

Dans cette perspective, une méthodologie, mettant en œuvre l'analyse par activation neutronique (INAA) a été élaborée. Elle combine :

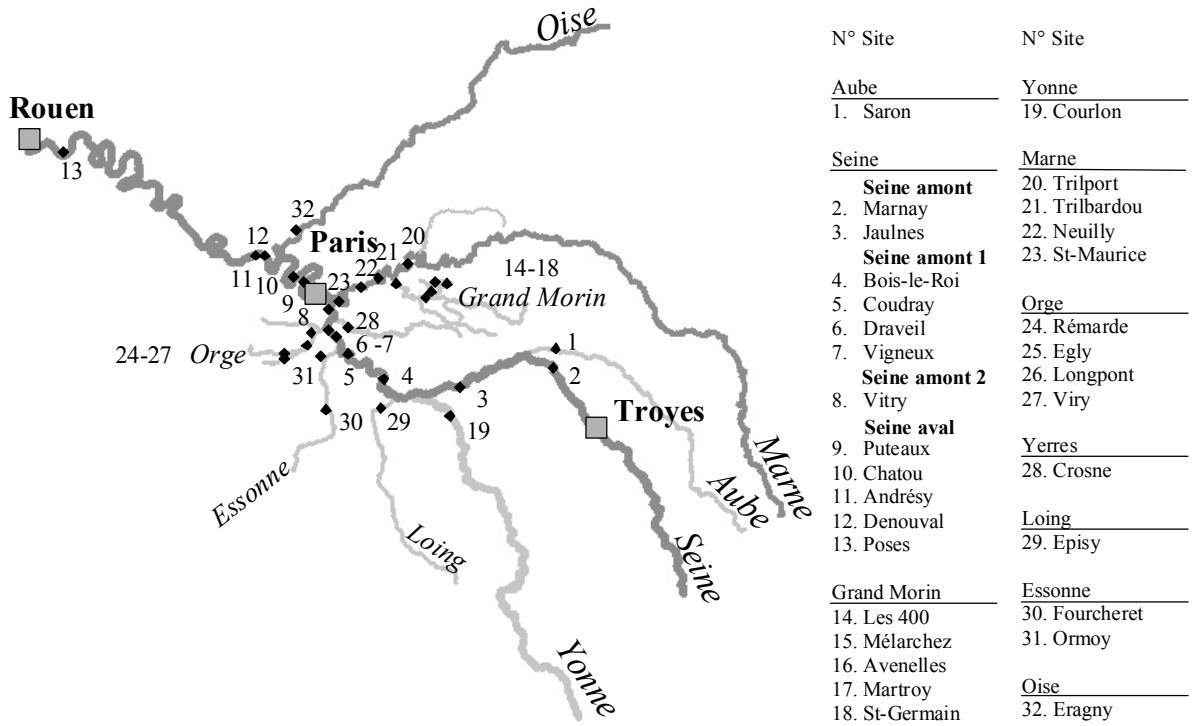
- un dispositif d'échantillonnage couvrant l'ensemble du bassin, prenant en compte la multiplicité des activités anthropiques, et permettant un suivi régulier (bimensuel) sur la période hydrologique 1998-2001,
- l'identification, pour chaque échantillon, d'une trentaine d'éléments (Na, K, Ca, Sc, Cr, Fe, Co, Zn, As, Br, Rb, Sr, Ag, Sb, Cs, Ba, Hf, Ta, Au, Hg, les terres rares, Th, U) ne se limitant pas aux seuls contaminants faisant l'objet de normes ou étant connus pour leurs effets nocifs sur l'homme et l'environnement.

2. Méthodologie

2.1. Echantillonnage

Diverse techniques de prélèvement peuvent être mises en œuvre pour l'échantillonnage des MES. Pour ce qui concerne notre suivi, nous avons choisi d'utiliser la technique des trappes à sédiments dont le principal avantage est de fournir une information intégrée dans le temps de la qualité des MES.

L'objectif de caractériser les différentes sources présentes sur le bassin nous a conduit à prendre en compte le bassin versant de la Seine dans sa globalité, des zones les moins exposées aux activités anthropiques aux zones les plus atteintes. Au total, 33 sites d'échantillonnage, prenant en compte des rivières d'ordre 1 à 7, ont été exploités (Figure 1).



N° Site	N° Site
Aube	Yonne
1. Saron	19. Courlon
Seine	Marne
Seine amont	20. Trilport
2. Marnay	21. Trilbardou
3. Jaulnes	22. Neuilly
Seine amont 1	23. St-Maurice
4. Bois-le-Roi	
5. Coudray	Orge
6. Draveil	24. Rémarde
7. Vigneux	25. Egly
Seine amont 2	26. Longpont
8. Vitry	27. Viry
Seine aval	
9. Puteaux	Yerres
10. Chatou	28. Crosne
11. Andrésy	
12. Denouval	Loing
13. Poses	29. Episy
Grand Morin	Essonne
14. Les 400	30. Fourcheret
15. Mélarchez	31. Ormoy
16. Avenelles	
17. Martroy	Oise
18. St-Germain	32. Eragny

Figure 1 : Localisation des sites d'échantillonnage.

La diversité des ordres hydrologiques pris en compte dans notre suivi, nous a amené à travailler sur des cours d'eau ayant des caractéristiques morphométriques très différentes (hauteur d'eau et forme du lit majeur notamment). En conséquence, différents modèles de trappes ont dû être développés (Figure 2).

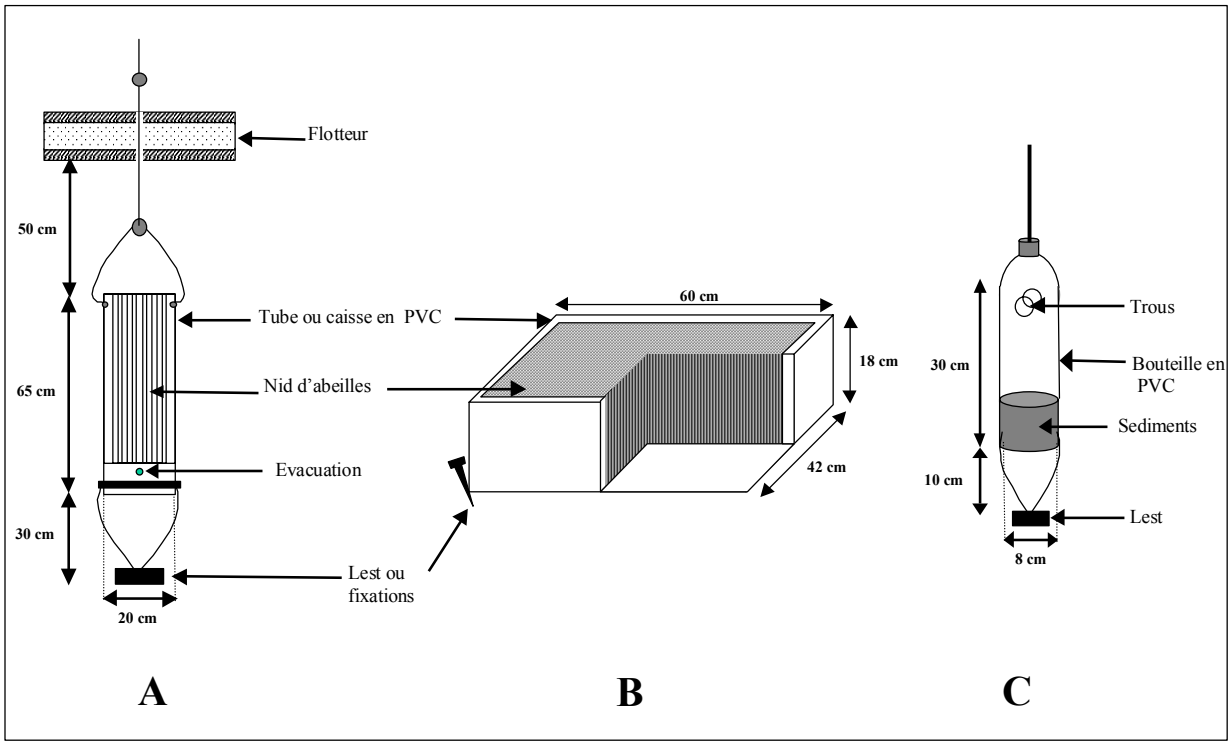


Figure 2: Les différents modèles de trappes à sédiments.

La stratégie d'échantillonnage adoptée peut se résumer par la formule "remonter vers l'amont". Le bassin de la Seine a donc été exploré dans son ensemble en remontant l'ordre des cours d'eau, l'objectif final étant de déterminer à quelle échelle spatiale les MES se différencient les unes des autres, et à quelle logique obéissent les différences observées. La dimension temporelle a également été prise en compte dans notre suivi. En effet, afin de couvrir au mieux les périodes d'étiage et de crue, les trappes à sédiments ont été relevées en moyenne tous les 15 jours.

La première campagne d'échantillonnage s'est déroulée de juin 1999 à février 2001 et concernait les sites les plus aval : Poses, Denouval et Andrésy. Au vu du petit nombre de "signatures" identifiées dans le secteur le plus aval du bassin, nous nous sommes efforcés au cours de l'année 2000-2001 d'étendre notre zone d'échantillonnage vers l'amont. Au cours des campagnes suivantes, nous avons donc suivi la qualité des MES sur quatre stations réparties autour de Paris : à Eragny sur l'Oise, à Chatou et Vitry sur la Seine, à St-Maurice sur la Marne. Parallèlement, l'étude de l'évolution saisonnière de la composition chimique des MES a été entreprise sur des bassins versants d'ordres plus petits et plus ou moins anthropisés. Nos choix de zones à échantillonner se sont portés sur les bassins du Grand Morin (affluent de la Marne en zone agricole) et de l'Orge (affluent de la Seine en zone urbanisée). La seconde campagne d'échantillonnage, incluant la région parisienne et le bassin du Grand Morin, a débuté en juillet 2000 et s'est achevée en octobre 2001. La troisième campagne, concernant uniquement le bassin de l'Orge, couvre la période octobre 2000-octobre 2001. Enfin, de juillet 2001 à octobre 2001 (campagne n°4), la Seine en amont de Paris ainsi que ses principaux affluents dans ce secteur ont été explorés. L'ensemble du suivi spatial et temporel est résumé dans la Figure 3.

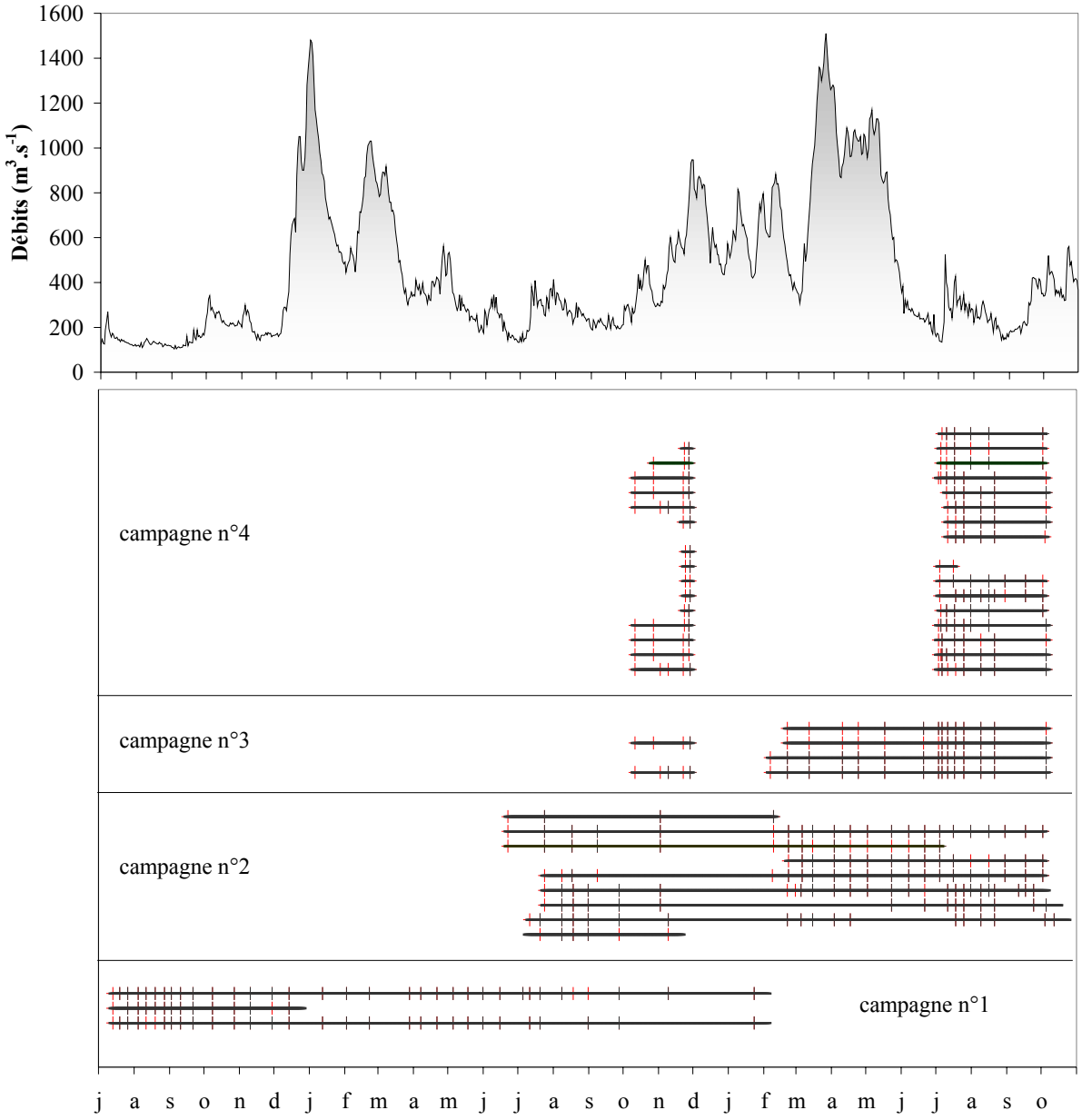


Figure 3 : Déroulement des campagnes d'échantillonnage. Les traits verticaux représentent les jours de relève des trappes effectifs (en noir) et non effectifs, c'est à dire correspondant à une installation ou à une perte de la trappe (en rouge). Les sites d'échantillonnage sont classés par campagne d'échantillonnage, soit de bas en haut :
Campagne 1 : Seine à Poses, Denouval et Andrésy
Campagne 2 : Oise à Eragny, Seine à Chatou et Vitry, Marne à St-Maurice, Grand Morin aux Quatre Cents, Mélarchez, Avennelles, Martroy et St-Germain.
Campagne 3 : Orge à Viry, Longpont-sur-Orge, Egly et Rémarde à Egly
Campagne 4 : Yerres à Crosne, Essonne à Ormoy et Fourcheret, Loing à Episy, Yonne à Courlon-sur-Yonne, Marne à Neuilly, Trilbardou et Trilport, Ourcq à Lisy, Seine à Puteaux, Vigneux, Draveil, Coudray, Bois-le-Roi Jaulnes, Marnay et Aube à Saron-sur-Aube.

2.2. Analyses élémentaires

2.2.1 Préparation des échantillons

Afin d'éviter toute contamination métallique et la perte de caractéristiques granulométriques, le plus grand soin a été apporté à la préparation des échantillons. Le contenu des trappes à sédiments est transvasé dans des récipients en polyéthylène, ramené au laboratoire et immédiatement tamisé sur un tamis en nylon de 250 µm. Les échantillons sont ensuite centrifugés 15 min à 4000 rpm ; le surnageant est éliminé tandis que le culot est congelé puis lyophilisé (plusieurs centaines de grammes de matière sèche sont ainsi récupérés pour chaque prélèvement).

L'irradiation est ensuite réalisée sur 50 mg de matière sèche simplement emballés dans du plastique, qui sont analysés ultérieurement, tels quels, sur le détecteur de rayons gamma. Ce minimum de manipulations limite considérablement les risques de contamination.

2.2.2 Analyse par Activation Neutronique

Le principe de base de l'analyse par activation neutronique est de transmuter les éléments à étudier en éléments radioactifs, émetteurs de photons gamma lors de leur retour à un état énergétiquement stable. Cette transmutation est obtenue en plaçant l'échantillon à analyser dans un flux de neutrons. L'analyse par irradiation dans les neutrons thermiques est actuellement la plus employée de toutes les méthodes d'activation. Pour ce travail, nous avons utilisé les neutrons thermiques des réacteurs Orphée (flux disponible : 0,9.1013 $n.cm^{-2}.s^{-1}$) et Osiris (flux disponible : 2,3.1013 $n.cm^{-2}.s^{-1}$) du Commissariat à l'Energie Atomique de Saclay, auquel le Laboratoire Pierre Süe (CEA-CNRS) a directement accès.

Le comptage des rayons gamma (photons de haute énergie) est réalisé à l'aide d'un détecteur au germanium Hyper Pur (GeHP). Ce comptage permet d'identifier les isotopes émetteurs, et de remonter à la concentration des éléments constitutifs de l'échantillon initial à l'aide d'échantillons certifiés irradiés en même temps.

Chaque radio-isotope est identifiable par l'énergie Wγ des photons gamma émis par le noyau nouvellement créé, lors de sa désintégration, (énergie égale à la différence d'énergie entre le niveau de départ, excité, et le niveau d'arrivée, stable), et par la période T, caractéristique du radio-isotope formé. Ces deux valeurs permettent de déterminer à quel élément sont dus ces photons gamma. Une soixantaine d'éléments peuvent être ainsi identifiés. L'activation neutronique est donc une méthode d'analyse qualitative multiélémentaire. Mais l'activation est aussi une méthode quantitative, puisque la radioactivité produite par un radio-isotope est proportionnelle à la quantité de l'élément source. Les teneurs dosées vont de la dizaine de milligrammes par gramme au picogramme par gramme. La Figure 4 présente la liste des éléments que nous avons pu quantifier de manière fiable.

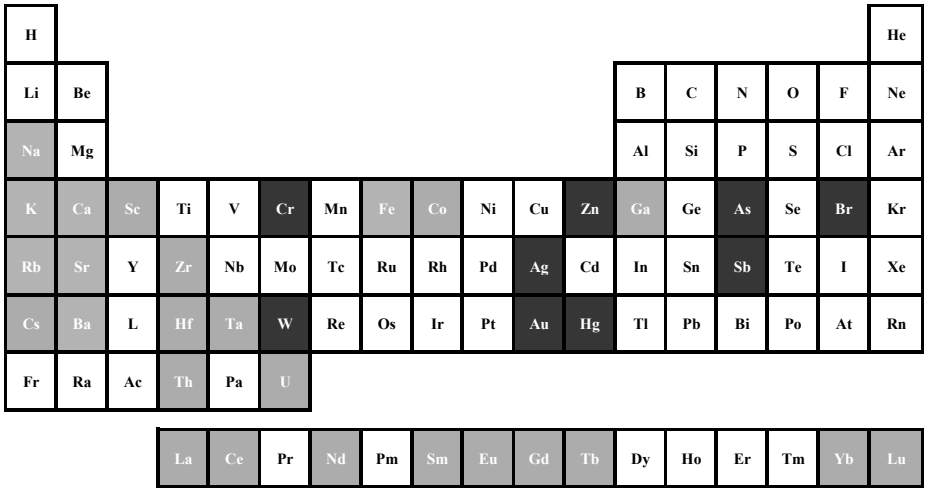


Figure 4 : Eléments analysés par activation neutronique.

3. Analyses statistiques

La taille même du tableau de données que nous avons obtenu (327 observations et 24 variables, soit 7 848données), ne permet pas, au premier abord, d'appréhender les variations tant spatiales que temporelles. Pour essayer d'isoler les facteurs de covariabilité, mais aussi les anomalies des données dont nous disposons, une étude statistique classique ne suffit pas.

Il existe plusieurs méthodes statistiques qui permettent de résumer l'information contenue dans une telle matrice de données. Parmi celles-ci, l'Analyse en Composantes Principales (ACP) permet : (1), de réduire le nombre de variables, et (2), de détecter une structure dans les relations entre variables, ce qui revient à classifier les variables. Par conséquent, l'ACP est utilisée comme une méthode de synthèse des données (on dit encore "réduction"), ou de détection de structure. Dans notre cas, nous avons utilisé les deux applications de cet outil statistique.

L'ACP présente de nombreuses variantes selon les transformations apportées au tableau de données initial : les variables peuvent être centrées (moyenne égale à 0) ou non, réduites (écart type de 1) ou non. Parmi ces variantes, l'ACP normée (variables centrées - réduites) est certainement la plus utilisée, c'est celle-ci que nous avons mise en œuvre. En outre, un coefficient de pondération, permettant de caractériser la fiabilité de la mesure, a également été attribué à chaque variable. L'intérêt de standardiser les variables est de pouvoir les comparer quel que soit leur ordre de grandeur et d'obtenir, sur les axes factoriels, une représentation d'interprétation simplifiée.

Les différentes analyses en composantes principales effectuées permettent d'individualiser des groupes et sous-groupes d'éléments en fonction des corrélations plus ou moins fortes entre les éléments. Ces différents groupes et sous-groupes sont listés dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Résultats des Analyses en Composantes Principales : les différents groupes d'éléments individualisés.

Ca
Terres Rares, K, Ta, Th
Terres Rares légères, K, Ta
Terres Rares lourdes
Th
Na, Hf
Sc, Fe, Co, Rb, Zn, Cr, Sb, Cs, As, Br
Sc, Fe, Co, Rb
Zn, Cr, Sb
Cs
As
Br

L'étape suivante de notre approche consiste à examiner la distribution spatiale de chaque groupe d'éléments ainsi identifié, l'objectif étant de comprendre à quelle logique obéissent les regroupements observés. En particulier, nous tacherons de distinguer les éléments dont les variations spatiales répondent à un (ou plusieurs) phénomène(s) naturel(s) de ceux dont les variations peuvent être associées aux pressions anthropiques.

4. Distribution spatiale des groupes d'éléments mis en évidence par l'ACP

4.1. Variabilité spatiale des teneurs en calcium

Le calcium est un métal alcalino terreux extrêmement répandu dans la nature. Dans la croûte continentale, le calcium fait parti des cinq éléments les plus abondants (sa teneur moyenne est

d'environ 4,15 %). Présent dans de nombreuses roches, il peut aussi représenter l'élément majeur de certaines d'entre elles, notamment les roches sédimentaires calcaires.

L'observation de l'histogramme de fréquences des teneurs en calcium (Figure 5) permet de mettre en évidence trois populations d'échantillons. La population la plus représentée (200 échantillons) regroupe les échantillons dont les teneurs sont comprises entre 7,5 % et 20 %, la teneur médiane étant égale à 12,3 %. La seconde population la plus représentée (121 échantillons) correspond aux échantillons dont les teneurs sont inférieures à 7,5 %, avec une teneur médiane proche de 3 %. Enfin, la population la moins représentée (13 échantillons) correspond aux échantillons dont les teneurs sont supérieures à 20 %. Dans ce dernier cas, compte tenu du petit nombre d'échantillons, il apparaît difficile de donner une estimation fiable de la médiane.

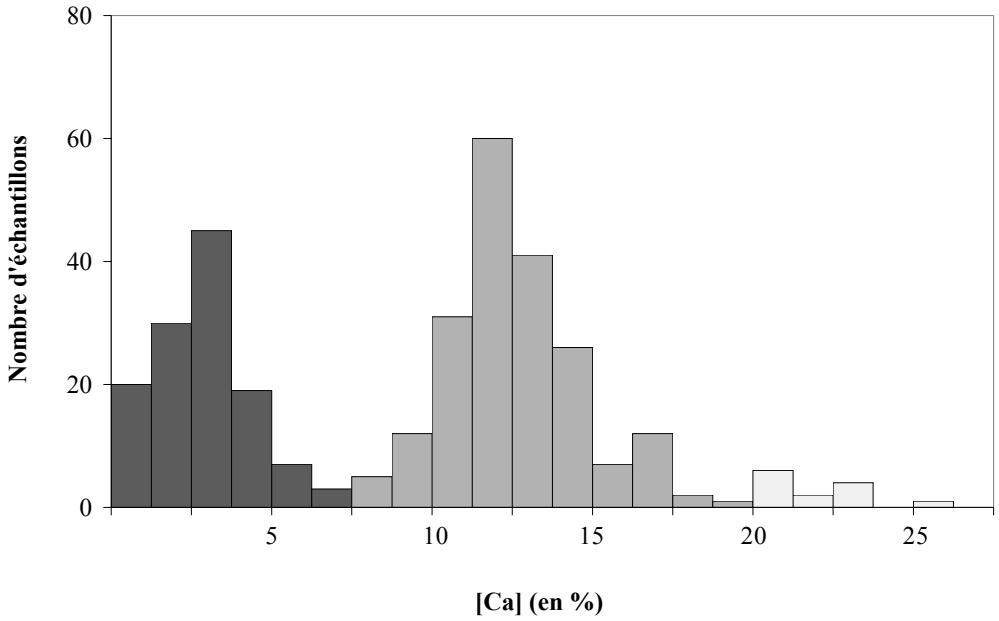


Figure 5 : Histogramme de fréquence des teneurs en calcium.

Ces variations des teneurs en calcium ne témoignent pas de phénomènes aléatoires. En effet, l'analyse de la distribution spatiale de ces populations sur le bassin versant de la Seine montre que les trois populations ainsi déterminées correspondent à des zones géographiques précises présentant des caractéristiques lithologiques différentes (Figure 6). Les échantillons présentant les teneurs les plus fortes sont tous situés dans la Champagne crayeuse. Les échantillons contenant peu de calcium caractérisent les bassins du Grand Morin, de l'Ourcq et de l'Orge où le calcaire (roche beaucoup plus compacte que la craie) est la principale roche affleurante. Enfin, les teneurs intermédiaires sont rencontrées sur les bassins versant drainant des roches formant des complexes carbonatés (mélange de calcaires, marnes, sables…).

Sur un bassin sédimentaire caractérisé par l'omniprésence de l'élément calcium, les teneurs en calcium enregistrées dans les MES sont liées au degré d'érodabilité des roches drainées par les cours d'eau : plus la roche affleurante est friable, plus les teneurs en calcium enregistrées dans les MES sont grandes.

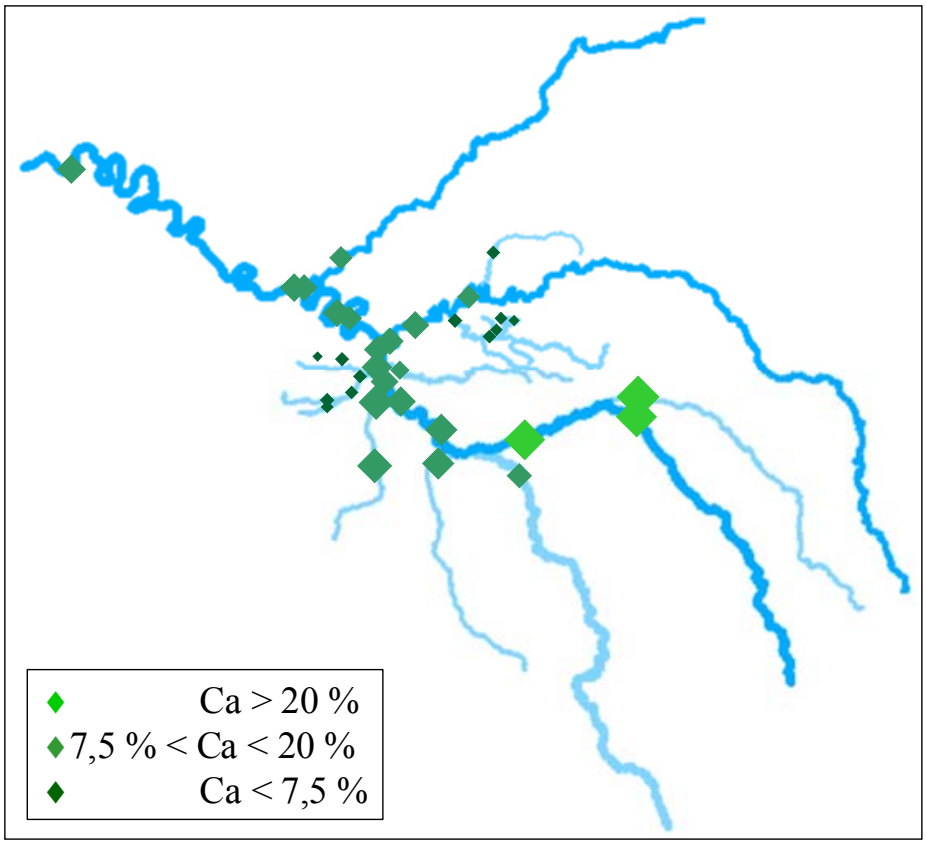


Figure 6 : Distribution spatiale des teneurs en calcium.

4.2. Variabilité spatiale des teneurs en Terres Rares

Le lanthane et les lanthanides forment une série de quinze éléments métalliques de propriétés chimiques très semblables, que l'on désigne aussi plus communément sous le nom, d'ailleurs impropre, de "terres rares". Malgré un qualificatif dû à leur découverte tardive et aux difficultés à les séparer, les terres rares sont significativement présentes dans l'écorce terrestre: les réserves mondiales sont estimées à 45 Mt et, à titre d'exemples, le lanthane et le néodyme sont plus abondants dans la nature que le plomb tandis que le cérium est aussi répandu que l'étain ou le zinc.

La prédominance, dans les minéraux, soit des lanthanides légers, soit de l'yttrium et des lanthanides lourds, a conduit à subdiviser la famille en un "groupe cérique" (du lanthane au gadolinium) et un "groupe yttrique", (du gadolinium au lutétium). Ces deux groupes sont également désignés sous les termes de "terres rares légères" et "terres rares lourdes". Néanmoins, la similitude des propriétés chimiques des lanthanides (trivalence uniforme en solution) et de leurs éléments associés (Sc, Y et Th) conduit souvent à les étudier ensemble.

L'analyse de la matrice de corrélation réalisée sur ce groupe d'éléments (Tableau 2 et Figure 7) met en évidence de très forte liaisons entre les différentes terres rares : le coefficient de corrélation est, en effet, toujours supérieur à 0,60. Cette matrice de corrélation indique également que les liaisons entre ces éléments sont plus fortes, d'une part, entre les terres rares les plus légères (La, Ce, Nd, Sm, Eu et Tb) et d'autre part, entre les terres rares les plus lourdes (Yb et Lu). Les coefficients de corrélations sont tous supérieurs à 0,76 pour le premier groupe. Pour Yb et Lu, le coefficient de corrélation est de 0,86.

Tableau 2 : Matrice de corrélation des Terres Rares

	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
La	1							
Ce	**0,91**	1						
Nd	**0,87**	**0,84**	1					
Sm	**0,95**	**0,85**	**0,87**	1				
Eu	**0,79**	**0,77**	**0,79**	**0,78**	1			
Tb	**0,90**	**0,86**	**0,86**	**0,91**	**0,79**	1		
Yb	0,70	0,69	0,72	0,77	0,54	0,80	1	
Lu	0,60	0,61	0,57	0,68	0,43	0,69	**0,87**	1

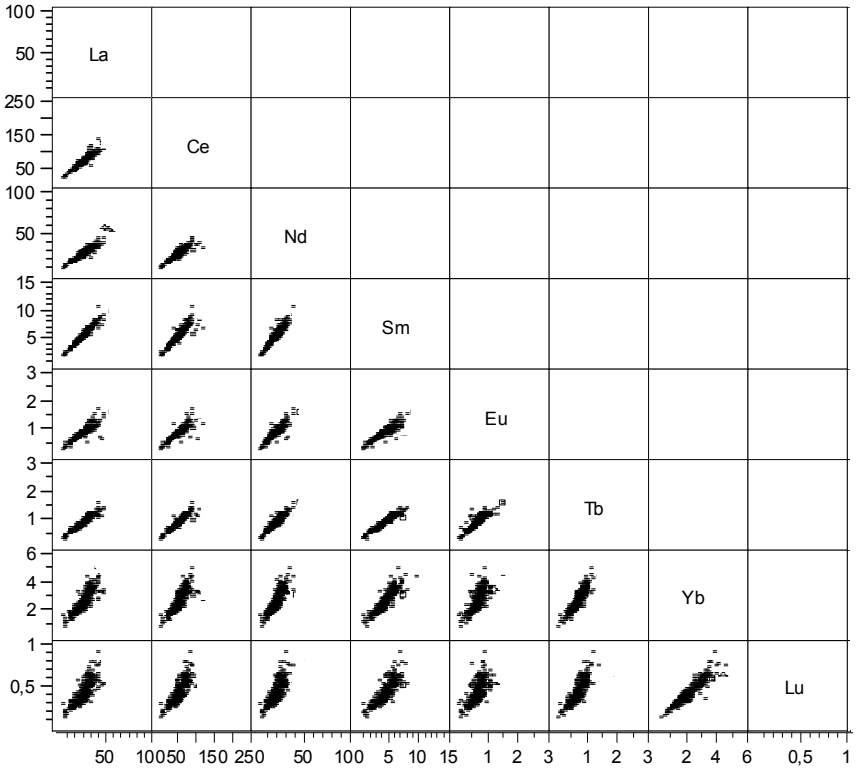


Figure 7 : Matrice de corrélation des Terres Rares

Afin d'illustrer la distribution spatiale des Terres Rares, leurs concentrations respectives ont été exprimées en fonction des masses atomiques (diagramme de distribution). Cependant, comme l'abondance des lanthanides varie en fonction de la parité de leur nombre atomique (rendant ainsi difficile l'étude et la comparaison des courbes), les diagrammes de distribution ont été lissés en normalisant l'abondance des Terres Rares par rapport aux PAAS (Post Archean Australian Shales) souvent utilisé pour l'étude de la croûte terrestre (Mc Lennan, 1989), qui est le mieux adapté pour l'étude des distributions des Terres Rares dans les sédiments des fleuves. En outre, afin de faire ressortir au mieux les différences précédemment observées entre Terres Rares légères et Terres Rares lourdes, les valeurs obtenus ont été normalisées au La et le logarithme de ces valeurs a été calculé.

Les profils ainsi obtenus (Figure 8) montrent un enrichissement net en Terres Rares lourdes dans les bassins versants de l'Orge, du Grand Morin, de la Marne, de l'Yerres, de l'Essonne et de l'Oise. L'hypothèse d'une contribution anthropique liée à l'utilisation d'engrais phosphatés enrichis en Terres Rares lourdes (Martin et McCulloch, 1999) ne peut être certifiée. En effet, d'une part, les bassins versants concernés par l'enrichissement en Terres Rares lourdes ne sont pas tous situés dans

des zones agricoles, d'autre part, d'autres bassins versants situés entièrement en zone agricole ne présentent pas cette anomalie. En revanche, la similarité des lithologies (complexe carbonaté) rencontrées dans ces bassins versants semble mieux rendre compte de l'anomalie observée.

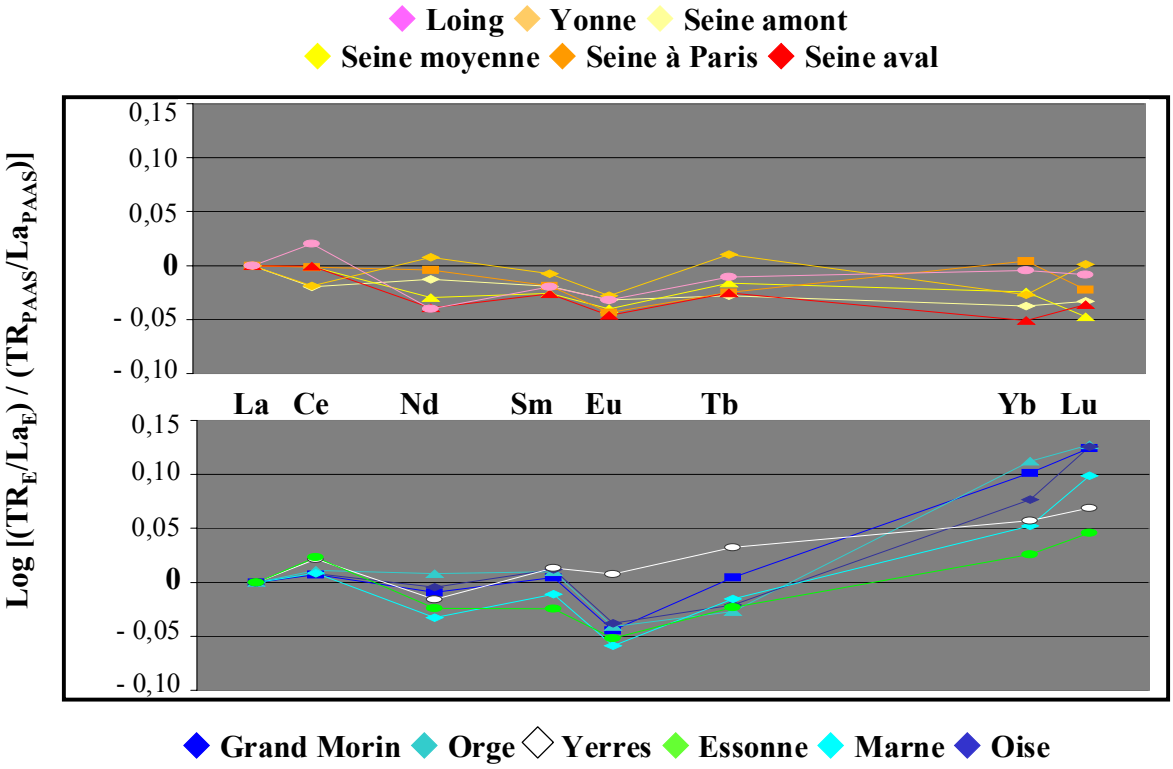


Figure 8 : Diagrammes de distribution des Terres Rares (TR) normalisés aux PAAS et au La.

4.3. Variabilité spatiale des teneurs en thorium

Du point de vue chimique, le thorium fait partie de la classe des actinides, mais il présente des propriétés voisines de celles des lanthanides. Cette similarité de comportement chimique est bien vérifiée dans nos échantillons. On observe, en effet une très forte corrélation ($r^2 = 0,90$) entre les Terres Rares légères et le Th (Figure 9).

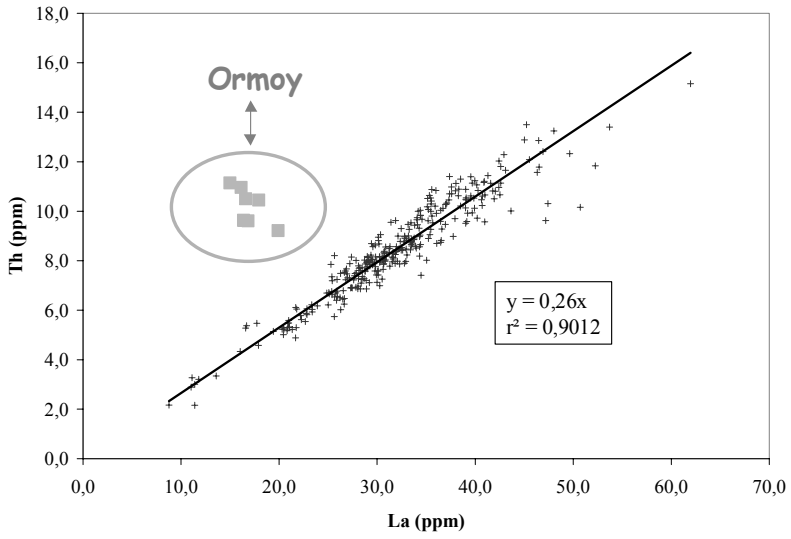


Figure 9 : Relation entre le La et le Th.

Néanmoins, un enrichissement en thorium apparaît sur le site d'Ormoy situé à l'aval de l'Essonne (Figure 9).

Quelques kilomètres en amont de ce site, sur la commune de Vert-le-Petit, le CEA a exploité, de 1946 à 1970, une installation de traitement de minerais d'uranium et de thorium destinée à la mise au point de techniques d'extraction et à la production chimique d'uranium et de thorium. Les rejets et déchets de l'usine comprenaient :

- des effluents atmosphériques
- des effluents liquides, déversés après traitement dans la Juine
- des déchets solides, dont une partie était encore stockée sur place en 2000.

Au vu de la seule observation des concentrations en thorium, aucune contamination ne peut être détectée sur ce site. En effet, la teneur moyenne en thorium enregistrée sur le site d'Ormoy ($10,2 \pm 0,7$ ppm) n'est pas significativement différente de celle enregistrée sur l'ensemble du bassin versant ($8,5 \pm 2$ ppm). En revanche, les rapports Th/La témoignent d'une contamination significative du milieu. Le rapport moyen sur le site d'Ormoy est de $0,6 \pm 0,09$ tandis que sur les autres sites ce rapport moyen est beaucoup plus faible : $0,3 \pm 0,01$. Le rapport Th/La défini donc bien une signature industrielle.

4.4. Variabilité spatiale des teneurs en hafnium et sodium

Le hafnium et le sodium sont deux composés dont les caractéristiques chimiques sont peu semblables. Leur association déduite des Analyses en Composantes Principales est pourtant confirmée par la comparaison de leur concentrations respectives qui montre que ces deux variables sont corrélées linéairement et de manière significative ($r^2 = 0,78$, Figure 10).

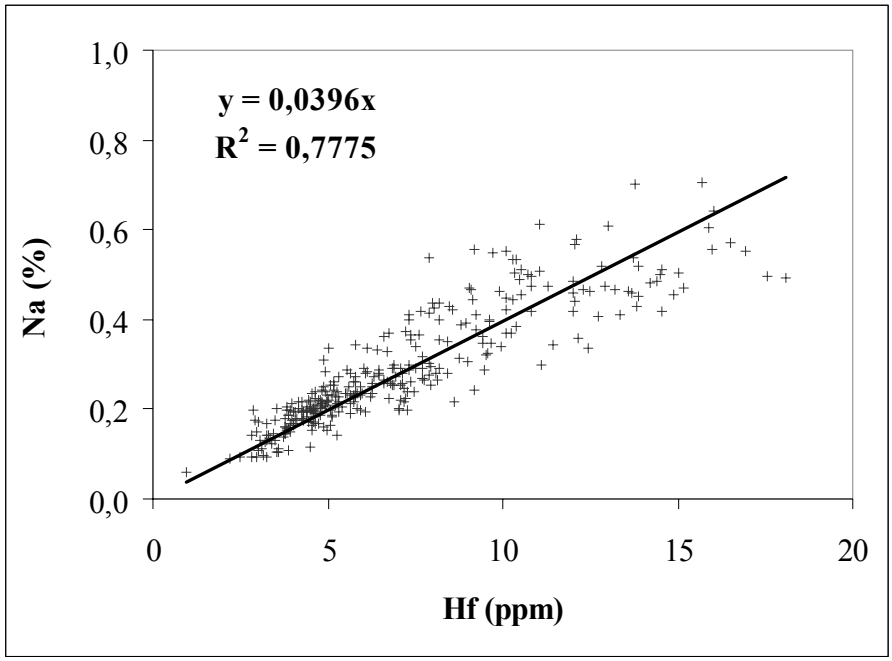


Figure 10 : Relation entre le hafnium et le sodium

La répartition spatiale de ces deux éléments (Figure 11) met en évidence trois zones géographiques distinctes. Les bassins versants présentant les teneurs en Hf et Na les plus élevées sont, ceux du Grand Morin, de l'Ourcq, de l'Orge, de l'Yerres et, dans une moindre mesure, celui de l'Oise. En aval de ces bassins, une décroissance progressive des teneurs en Hf et Na est observée sur une centaine de kilomètres. Au delà de cette distance, et également en amont de ces bassins versant, les concentrations en Hf et Na sont 3 fois moins importantes par rapport aux valeurs les plus élevées.

L'origine des ces enrichissements reste, à l'heure actuelle, encore énigmatique. Compte tenu du caractère rural des bassins versants concernés par l'enrichissement maximum, la contribution des activités urbaines et industrielles peut être exclue. Les anomalies observées seraient donc être associées soit à une source naturelle (probablement liée à la lithologie), soit à une source agricole.

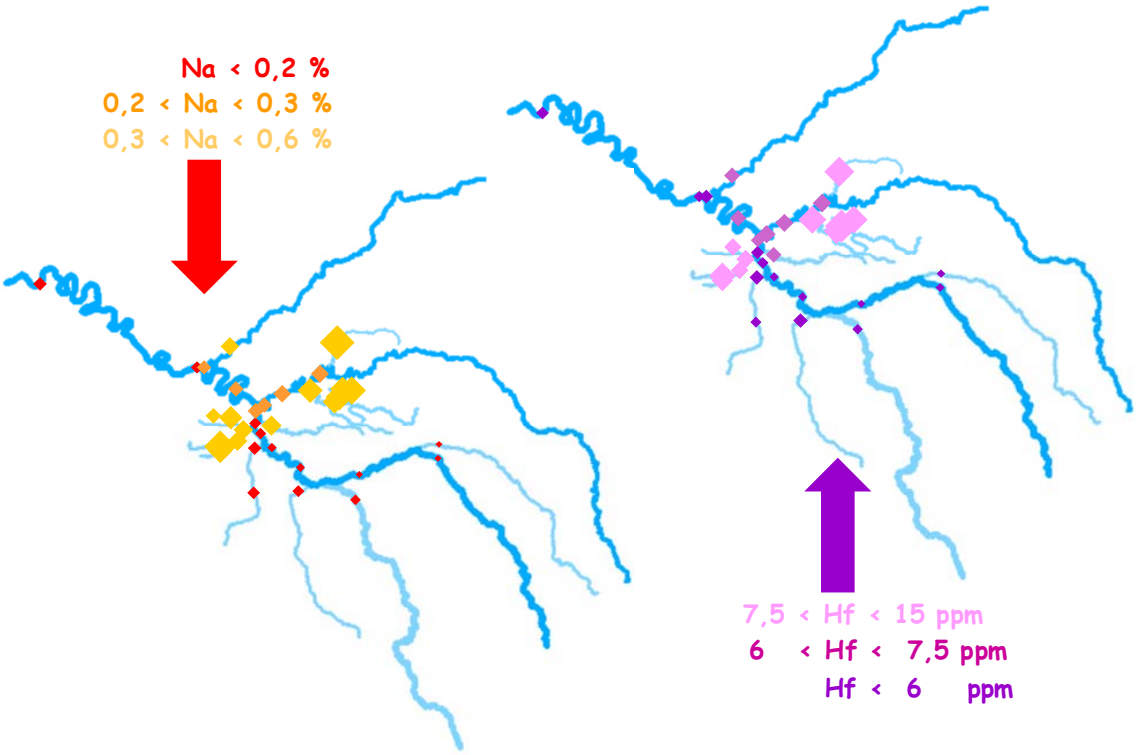


Figure 11 : Répartition spatiale des teneurs en hafnium et en sodium.

4.5. Variabilité spatiale des teneurs en Fe, Sc, Co et Rb

Comme le montre le Tableau 3 et la Figure 12, les éléments Fe, Sc Co et Rb sont fortement corrélés. Dans les MES séquaniennes, la proportion de particules fines riches en aluminosilicates est généralement bien décrite par les teneurs en aluminium (Meybeck, 1999). D'autre part, la Figure 13 montre une bonne corrélation ($r^2 = 0,82$) entre les teneurs en fer et en aluminium des MES. L'ensemble de ces constatations permet donc d'en déduire que les éléments Fe, Sc, Co et Rb décrivent bien la proportion de particules fines des MES.

Tableau 3 : Matrice de corrélation pour les éléments Sc, Fe, Co et Rb.

	Sc	**Fe**	**Co**	**Rb**
Sc	1			
Fe	**0,91**	1		
Co	**0,88**	**0,84**	1	
Rb	**0,89**	**0,74**	**0,72**	1

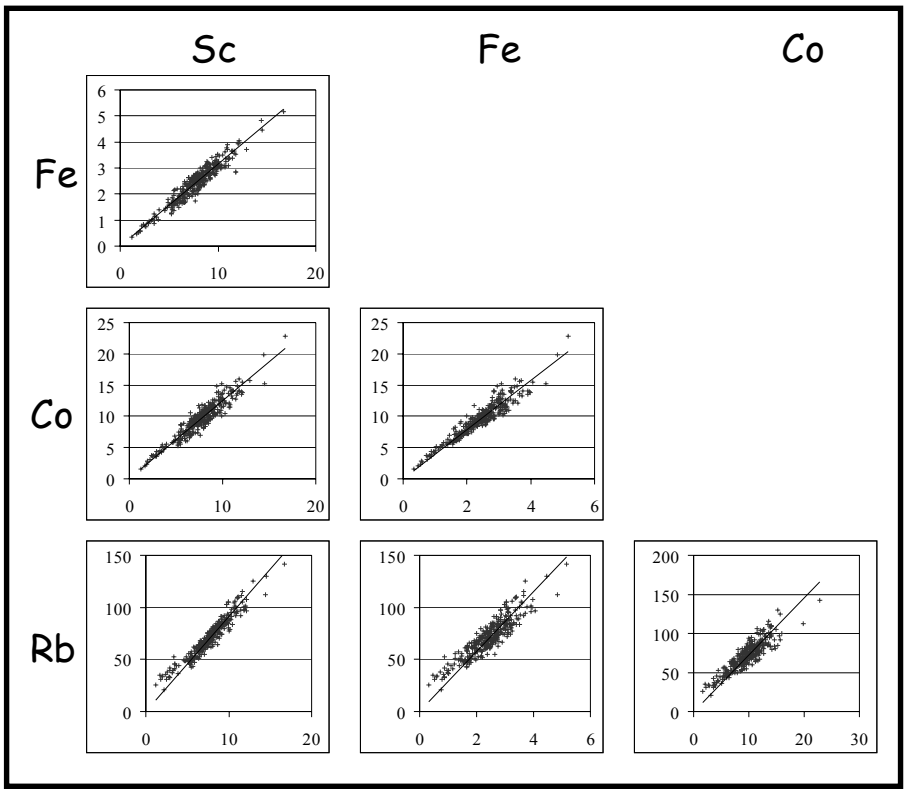


Figure 12 : Relation entre les éléments Sc, Fe, Co et Rb.

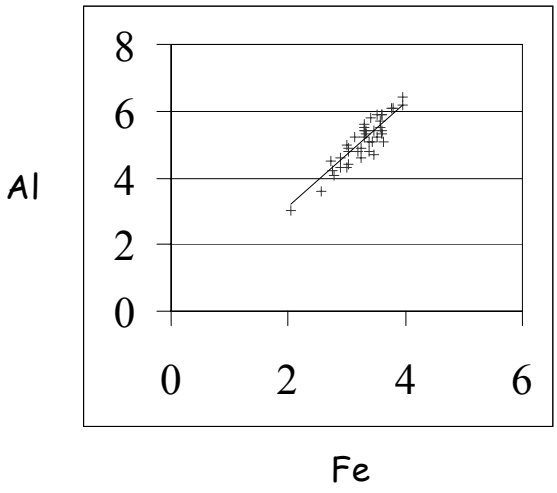


Figure 13 : Relation entre l'aluminium et le fer (Idlafkhi, 1998).

La proportion de particules fines dans les MES peut varier énormément en fonction notamment de la lithologie et des variations du débit. Cette variabilité peut avoir un effet de dilution considérable sur certains éléments et en particulier sur les métaux traces, contribuant ainsi à sous-estimer le degré de contamination des MES.

Afin de s'affranchir de cet effet de dilution, nous avons donc choisi de normaliser les éléments Cs, Zn, Cr et Sb au scandium qui est l'élément le mieux mesuré parmi les quatre éléments (Sc, Fe Co et Rb).

4.6. Variabilité spatiale des teneurs en Cs

L'observation des teneurs en césium en fonction des teneurs en scandium met en évidence deux groupes distincts d'échantillons. Le premier groupe réunit les bassins versants de l'Oise, de la

Marne, du Grand Morin, de l'Orge, de l'Yerres et de l'Aube, ainsi que le secteur amont de la Seine avant sa confluence avec l'Yonne. Ce groupe se caractérise par des rapports Cs/Sc faibles (proches de 0,6), stables dans l'espace (Figure 14) et dans le temps (Figure 15). Aucun de ces bassins ne reçoit un apport de l'Yonne. Le second groupe se caractérise par des rapports Cs/Sc fluctuant à la fois dans l'espace et dans le temps. Dans l'espace (Figure 14), le rapport Cs/Sc diminue progressivement d'amont en aval sur la Seine. Le rapport Cs/Sc le plus élevé (1,9) est enregistré sur l'Yonne tandis que la valeur minimale (0,9) est enregistrée à Poses, la station la plus aval du bassin de la Seine. Dans le temps (Figure 16), le rapport Cs/Sc varie globalement avec les changements de débits. Cette variation est de moins en moins marquée d'amont en aval.

Le rapport Cs/Sc donne donc une signature claire de la singularité du bassin versant de l'Yonne. Il marque les apports associés à l'érosion des roches cristallines du Morvan qui sont enrichies en Cs (Ménager, 1983).

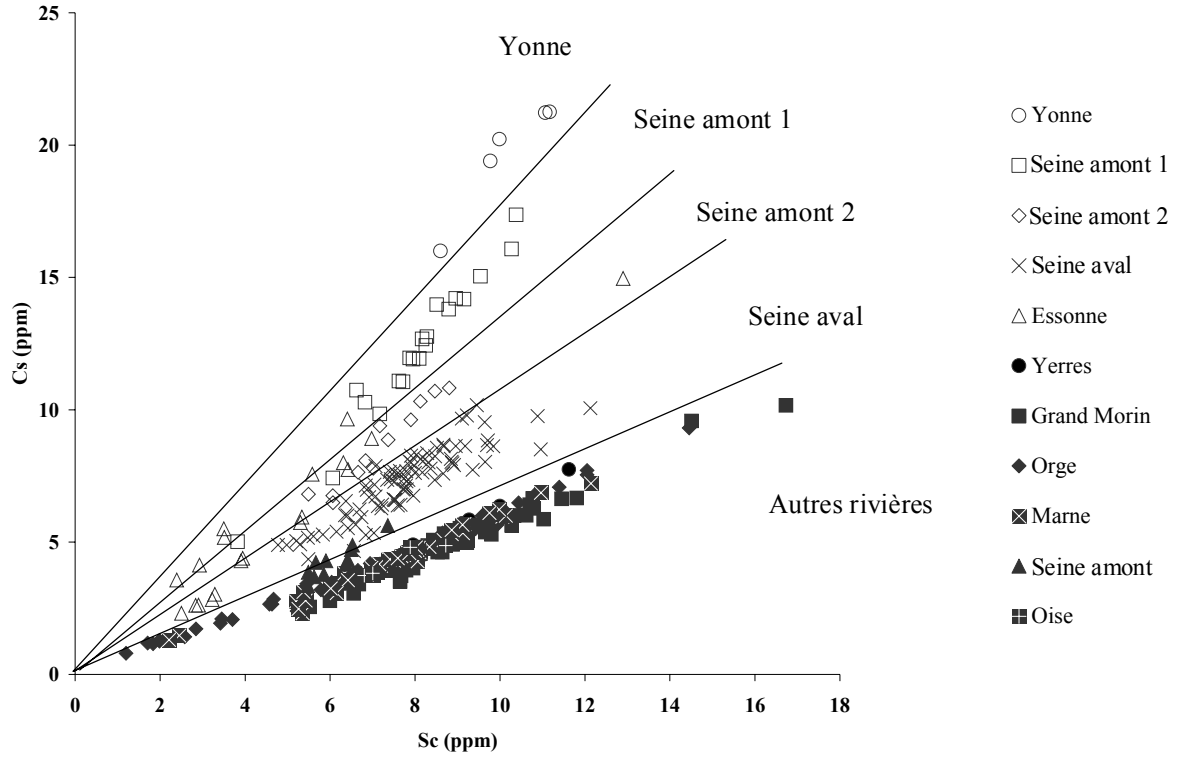


Figure 14 : Relation entre le césium et le scandium.

Ce rapport Cs/Sc a été mis à profit pour évaluer la proportion de particules fines provenant de chaque affluent de la Seine. Les résultats obtenus ont notamment montré que :

- la contribution des petits bassins versants était peu importante: Orge (18 %), Yerres (18 %) et Essonne (11 %),
- les apports de la Seine et de la Marne à Paris sont équivalents, soit : 57 % et 43 % respectivement,
- la contribution de l'Yonne (62 %) est beaucoup plus importante que celle de la Seine (38 %) à Bois-le-Roi (les 10 % restant étant attribuables au Loing),
- la proportion de particules fines, à Poses, provenant de l'Yonne est d'environ 16 %.

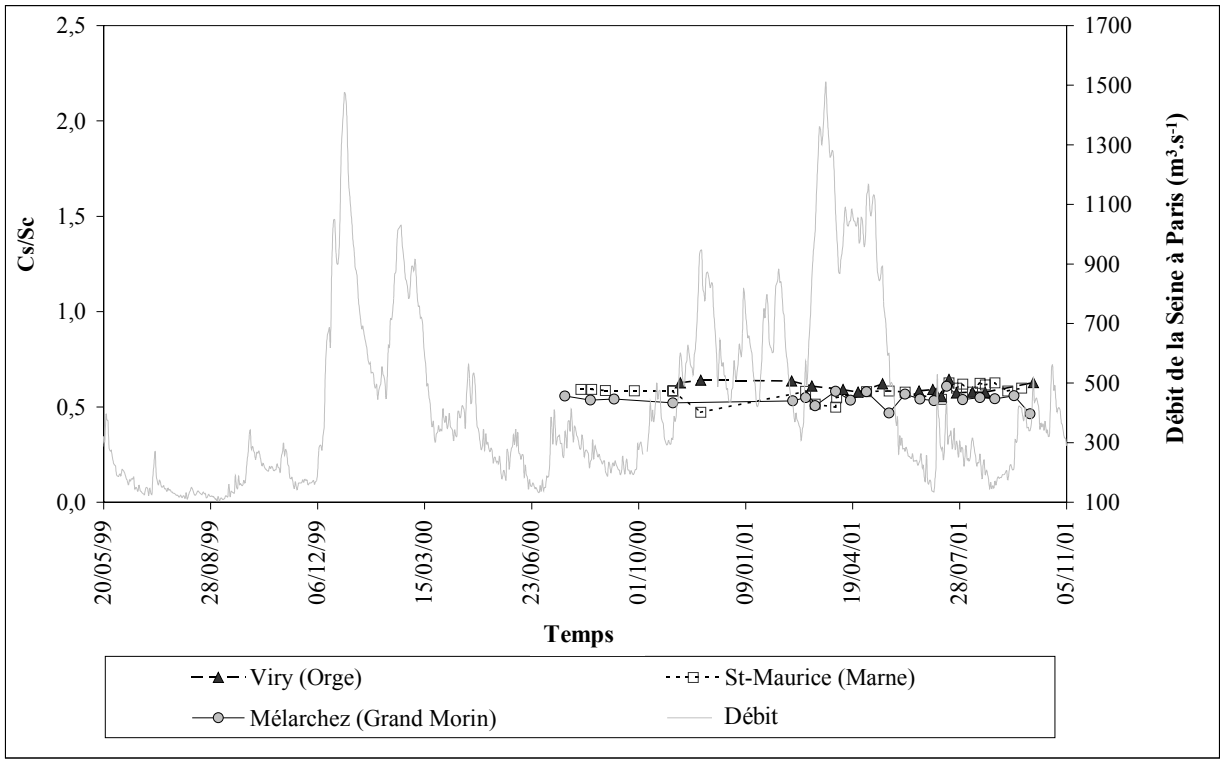


Figure 15 : Evolution du rapport Cs/Sc au cours du temps dans les bassins versants non influencés par l'Yonne. Exemple de la Marne, du Grand Morin et de l'Orge.

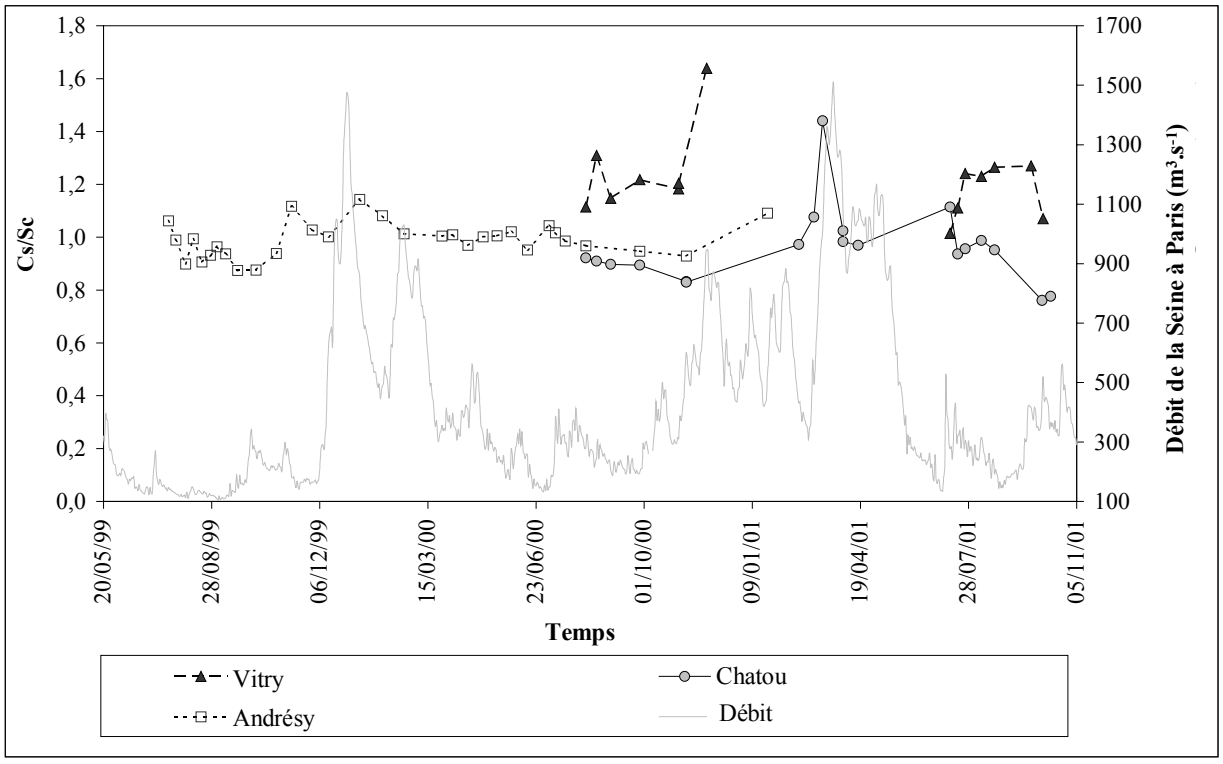


Figure 16 : Evolution du rapport Cs/Sc au cours du temps dans les bassins versants influencés par l'Yonne. Exemple de la Seine à Vitry, Andrésy et Chatou.

4.7. Variabilité spatiale des teneurs en Cr, Zn et Sb

Le chrome, le zinc et l'antimoine font partie des matières toxiques et micropolluantes qui ont la particularité, en raison de leur toxicité, de leur persistance et/ou de leur bio-accumulation, de présenter des risques toxiques, même lorsqu'ils sont présents en relativement faibles quantités. Ces éléments se trouvent naturellement présents dans les roches drainées par les eaux de surface et les nappes souterraines. Parallèlement, l'utilisation de ces composés pour de nombreuses activités anthropiques contribue à une dissémination importante de ces éléments dans l'environnement, accélérant ainsi leur cycle naturel.

Le chrome, le zinc et l'antimoine, comme la plupart des Eléments Métalliques en Traces (EMT), sont en général fortement liés aux particules les plus fines. Lorsque les MES sont riches en particules grossières quartzeuses ou carbonatées, celles-ci diluent les teneurs en EMT. Afin de corriger les données de cet effet de dilution, les concentrations ont donc été normalisées au scandium. En outre, afin de mettre en évidence le degré de contamination des stations examinées, les concentrations en Cr, Zn et Sb ainsi normalisées ont été comparées à celles de la station la moins contaminée : Saron-sur-Aube.

L'observation des valeurs ainsi obtenues, par bassin versant et en fonction de l'éloignement par rapport à Poses, met en évidence des zones de contamination plus ou moins étendues suivant l'élément observé (Figure 17). Tous les bassins versants ou sous-bassins versants concernés par ces contaminations sont situés dans des secteurs fortement anthropisés.

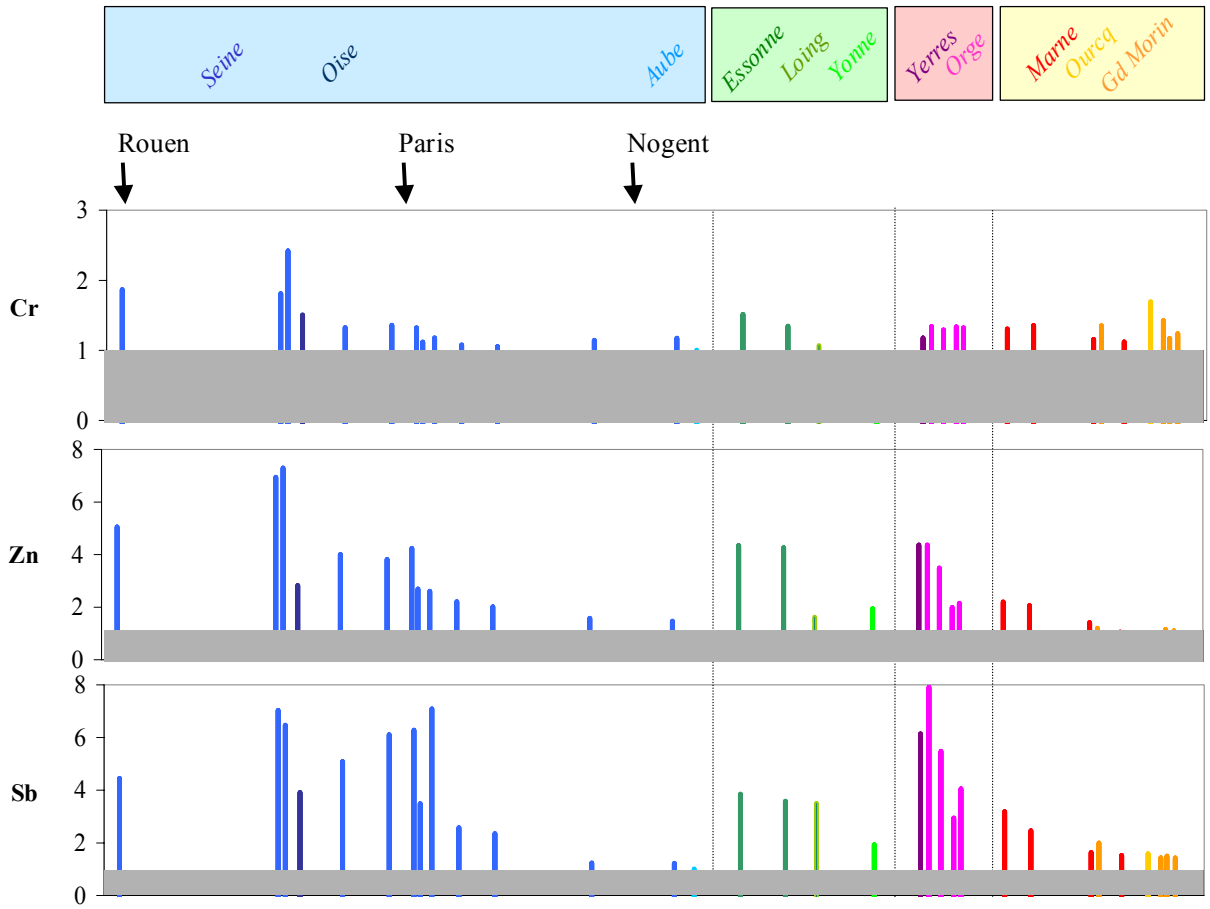


Figure 17 : Distribution spatiale des contaminations en chrome, zinc et antimoine sur le bassin de la Seine

Pour ce qui concerne, le chrome, seul le secteur en aval de la station d'épuration d'Achères (entre Andrésy et Poses) apparaît nettement contaminé. Les concentrations en Cr enregistrées dans les

MES fines dans ce secteur sont 2,5 fois plus importantes que dans la station de référence Saron-sur-Aube.

Pour ce qui concerne le zinc et l'antimoine, les contaminations enregistrées sont plus importantes que celles enregistrées pour le Cr et touchent plusieurs bassins versants et sous- bassins versants :

- la Seine à l'aval de la station d'épuration d'Achères;
- l'Essonne ;
- la Seine à Paris et à l'amont immédiat de Paris ;
- l'Yerres et l'Orge

L'importance des contaminations en Zn et Sb est équivalente pour :

- la Seine à l'aval de la station d'épuration d'Achères, où les concentrations en Zn et Sb sont sept fois plus élevées que celles enregistrées à Saron-sur-Aube;
- l'Essonne, où la contamination en Zn et Sb équivaut à quatre fois le bruit de fond enregistré à Saron-sur-Aube;

En revanche, des contaminations plus importantes en Sb qu'en Zn apparaissent pour les stations situés :

- sur la Seine à Paris et à l'amont immédiat de Paris ;
- sur l'Yerres et l'Orge

Par rapport au site de référence, les contaminations en Sb sont 7 fois plus élevées dans ces deux secteurs, tandis que les contaminations en Zn sont seulement 4 fois plus élevées.

Ces résultats montrent que les sources de contamination pour ces trois éléments sont toutes d'origines anthropiques. Par ailleurs, compte tenu des contaminations enregistrées, il apparaît que le zinc et l'antimoine sont des éléments plus sensibles aux impacts anthropiques que le chrome. Enfin, les disparités précédemment soulignées montrent que ces éléments ne sont certainement pas disséminés dans l'environnement par le même type d'activité anthropique.

4.7.1 Impact du ruissellement sur les teneurs en zinc des MES

Les précédentes études menées par les équipes du PIREN-Seine ont pu montrer que, sur l'ensemble des différents types d'eaux de ruissellement en milieu urbain, le zinc est l'élément métallique majeur (Garnaud, 1999). Par ailleurs, de part ses propriétés, le ^{7}Be représente un traceur potentiel des apports par ruissellement. En effet, l'on sait que le ^{7}Be est un élément radioactif naturel produit dans l'atmosphère et entraîné par les pluies vers la surface terrestre et que l'importance des apports en ^{7}Be à la surface du sol est fonction de l'intensité et de la fréquence des pluies. Nous nous sommes donc intéressés à l'évolution temporelle des teneurs en Zn en fonction des teneurs en ^{7}Be dans la fraction fine des MES. Cette comparaison s'est faite sur les sites d'Andrésy et Poses sur la Seine pour lesquels la chronique était suffisamment longue pour couvrir des conditions climatiques variées.

L'analyse des relations entre les rapports Zn/Sc et ^{7}Be/Sc met en évidence des phénomènes très différents, à la fois dans le temps et dans l'espace.

Variabilité temporelle de l'impact du ruissellement sur les teneurs en zinc des MES

Sur le site d'Andrésy (Figure 18), on observe de fortes corrélations entre les rapports Zn/Sc et ^{7}Be/Sc durant les périodes d'étiage. On remarquera par ailleurs que les pentes des droites de corrélation sont plus ou moins importantes suivant l'année hydrologique considérée. En revanche, aucune corrélation n'est visible lors des périodes de crue. On observe cependant, pour l'année hydrologique 1999-2000[1] uniquement, d'abord une augmentation du rapport Zn/Sc, en début de crue, puis une diminution assez rapide au cours du temps.

1 Une année hydrologique débute le premier septembre et s'achève le 31 août de l'année suivante.

Ces observations illustrent deux phénomènes distincts. Le premier caractérise les périodes d'étiage et indique que la contamination en Zn enregistrée dans les MES provient essentiellement du ruissellement urbain. Le second, pour les périodes de crue, indique qu'en début de crue la contamination est liée à la remise en suspension de MES contaminées stockées durant l'étiage. La diminution de cette contamination qui fait suite, correspond à une dilution progressive des teneurs en zinc par des MES non contaminées.

Par ailleurs, les écarts observées entre les différentes années hydrologiques considérées montrent que l'importance de ces deux phénomènes dépend énormément des conditions climatiques examinées et peut donc varier significativement d'une année à l'autre. Pour notre suivi, nous avons dû considérer deux années hydrologiques présentant des caractéristiques très différentes. En effet, l'été 1999 se caractérise par des précipitations peu abondantes tandis que l'été 2000 est marqué par des précipitations fréquentes et exceptionnelles. Il en résulte que :

- l'importance de la contamination enregistrée au cours de l'étiage 2000 est moindre (la pente de la droite de corrélation est plus faible),
- aucune contamination n'est détectée lors de la montée de la crue 2000, le stockage de particules contaminées au cours de cet étiage n'ayant pu s'opérer.

Les deux phénomènes, particulièrement bien mis en évidence lors de l'année 1999, sont donc principalement liés aux caractéristiques climatiques de la période d'étiage. Plus la période d'étiage est longue et marquée par de faibles précipitations, plus la contamination des MES lors de l'étiage et en début de crue est importante et plus le stock de particules contaminées est considérable.

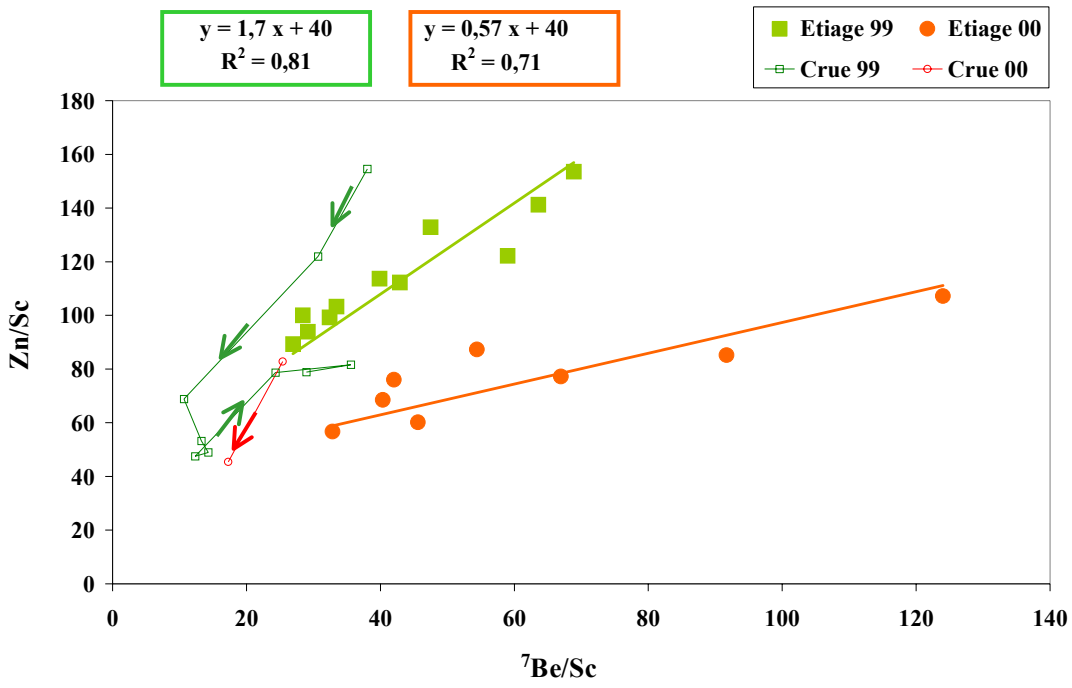


Figure 18 : Relation entre les rapports Zn/Sc et 7Be/Sc sur la Seine à Andrésy.

Variabilité spatiale de l'impact du ruissellement sur les teneurs en zinc des MES

Les phénomènes enregistrés sur la Seine à Andrésy ne sont pas identifiés à Poses (Figure 19). Sur ce site, les rapports Zn/Sc sont relativement stables dans le temps et ne dépendent donc pas de l'importance du ruissellement. En effet, aucune corrélation n'apparaît entre les rapports Zn/Sc et ^{7}Be/Sc. D'autre part, l'on remarquera que les valeurs des rapports Zn/Sc sont comparables à celles enregistrées en milieu de crue à Andrésy. Ceci indique donc que la contamination des MES à Poses est essentiellement liée à la remise en suspension de MES contaminées à Andrésy.

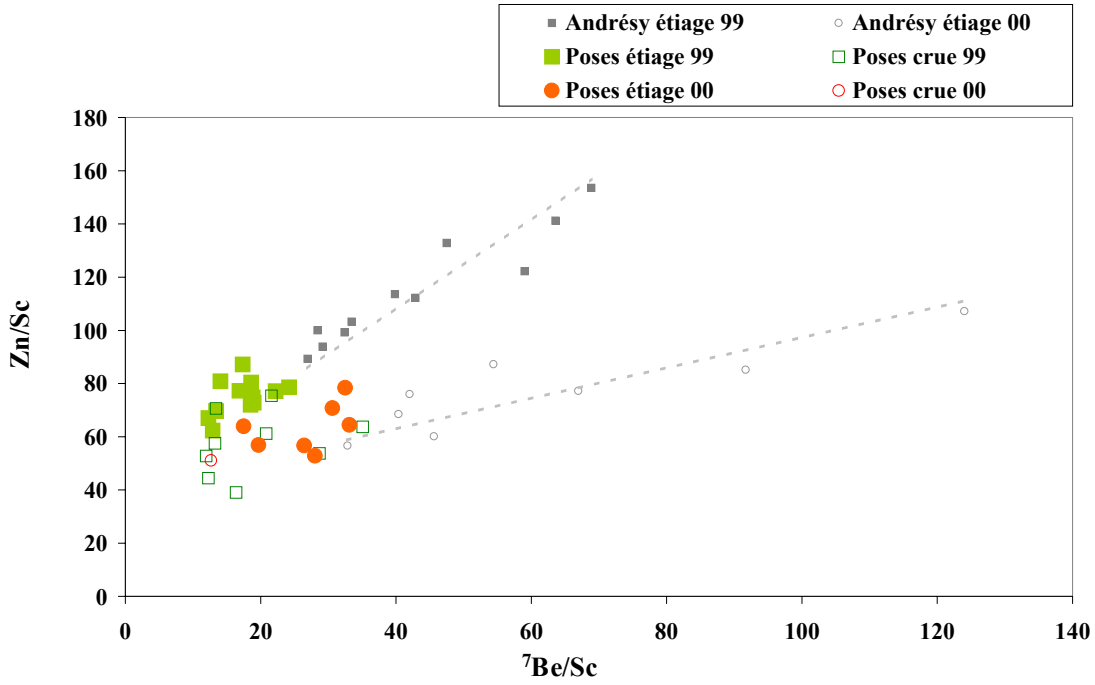


Figure 19 : Relation entre les rapports Zn/Sc et 7Be/Sc sur la Seine à Poses. Comparaison avec le site d'Andrésy.

Notons, par ailleurs, qu'aucun impact des ruissellements sur les teneurs en chrome et en antimoine n'a pu être détecté.

5. Conclusions et perspectives

L'objectif initial de cette étude était de discriminer les différentes sources naturelles et anthropiques des MES existant sur le bassin versant de la Seine. La méthodologie développée combine :

- un dispositif d'échantillonnage couvrant l'ensemble du bassin et prenant donc en compte la multiplicité des activités anthropiques,
- un suivi régulier (bimensuel) sur la période hydrologique 1998-2001,
- l'identification, pour chaque échantillon, d'une trentaine d'éléments ne se limitant pas aux seuls contaminants faisant l'objet de normes ou étant connus pour leurs effets nocifs sur l'homme et l'environnement,
- un traitement statistique intégré des données collectées.

En tout premier lieu, la base de données ainsi créée a permis la mise en évidence de l'incidence des pressions anthropiques sur des éléments jusqu'alors non pris en compte. Le traitement statistique de l'information recueillie a ensuite permis de dégager des "signatures multiélémentaires" caractéristiques de composantes naturelles du bassin versant ou d'activités anthropiques particulières. Les premières témoignent essentiellement des différences de lithologie existant sur le bassin (Ca, Cs). Parmi les secondes, certaines marquent des zones de contamination étendues (Zn, Sb) tandis que d'autres identifient une pollution plus localisée (Th, Cr). En outre, la combinaison de certains éléments (Cs/Sc, Zn/^{7}Be) a permis de préciser certains mécanismes de transfert des MES. D'une part, nous avons quantifié, à l'aide du rapport Cs/Sc, la proportion de particules issues de chaque bassin versant. D'autre part, l'impact du ruissellement urbain sur les teneurs en zinc des MES a pu être précisé.

Les études menées ici ont donc bien révélé l'intérêt des signatures multiélémentaires. L'avantage majeur d'une telle approche est de fournir des clés de compréhension des processus de transfert des MES. En revanche, l'origine de certains éléments n'a toujours pas pu être éclaircie. Le principal obstacle à cette discrimination réside dans la présence, pour ces éléments, d'un bruit de fond

pédogéochimique important, et qui plus est, variable dans l'espace, masquant les éventuelles contributions anthropiques.

Les perspectives de ce travail peuvent alors se résumer en deux propositions coordonnées. La première vise à déterminer les bruits de fond pédogéochimiques sur les différentes composantes du bassin. La seconde utilise les traceurs précédemment validés pour mieux comprendre : d'une part, les processus de transfert des MES, et d'autre part, discriminer alors avec plus d'efficacité les apports anthropiques à la fois dans l'espace et dans le temps. Par ailleurs, l'analyse de dépôts stratifiés apporterait une dimension historique à ce type d'étude.

6. Bibliographie

Garnaud S. (1999). Transfert et évolution géochimique de la pollution métallique en basin versant urbain. . *Thèse de l'ENPC*, 396 p.

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

Martin C.E. et McCulloch M. (1999). Nd-Sr isotopic and trace element geochemistry of river sediments and soils in a fertilized catchment, New South Wales, Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**(2):287-305.

McLennan S.M. (1989). Rare earth elements in sedimentary rocks; influence of the provenance and sedimentary process. *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Element*, **21**:169-200.

Ménager M.T. (1983). Expressions plutoniques et volcaniques du magmatisme acide du Bazois (ouest Morvan) : Pétrographie, Géochimie, Etude des altérations et des fluides - Comparaison entre les formations à l'affleurement et sous couverture. *Thèse de l'Université Paris VI*, 262 p.

Meybeck M., Horowitz A. et Ragu A. (1999). Contamination générale de la Seine en métaux lourds. *Rapport PIREN*, **5**:4-21.